



Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: Förderkennzeichen:

Technische Universität München 03KB074B

Vorhabensbezeichnung:

FLUHKE – Trockene Niedertemperatur-Flugstromvergasung mit Bio-Kohlen aus der hydrothermalen Karbonisierung zur dezentralen Energiebereitstellung von Strom und Wärme mit einem Motor-BHKW

Laufzeit des Vorhabens:

01.10.2012 - 31.03.2016

"Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages"

"Die Verantwortung für den Inhalt liegt beim Autor."



Projektleitung: Sebastian Fendt

Lehrstuhl für Energiesysteme Technische Universität München

Tel.: 089 289 16207

Email: sebastian.fendt@tum.de

Autoren: Briesemeister, Ludwig

Fendt, Sebastian Gaderer, Matthias Spliethoff, Hartmut





Inhaltsverzeichnis

•	Aurgabenstellung des Projekts	4
2	Voraussetzungen für das Vorhaben	5
3	Planung und Ablauf	6
4	Stand der Wissenschaft und Technik	7
	Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für das Vorhaben benutzt wurden	7
	Fachliteraturquellen und genutzte Informations- und Dokumentationsdienste	8
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
6	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	10
	AP2: Grundlagenuntersuchungen, Simulation und Kreislaufrechnungen	10
	AP2.1 Grundlagenuntersuchungen zur Brennstoffcharakterisierung	10
	AP2.2 Modellbildung und Simulation der autothermen Flugstromvergasung	21
	AP2.3 Kreislaufrechnungen	32
	AP3: Validierung der Grundlagen an einer Flugstrom-Technikumsanlage	47
	AP3.1 Beschreibung der Versuchsanlage	47
	AP3.2 Versuchsmethodik und durchgeführte Versuche	51
	AP3.3 Ergebnisse zur autothermen Flugstromvergasung mit Luft	52
	AP3.4 Vergleich der Messdaten mit den verwendeten Vergasungsmodellen	61
	AP5: Ökologische und ökonomische Systembewertung	65
7	Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	68
	Erfolgt:	68
	Geplant:	68
8	Literatur	69
9	Anhang	72
	Anhang 1: Weitere untersuchte HTC-Prozessschaltungen.	73
	Anhang 2: Axiales Geschwindigkeitsprofil im Flammenbereich bei verschiedenen	
	Brennergeometrien aus CFD-Simulation	74
	Anhang 3: Relevante Anforderungen an das Abwasser nach AbwV Anhang 22 [41]	75
	Anhang 4: Relevante Richtwerte für Einleitungen nicht häuslichen Abwassers in öffentliche	
	Abwasseranlagen gemäß [42]	76





Anhang 5: Normierte Grenzwerte für ein erwartetes Synthesegas bei gasmotorisch	her Nutzung
(Hu=1,4kWh/m³, λ = 1,8)	77
Anhang 6: Entwickeltes Matlab Datenerfassungs- und Anzeigetool (GUI)	78
Anhang 7: Berücksichtigte Teerklassifikation nach [6,7]	79





1 Aufgabenstellung des Projekts

Das Forschungsvorhabens die übergeordnete Ziel des ist Entwicklung einer Flugstromvergasungstechnologie für die dezentrale Nutzung von HTC-Kohlen zur Strom- und Wärmegewinnung. Dabei soll eine übergreifende Untersuchung der gesamten Technologiekette von der HTC-Kohleerzeugung über die Flugstromvergasung bis hin zur motorischen Nutzung erfolgen. Hierzu steht die SunCoal Pilotanlage zur Erzeugung von Brennstoffproben zur Verfügung. Am Lehrstuhl für Energiesysteme (LES) stehen Simulationsmodelle und Versuchsanlagen zur Untersuchung der Vergasung zur Verfügung. Die Projektergebnisse sollen neben dem Nachweis der Machbarkeit der untersuchten Technologie die Grundlagen schaffen, um ein Upscaling als Demonstrationsanlage im industriellen Maßstab zu ermöglichen.

Die am Lehrstuhl für Energiesysteme durchgeführten Forschungstätigkeiten zielen im Einzelnen auf die folgenden Punkte ab:

- Experimentelle Grundlagenuntersuchung der Vergasung im Flugstrom. Dabei sollen Daten zur Reaktionskinetik und dem Partikelverhalten gewonnen werden, außerdem soll die Teerentstehung untersucht und mögliche Vermeidungsstrategien entwickelt werden.
- Entwicklung und Anwendung von Simulationsmodellen der Flugstromvergasung. Es sollen basierend auf den Grundlagenuntersuchungen Modellparameter abgeleitet werden und die Vorgänge während der Vergasung simuliert werden. Dadurch können die Haupteinflussfaktoren identifiziert und Optimierungen durchgeführt werden.
- Gesamtprozessbetrachtungen zu ökologischen und ökonomischen Fragestellungen im Zusammenhang mit der Technologiekette HTC-Flugstromvergasung-BHKW.
- Experimentelle Untersuchung der autothermen Flugstromvergasung im Technikumsmaßstab. An
 einer neu entwickelten 100kW-Versuchsanlage sollen unter realistischen, industrienahen
 Vergasungsbedingungen Versuche durchgeführt werden. Die Ergebnisse dienen dem Nachweis
 der Machbarkeit, sowie der Validierung der Grundlagen und Simulationsmodelle.
- Ziel der Vergasung ist es ein Produktgas mit geeigneten Eigenschaften zur Nutzung in einem Gasmotor-BHKW zu erzeugen. Die Anforderungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es sollen Aussagen bezüglich der notwendigen Gasreinigung getroffen werden.

Tabelle 1: Verwendungsspezifische Minimalanforderungen an Produktgase bezüglich der Gasreinheit [1–3]

	Gasmotor	Gasturbine	SOFC
Partikelgehalt	< 50 mg/m ³	< 30 mg/m ³	k.A.
Partikelgröße	< 3 µm	< 5 μm	k.A.
Teergehalt	< 100 mg/m ³	k.A.	< 100 mg/m ³
Alkaliengehalt	< 50 mg/m ³	<0.25 mg/m ³	k.A.
Ammoniakgehalt	< 55 mg/m ³	< 50 μL/L	< 0.1 mg/m ³
Schwefelgehalt	< 1150 mg/m ³	< 20 µL/L	< 200 ppm
Chlorgehalt	< 500 mg/m ³	k.A.	< 1 ppm





2 Voraussetzungen für das Vorhaben

Die Verfügbarkeit von aufbereiteter HTC-Kohle war eine Grundvoraussetzung für das Projekt. Dafür stand die Demonstrationsanlage von SunCoal zur Verfügung, um verschiedene Brennstoffproben für die experimentellen Versuche am LES bereitzustellen. Die in dem Forschungsvorhaben am LES genutzten Versuchsanlagen standen zum Teil bereits zu Projektbeginn zur Verfügung. Weitere Anlagen wurden zur Erfüllung der Projektziele entsprechend angeschafft. Zur Grundlagenuntersuchung der Brennstoffe, sowie der Flugstromvergasung konnten bestehende Versuchsanlagen aus vergangenen und noch laufenden Projekten verwendet werden. Zur detaillierten Untersuchung der Reaktionskinetik wurde im Rahmen des Projektes eine Thermowaage angeschafft. Für die durchgeführten Simulationen zu Systembetrachtung und CFD-Berechnungen standen am LES ausreichend Lizenzen zur Verfügung, die genutzt werden konnten.

Der in AP3 verwendete Flugstromvergaser war zu Projektbeginn bereits größtenteils im Rahmen eines anderen Projektes projektiert und konstruiert. Für die durchgeführten Versuche musste zusätzlich eine geeignete Brennertechnologie entwickelt, die Anlagensteuerung implementiert und die Dosiertechnik angepasst werden. Die dafür notwendigen elektrischen und mechanischen Arbeiten konnten im Wesentlichen mit dem am Lehrstuhl verfügbaren Personal und der Werkstattausstattung durchgeführt werden.

Die zur Durchführung von Vergasungsversuchen notwendige Infrastruktur des LES umfasst umfangreiche Schutzmaßnahmen (z.B. CO-Sensoren), um die Sicherheit der Personen während der Versuche zu gewährleisten. Die bestehende Haustechnik zur Nutzung technischer Gase, zur Bereitstellung von Druckluft und Kühlwasser wurde genutzt und teilweise erweitert.

Zur Analyse der Brennstoffe und sonstiger Partikelproben stand am Lehrstuhl eine umfangreiche Laboranalytik mit entsprechend ausgebildetem Personal zur Verfügung.

Vor Projektbeginn waren bereits umfangreiches Wissen über Vergasungsvorgänge und experimentelle Methoden, sowie entsprechende Simulationsmodelle am Lehrstuhl vorhanden. Dieses war für die Projektdurchführung unabdingbar.





3 Planung und Ablauf

Die ursprüngliche Planung und der erfolgte Ablauf sind nachfolgend gegenübergestellt. Darin ist die mit dem Fördergeber und den Projektpartnern abgestimmte kostenneutrale Laufzeitverlängerung des Projektes abgebildet.

		Übers	icht	Gesa	amtp	rojel	kt											
			1. Jahr			2. Jahr		3. Jahr			4. Jahr							
					20	13			20	14			20	15		_ :	2016	j
		KM	10	–	4	ဂ	12	_	4	၈	12	~	4	6	12	1	4	6
		MP					M2						МЗ	M3/ M5	M5			
LES	Grundlagenuntersuchungen, Simulation und Kreislaufrechnungen	AP2																
LES	Validierung der Grundlagen an einer Flugstrom-Technikumsanlage des LES	AP3																
LES	Ökologische und ökonomische Systembewertung	AP5																
		KM	Kal	ende	rmo	nat												
		MP	Mei	lenst	teinp	lanu	ıng											
		AP		eitsp														
		М	Mei	lenst	tein													
				Urs	prü	ngli	chei	r Ze	itpla	an								
		Erweiterter Zeitplan																
		M	Ursprünglicher und bereits erreichter Meilenstein															
		M	Angepasster Zeitpunkt für Meilenstein															





4 Stand der Wissenschaft und Technik

Die energetische Nutzung von Biomasse und Restoffen erfolgt aktuell größtenteils über den Pfad der Verbrennung oder der biologischen Umwandlung. Die Verbrennung zielt dabei meist auf eine reine Wärmenutzung zur Warmwasser- oder Prozessdampfgewinnung ab, wobei bevorzugt holzartige Einsatzstoffe verwendet werden. Die Stromerzeugung auf diesem Wege ist prinzipiell durch eine Dampfgewinnung und Verstromung mittels Dampfturbine möglich. Diese haben im für Biomassekraftwerke typischen kleinen Leistungsbereich jedoch sehr geringe Wirkungsgrade. Die biologische Umwandlung spielt aufgrund des förderpolitischen Hintergrunds speziell in Deutschland eine große Rolle. Dabei wird Biomasse über bakterielle Zersetzung zu einem methanhaltigen Gas umgewandelt, das meist mittels Gasmotor zur kombinierten Strom- und Wärmegewinnung genutzt wird. Als Einsatzstoffe kommen Biomassen auf Cellulose- und Hemicellulose-Basis in Frage, ligninhaltige Biomasse kann bakteriell hingegen kaum umgesetzt werden. Der Wirkungsgrad der Stromgewinnung dieses Verwertungspfades ist ebenfalls niedrig, da bei der Fermentation Wärme verloren geht und die Biomasse nicht vollständig umgewandelt wird.

Alternativ kann Biomasse mittels thermochemischer Vergasung zu einem heizwertreichen Produktgas umgewandelt werden, das anschließend flexibel weiter umgewandelt oder direkt im Gasmotor genutzt werden kann. Die hierfür entwickelten Vergasungskonzepte basieren auf der Festbett- oder Wirbelschichtvergasung. Mit beiden Verfahren kann inhomogene Biomasse genutzt werden, wobei verfahrenstechnisch hohe Feuchte- und Aschegehalte problematisch sind. Das technische Hauptproblem ist in beiden Fällen die Freisetzung von höheren Kohlenwasserstoffen (Teeren), die im Produktgas vorliegen. Diese können bei Abkühlung auskondensieren, Leitungen und Einbauten verstopfen, sowie zu Schäden an Apparaten führen. Bei ausgeführten Anlagen verursacht daher die notwendige Gasreinigung einen Großteil der Investitionskosten.

Bei Vergasung im Flugstrom werden hingegen prozesstechnisch so hohe Temperaturen erreicht, dass Teere gecrackt werden und ein annähernd teerfreies Gas entsteht. Die Technologie ist in der fossilen Kohlenutzung seit langem Stand der Technik, hat allerdings hohe Anforderungen an die Aufbereitung des Brennstoffs bezüglich der Feuchte, der Partikelgrößenverteilung, sowie dem Ascheschmelzverhalten. Rohbiomassen können hierfür nur eingeschränkt verwendet werden, da diese meist feucht sind und durch ihre faserige Struktur eine schlechte Mahlbarkeit aufweisen. Durch die Vorbehandlung mittels hydrothermaler Karbonisierung (HTC) können diese Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Das Verfahren hat seine Ursprünge bereits Anfang des 20. Jahrhunderts [4], wurde aber erst in den letzten Jahren verstärkt entwickelt und kommerzialisiert. Während des Prozesses wird Biomasse in Wasserlösung unter hohen Drücken zu einem braunkohleähnlichen Brennstoff umgewandelt, der gut mechanisch entwässerbar ist und eine gute Mahlbarkeit hat. Damit bietet sich die Vorbehandlung mittels HTC sehr gut für die Flugstromvergasung an.

Bisher wurde die Nutzung von HTC-Kohle zur Flugstromvergasung in der Literatur sehr wenig untersucht. Es stellen sich spezifische Fragestellungen bezüglich der Teerbeladung und sonstigen Verunreinigungen im Produktgas. Zudem kommt für eine dezentrale Anwendung eine Vergasung nur mit Luft als Vergasungsmedium in Frage, die meisten Flugstromvergaser arbeiten hingegen mit Sauerstoff bei hohen Drücken. Dabei verflüssigt sich die Asche und bildet eine Schutzisolierung im Reaktor aus. Bei Luftvergasung sind die Vergasungstemperaturen hingegen deutlich niedriger, die Asche soll fest ausgetragen werden. Zu den Auswirkungen der HTC-Bedingungen und Einsatzstoffe auf das Ascheverhalten und die Reaktivität des Brennstoffes, sowie die Flugstromvergasung mit Luft im Allgemeinen sind insgesamt noch viele Fragestellungen ungeklärt.

<u>Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für das Vorhaben benutzt</u> wurden

Es wurden keine gesondert zu nennenden Schutz- oder Patentrechte genutzt.





Fachliteraturquellen und genutzte Informations- und Dokumentationsdienste

Neben den im Bericht genannten Literaturquellen wurden unter anderem folgende Dienste genutzt:

- (Elektronische) Medienbibliothek der TU München
- Datenbank-Infosystem (DBIS)
- Google Scholar
- Science Direct





5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Projektstruktur als Verbundprojekt zwischen SunCoal und LES mit den inhaltlichen Abhängigkeiten der einzelnen Arbeitspakete erforderte eine enge Zusammenarbeit der beiden Partner. In regelmäßigen Abständen wurden daher Projekttreffen bei beiden Partnern abgehalten.

Darüber hinaus wurden Kontakte zu verschiedenen Komponentenlieferanten im Zusammenhang mit dem Aufbau des Flugstromvergasers geknüpft. In das Projekt war außerdem die Firma CARBOTECHNIK Energiesysteme GmbH eingebunden, die in die Planung der "full scale"-Anlage im AP4 involviert ist und über vertieftes Wissen zu Brenner- und Dosiertechnik verfügt.

Im Rahmen eines Auslandsaufenthalts fand ein wissenschaftlicher Austausch mit dem SP Technical Research Institute of Sweden (früher ETC) statt.





6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

AP2: Grundlagenuntersuchungen, Simulation und Kreislaufrechnungen

Das AP2 beinhaltet zunächst in AP2.1 grundlegende experimentelle Untersuchungen zu Vergasungseigenschaften von HTC-Kohlen und weiterer Brennstoffe. Anschließend werden in AP2.2 vorhandene Vergasung-Simulationsmodelle beschrieben und diese mit den gewonnenen Modellparametern aus AP2.1 angepasst. In einer übergeordneten Betrachtung wird in AP2.3 die gesamte Technologiekette von der HTC-Kohleerzeugung über die Vergasung bis hin zur Verstromung im BHKW näher betrachtet.

AP2.1 Grundlagenuntersuchungen zur Brennstoffcharakterisierung

In AP2.1 werden spezifisch die Vergasungseigenschaften von HTC-Kohlen untersucht und diese mit unbehandelter Biomasse, sowie einem gut untersuchten fossilen Brennstoff (Rheinische Braunkohle) als Referenz verglichen. Ziel ist es den Einfluss der Brennstoffe und der Betriebsparameter der Vergasung zu identifizieren und den Prozess dahingehend zu optimieren, dass eine ausreichende Gasqualität bei gleichzeitig hoher energetischer Brennstoffausnutzung erreicht wird.

Laborcharakterisierung der verwendeten Brennstoffe

Eine Übersicht aller im Projekt verwendeten Brennstoffe und deren jeweilige Brennstoffzusammensetzung sind in Tabelle 2 dargestellt. Insgesamt wurden 6 verschiedene Brennstoffe untersucht:

- **SCI_ETC**: HTC-Kohle der Suncoal Industries GmbH, basierend auf einem Biomassemix für die Kompostierung
- RB_BKS: Rheinische Braunkohle, als Referenzbrennstoff
- SCI BUC: HTC-Kohle der Suncoal Industries GmbH, basierend auf Buchenhackschnitzeln
- ING_SA: HTC-Kohle der spanischen Ingelia, basierend auf organischen Siedlungsabfällen
- SCI GS: HTC-Kohle der Suncoal Industries GmbH, basierend auf Grünschnittmaterial
- Maisspindel: Getrocknete und gemahlene Maisspindel, stellvertretend als Beispiel einer unbehandelten Biomasse

Tabelle 2: Übersicht über die elementare Zusammensetzung der im Projekt verwendeten Brennstoffe (analysefeuchte Basis)

		SCI_ETC	RB_BKS	SCI_BUC	ING_SA	SCI_GS	Maisspindel
H ₂ O	Ma%	11,32	13,32	8,51	11,13	2,29	8,51
Flüchtige	Ma%	55,11	46,19	56,03	45,10	59,71	73,53
Asche	Ma%	3,66	3,92	5,40	36,46	3,99	1,25
C-Fix	Ma%	29,91	36,56	30,07	7,31	34,01	16,71
С	Ma%	59,96	60,30	55,62	35,28	60,74	44,73
Н	Ma%	3,67	3,79	4,25	2,74	5,28	5,52
N	Ma%	0,68	0,67	0,35	1,85	0,70	0,27
S	Ma%	0,57	0,52	0,31	1,48	0,38	0,14
0	Ma%	20,15	17,48	25,56	11,06	26,61	39,57
Hu	kJ/kg	23070,78	23206,24	21474,02	14074,00	23970,82	17544,75





Vergleicht man die HTC-Brennstoffe mit fossiler Braunkohle, liegen sowohl die elementare Zusammensetzung, als auch die erreichten Heizwerte eng beieinander. Eine Ausnahme stellt der Brennstoff ING_SA dar, bei dem sich der sehr hohe Aschegehalt negativ auf den Heizwert auswirkt. Im Vergleich zu den HTC-Kohlen, hat Maisspindel einen sehr hohen Anteil Flüchtiger, was sich für die Vergasung positiv auswirkt, da diese im Vergleich zum festen Kohlenstoff sofort in die Gasphase übergehen und zu einem hohen Brennstoffumsatz führen. Gleichzeitig sinkt dadurch der Heizwert jedoch ab, was zu höheren Transportkosten führt und die erreichbare Energiedichte auch während der Vergasung absenkt.

In Abbildung 1 ist die Charakterisierung der Brennstoffe hinsichtlich der Ascheschmelztemperatur (links), sowie der Partikelgrößenverteilung (rechts) dargestellt. Die Ascheschmelztemperatur spielt für die Vergasung eine wichtige Rolle, da bei einem Betrieb oberhalb der Ascheschmelztemperatur eine Verschlackung des Vergasers eintreten kann. Mit Sauerstoff betriebene Vergaser erreichen sehr hohe Temperaturen, bei denen bewusst ein Betrieb deutlich oberhalb der Ascheschmelztemperatur gewählt wird. Diese Asche wird flüssig und in diesem Zustand abgezogen.

Ein luftgeblasener Vergaser kann hingegen aufgrund der niedrigen Prozesstemperaturen nur bedingt schlackend betrieben werden. Der Betrieb sollte daher möglichst ohne Erweichung der Asche gewählt werden, um Anbackungen im Reaktor zu verhindern. Die betrachteten Brennstoffe zeigen dabei ein breites Spektrum hinsichtlich der unterschiedlich Kenngrößen. Die Fließtemperatur liegt für alle Brennstoffe oberhalb von 1.200°C, während die Erweichungs-, Halbkugel-, und Schrumpftemperatur besonders bei Maisspindel sehr niedrig liegen. Hierdurch erwartete Probleme im Betrieb werden durch den sehr geringen Ascheanteil von nur 1,25 ma.-% jedoch ausgeglichen. Insgesamt wird aus der Analyse der Ascheschmelztemperaturen geschlossen, dass bei Vergasungstemperaturen von unter 1.200°C keine Probleme hinsichtlich Verschlackung zu erwarten sind.

Die Partikelgrößenverteilung spielt für die Vergasung in verschiedenster Hinsicht eine wichtige Rolle. Zum einen müssen für das Brennstoffzufuhrsystem geeignete Förderungseigenschaften der Brennstoffe erreicht werden. Die im Projekt verwendeten Dosiersysteme arbeiten entweder nach dem Schwingrinnenprinzip oder mittels Fluidisierung und pneumatischem Transport. Hierfür muss eine Fluidisierbarkeit des Brennstoffs gegeben sein. Auf der anderen Seite werden große Partikel im Flugstrom schlechter umgesetzt, da für die Reaktion nur eine sehr kurze Zeit zur Verfügung steht und die Reaktion bei großen Partikeln von außen nach innen erfolgt.

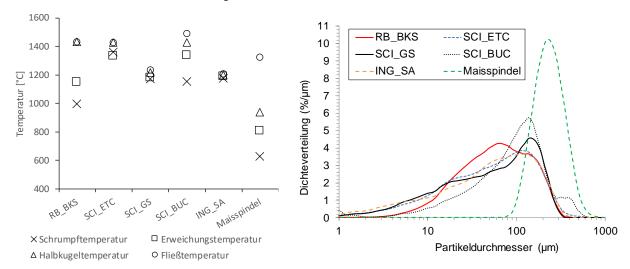


Abbildung 1: Ascheerweichungstemperaturen (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) der getesteten Brennstoffe

Die getesteten Brennstoffe zeigen alle in etwa eine vergleichbare Partikelverteilung wie die von RB_BKS. Damit konnte ein Ziel des Projekts, die zuverlässige und reproduzierbare Aufbereitung der HTC-Kohle, erfüllt werden. Lediglich die Maisspindel weist deutlich größere Partikel auf, was zu negativen Effekten auf den Brennstoffumsatz führen kann.





Die Zusammensetzung der Brennstoffasche spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, da die einzelnen Bestandteile einen katalytischen Effekt auf die Vergasungsreaktionen haben können. Außerdem verflüchtigen sich manche Aschebestandteile bei hohen Temperaturen und können zu Ablagerungen und Problemen bei der Gasreinigung führen, worauf in AP2.3 näher eingegangen wird. Des Weiteren können Brennstoffaschen Schadstoffe, aber auch Wertstoffe beinhalten, die speziell entsorgt werden müssen, bzw. rückgewonnen werden können. In Abbildung 2 sind die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmten Aschebestandteile aller Brennstoffe dargestellt. Für RB_BKS, SCI_ETC und Maisspindel kann laut [5] daher ein hoher katalytischer Effekt der Asche erwartet werden. Gleichzeitig sind die Aschebestandteile (insbesondere Na₂O, SO₃ und K₂O) im Vergleich zu den anderen Brennstoffen vergleichsweise flüchtig.

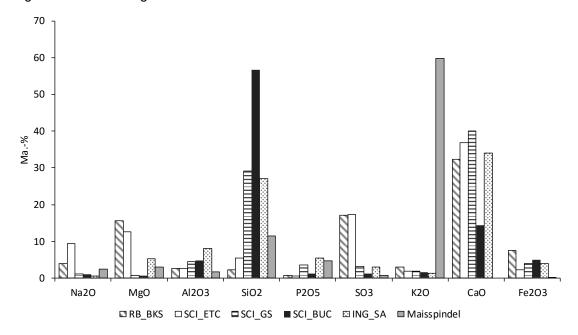


Abbildung 2: Analyse der Aschebestandteile der getesteten Brennstoffe

Verwendete Versuchsanlagen

BabiTER

Für die Grundlagenuntersuchungen der Flugstromvergasung wurde der bei atmosphärischem Druck betriebene, elektrisch beheizte Flugstromreaktor BabiTER (Baby High Temperature Entrained Flow Reactor) verwendet. Der Reaktor ermöglicht es bei möglichst kontrollierten Reaktionsbedingungen Vergasung- und Pyrolyseversuche durchzuführen. Über eine axial verschiebbare, gekühlte Lanze können Partikel nach verschiedenen Verweilzeiten aus dem heißen Produktgas entnommen werden. Für die Vergasungsversuche wurde mit synthetischer Luft, für die Pyrolyseversuche in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Fließschema des BabiTER-Aufbaus. Neben der Partikelentnahme und -analyse, wurde das Produktgas selbst auf seine Hauptbestandteile hin untersucht. Hierzu wurde ein Gasmessschrank (Sick S710) verwendet, der mit einem Infrarotsensor (CO₂, CH₄, CO), einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (H₂) und einem paramagnetischen Sensor (O₂) ausgestattet ist.





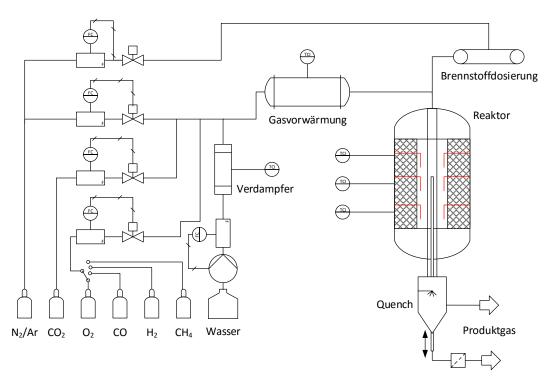


Abbildung 3: Vereinfachtes Fließbild des beheizten Flugstromreaktors BabiTER

Neben der Messung der Hauptgaskomponenten wurde eine beheizte Gasentnahmesonde zur Messung der Teerbeladung des Produktgases genutzt. Zur Teeranalyse wurde die solid-phase-adsorption-Methode (SPA) verwendet, die von Mayerhofer am LES etabliert wurde [6]. Hiermit können die meisten bei der thermochemischen Vergasung auftretenden Teerkomponenten quantitativ erfasst werden. Eine Übersicht über die verschiedenen Teerklassen und beispielhafte Teerspezies findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Klassifizierung der Teere nach dem fünf Klassensystem des Energy Research Center of the Netherlands (ECN) [7]

Klasse	Beschreibung	Eigenschaften
1	GC-undetektierbar	Teere, die nicht vom Gaschromatographen detektiert werden können und bei hohen Temperaturen und sehr geringen Konzentrationen auskondensieren.
2	Heterozyklische Aromaten	Sehr wasserlöslich wegen ihrer Polarität
3	Leichte Aromaten (1 Ring)	1-Ring Aromaten. Leichte Kohlenwasserstoffe, die kein technisches Problem aufgrund ihrer Kondensationstemperatur und Wasserlöslichkeit darstellen, z.B. Xylol, Styrol und Toluol.
4	Leichte Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2 - 3 Ringe)	Diese Komponenten kondensieren bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen, z.B. Naphthalin und Biphenyl.
5	Schwere Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (> 3 Ringe)	Diese Komponenten kondensieren bei relativ hohen Temperaturen und geringen Konzentrationen, z.B. Pyren.





Bei diesem Verfahren wird das Produktgas heiß entnommen, Partikel entfernt und ein Teilstrom des Gases mit einem definierten Volumen über eine Aminophase (SPA Säule) geleitet. Dabei adsorbieren die Teerkomponenten an dieser vollständig. In einem zweiten Schritt werden die Teere mit Hilfe eines Lösungsmittels (Dichlormethan DCM) aus der SPA Säule ausgewaschen (eluiert) und anschließend mittels Gaschromatographie die einzelnen Teerkomponenten analysiert. Für eine repräsentative Entnahme muss die Messgasstrecke, einschließlich Filter, vollständig beheizt sein, um ein auskondensieren der Teere zu verhindern. Abbildung 4 zeigt das Verfahren zur Probenahme, sowie das Vorgehen zur Analyse der Teerbeladung und –zusammensetzung.

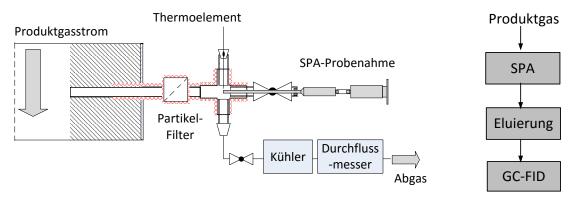


Abbildung 4: Entnahmeschema SPA-Proben (links), Schema Auswertung Teerbeladung (rechts)

Dasselbe Prinzip wurde für die Versuche zur Validierung der Grundlagen in AP3 angewendet.

Atmosphärische Thermowaage

Zur Bewertung der Reaktivität der Brennstoffe und zur Ableitung von Kinetikparametern wurde die thermogravimetrische Analyse (TGA) angewendet. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 5 dargestellt.

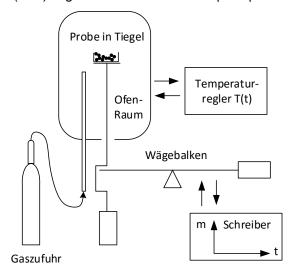


Abbildung 5: Vereinfachte Prinzipskizze der atmosphärischen TGA

Eine Brennstoff- oder Koksprobe wird dabei in einem elektrisch beheizten, abgeschlossenen Reaktionsraum einer kontrollierten Atmosphäre ausgesetzt. Dazu wird ein Temperaturverlauf, sowie eine definierte Gasatmosphäre vorgegeben. Unter diesen Bedingungen reagiert die Probe ab und verflüchtigt sich, abgesehen von den inerten Aschebestandteilen, vollständig. Durch eine zeitaufgelöste Auswertung des Massensignals der Probemenge lassen sich Rückschlüsse über die Reaktionsgeschwindigkeit des Feststoffs mit den reaktiven Gasen schließen. Für die verwendete TGA werden Proben mit einem Gewicht von etwa 20 mg benötigt. Es können wasserdampf- und CO₂-haltige Atmosphären bei atmosphärischem





Druck eingestellt werden. Technisch möglich sind auch Mischungen der beiden, sowie sauerstoffhaltige Atmosphären.

Versuchsmethodik zur Bestimmung der Brennstoffeigenschaften unter Flugstromvergasungsbedingungen

Um ein möglichst aussagekräftiges Ergebnis bei gleichzeitig beherrschbarem Versuchsaufwand zu erhalten, wurde ein reduzierter Versuchsplan entworfen und umgesetzt. Ziel war es die wichtigsten Einflussfaktoren zu identifizieren und separat zu untersuchen. Die Brennstoffe wurden so gewählt, dass die gewonnenen grundlegenden Aussagen an der Großanlage validiert werden konnten. Als wichtigste Einflussfaktoren wurden die Luftzahl λ, die Temperatur, sowie die Verweilzeit untersucht. Um eine Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten zu erreichen, wurde als Referenzbrennstoff RB_BKS verwendet, weiterhin wurden die beiden HTC-Kohlen SCI_GS und SCI_BUC untersucht. Bezüglich der maximal erreichten Verweilzeit von 1 Sekunde musste ein Kompromiss eingegangen werden, da bei längerer Verweilzeit nicht alle anderen Parameter wie gewünscht hätten variiert werden können. Der verfolgte Versuchsplan ist in Tabelle 4 übersichtlich dargestellt. Die Temperaturen wurden so gewählt, dass für die Flugstromvergasung in Luft realistische Werte erreicht wurden. Die gewonnenen Pyrolysekokse sollten ebenfalls einer für industrielle Flugstromvergaser realistischen thermischen Behandlung ausgesetzt sein.

Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Versuche am BabiTER. X sind die entnommenen Koksproben, # steht jeweils für eine Teermessung, t_R bezeichnet die Verweilzeit. Bei O konnte keine Koksprobe entnommen werden.

	t _R [s]	_			SCI_GS			SCI_BUC			
		900°C	1100°C	1300°C	900°C	1100°C	1300°C	900°C	1100°C	1300°C	
_	0,5	X	0	0	XX	0	XX	X	X	X	
Pyr.	1	X	X	0	X	X	X	X	X	X	
	0,5	0	X	X	X	X	X	XX	X	X	
λ=0,3	1	X #	X##	X #	O#	X #	X	X##	X##	X##	
	0,5	X	X	X	XX	X	X	X	X	XX	
λ=0,4	1	X #	X##	X #	X#	X##	X#	X##	X##	X##	
	0,5	X	X	X	XX	X	X	X	X	X	
λ=0,5	1	X #	X##	X #	X #	X##	X #	X##	X##	X##	

Um die Kinetik eines Brennstoffs zu bestimmen, werden die gewonnenen Koksproben in der TGA vermessen. Dafür wird zunächst die oberservierte Reaktivität aus dem abgeleiteten Massesignal bestimmt:

$$r_{obs} = -\frac{dm}{dt \cdot m} \tag{1}$$

Diese beschreibt wieviel des aktuell verfügbaren Kokses in jedem Moment abreagiert. Bei dieser Betrachtung wird nicht berücksichtigt, dass sich die Koksstruktur im Verlaufe des fortschreitenden Umsatzes (X) verändert. Um daraus eine Modellgleichung zu bestimmen, wird die intrinsische Reaktivität verwendet. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Gas in den Poren an der spezifischen, verfügbaren Oberfläche (S) reagiert, die für die Koksproben separat bestimmt wurde. Der Zusammenhang ist dabei wie folgt:

$$r_{obs} = S(X) \cdot r_{intr} \tag{2}$$

Da die Koksoberfläche nur für den Ausgangskoks bestimmt werden kann, wird die intrinsische Reaktivität aus den Thermowaagen bei möglichst geringem Umsatz bestimmt und davon ausgegangen, dass die Oberfläche hier gleich der des Ausgangskokses ist. Für die Modellierung der intrinsischen Reaktivität





wurde ein Arrhenius-Ansatz n-ter Ordnung angenommen, der den Einfluss des Partialdruckes pi, sowie der Temperatur T explizit berücksichtigt:

$$r_{intr} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot p_i^n \tag{3}$$

Weitere mögliche Einflüsse müssen in diesem Modell durch den konstanten präexponentiellen Faktor k_0 berücksichtigt werden. Um die Modellparameter (Aktivierungsenergie E_A , Reaktionsordnung n, präexponentieller Faktor k_0) nach obiger Gleichung zu bestimmen, sind Versuche bei Variation des Partialdrucks, sowie der Temperatur notwendig. Die hierzu durchgeführte Versuchsmatrix ist in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5: Versuchsmatrix zur Bestimmung der Kinetikparameter für den Arrenhius-Ansatz n-ter Ordnung mittels TGA. E steht für die zur Parametrierung mindestens erforderlichen Versuche, * sind durchgeführte Validierungsmessungen.

Т	p _i = 0,05 [bar]	p _i = 0,1 [bar]	p _i = 0,2 [bar]
T'-50°C	*	E	*
T'	Е	E	Е
T'+50°C	*	E	*

Die während der Vergasung ablaufenden relevanten Feststoffreaktionen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die heterogene Verbrennungsreaktion ist exotherm und stellt neben den exothermen Gas-Gas-Reaktionen die benötigte Wärme bereit, die für den Ablauf der endothermen Reaktionen benötigt wird. Im Vergleich zur Verbrennungsreaktion laufen die beiden Vergasungsreaktionen um Größenordnungen langsamer ab. Daher wird insbesondere für diese eine Messung der Reaktionskinetik benötigt, da diese bezüglich des Brennstoffumsatzes limitierend sind.

Tabelle 6: Übersicht über die bei der Flugstromvergasung wesentlichen ablaufenden Gas-Feststoff-Reaktionen [8].

Heterogene Verbrennungsreaktion	$C + 1/2 O_2 \to CO$	$\Delta h = -111 \ kJ/mol$
Heterogene Wasser-Gas-Reaktion	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta h = + 131 kJ/mol$
Boudouard-Reaktion	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta h = + 172kJ/mol$

Einfluss der Betriebsbedingungen auf Brennstoffumsatz, Gaszusammensetzung und Teerentstehung

Die Ergebnisse der BabiTER-Versuche sind im Folgenden dargestellt. Bei der Modellierung des Vergasungsverhaltens wird im Wesentlichen die Umsetzung des Restkokses nach der Pyrolyse betrachtet. Bei der Pyrolyse werden die flüchtigen Bestandteile des Brennstoffs freigesetzt, wobei hier die Temperatur, die Heizrate und die Verweilzeit die Haupteinflussgrößen sind. Zur Brennstoffcharakterisierung wird der Flüchtigenanteil nach Norm bestimmt, wobei die Heizrate und die maximale Temperatur begrenzt sind, da die Versuche im Muffelofen durchgeführt werden. Bei der Flugstromvergasung werden hingegen sehr hohe Heizraten (>10.000K/s) bei gleichzeitig hohen Temperaturen erreicht. Der Unterschied zwischen dem real erreichten Flüchtigengehalt und dem im Labor bestimmten, wird in der Literatur als Q-Rate bezeichnet [9]:

$$Q - Rate = \frac{observierte\ Fl\"{u}chtigenfreisetzung}{Fl\"{u}chtigengehalt\ aus\ Proximate\ Analyse} \tag{4}$$

Abbildung 6 zeigt den Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Flüchtigenfreisetzung für die drei Brennstoffe. Die erreichten Flüchtigengehalte liegen im Bereich der in Tabelle 2 ermittelten Laborwerte. Der erwartete Trend zu höheren Flüchtigengehalten bei Erhöhung der Temperatur lässt sich nicht eindeutig erkennen. Für geringere Verweilzeiten lässt sich gerade im unteren Temperaturbereich eine unvollständige





Flüchtigenfreisetzung erkennen, die Temperatur von 900°C spielt jedoch bei einem realen Prozess keine Rolle, da in der Flamme wesentlich höhere Temperaturen erreicht werden. Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass die Pyrolyse bereits bei 1.100°C spätestens nach 0,5 s vollständig abgeschlossen ist.

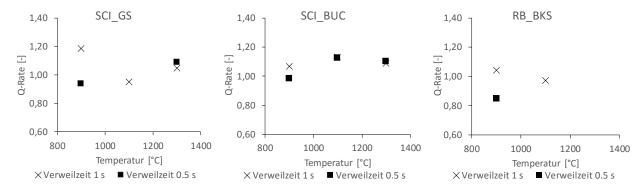


Abbildung 6: Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Flüchtigenfreisetzung.

Für die bei Luftvergasung erreichten Temperaturen kann demnach mit einem gewissen Fehler der Flüchtigengehalt mit den aus der Norm bestimmten Werten angenommen werden. Dies deckt sich mit der Darstellung in [9], bei der Q-Raten von 1 im Bereich zwischen 1.000-1.300°C erreicht werden.

Während bei der autothermen (industriellen) Vergasung der erreichte Brennstoffumsatz und die erreichte Temperatur von verschiedenen Faktoren (z.B. dem Wärmeverlust, der Gasvorwärmung, der eingestellten Luftzahl, etc.) abhängt, sollte der Einfluss der wichtigsten Einzelfaktoren separat untersucht werden. Daher werden im Folgenden die erzielten Ergebnisse des Versuchsplans aus Tabelle 4 dargestellt. In Abbildung 7 sind die bei konstanter Verweilzeit erreichten Kohlenstoffumsätze bei Variation von λ und Temperatur gezeigt. Wie zu erwarten, steigt der erreichte Umsatz bei Temperaturerhöhung an. Die Erhöhung von λ hat ebenfalls einen positiven Effekt auf den Umsatz. Im Vergleich zu einem autothermen Prozess spielt λ jedoch eine geringere Rolle, da im autothermen Fall durch eine λ -Erhöhung zum einen mehr Sauerstoff zur Reaktion bereitsteht, gleichzeitig aber auch die Temperatur und somit die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

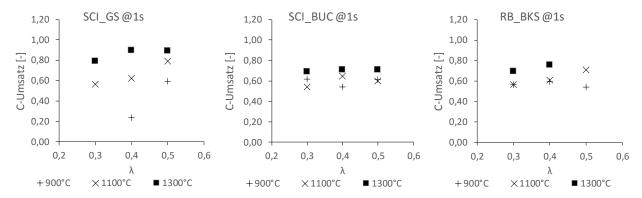


Abbildung 7: Einfluss von Temperatur und λ auf den Kohlenstoffumsatz bei konstanter Verweilzeit t=1s

Für den Brennstoff SCI_GS werden die höchsten Umsätze erreicht, was auf eine hohe Reaktivität schließen lässt. Insgesamt sind die erreichten Umsätze jedoch vergleichsweise gering, was auch auf die begrenzte Verweilzeit zurückzuführen ist. Der Einfluss der Verweilzeit wurde ebenfalls untersucht, wobei aufgrund des Versuchsaufbau nur eine Verkürzung der Reaktionszeit möglich war. In Abbildung 8 ist der Einfluss der Verweilzeit dargestellt. Bei einer Verweilzeit von 0,5 s finden unabhängig von λ keine nennenswerten Koksumsätze statt, lediglich die Flüchtigen sind zu diesem Zeitpunkt bereits weitgehend freigesetzt.





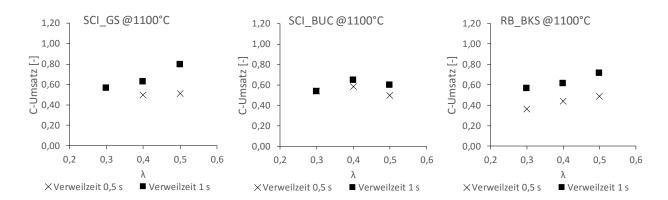


Abbildung 8: Einfluss der Verweilzeit auf den Kohlenstoffumsatz bei konstanter Temperatur T=1.100 °C

Ein Ziel der Vergasung ist es ein möglichst heizwertreiches Gas zu erhalten. Hierfür wird ein hoher Anteil CO und H_2 angestrebt. CH_4 trägt ebenfalls zu einem hohen Heizwert bei, ist bei der thermochemischen Vergasung im Flugstrom jedoch eher ein Hinweis auf eine unvollständige Vergasung, da das Methan im Wesentlichen ein Bestandteil der Pyrolyse ist und im Prozessverlauf zu CO und H_2 umgewandelt wird. Signifikante Methangehalte treten bei der thermochemischen Vergasung nur im unteren Temperaturbereich auf, z.B. bei der Wirbelschichtvergasung. Der Einfluss der Betriebsparameter auf die Hauptgaskomponenten ist in Abbildung 9 dargestellt. Im Bereich niedriger Temperaturen (900°C) finden kaum Koksreaktionen statt, daher ist die Gaszusammensetzung vergleichsweise unabhängig von λ . Die Pyrolyse findet statt, die Pyrolysegase werden mit Sauerstoff umgesetzt, das entstandene CO_2 kann aufgrund der niedrigen Temperaturen jedoch kaum mit dem Koks reagieren. Bei Erhöhung der Temperatur reagiert immer mehr CO_2 (und H_2O) mit dem Feststoff, wobei H_2 und CO gebildet werden. Gleichzeitig verschiebt sich das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift Reaktion durch die höheren Temperaturen Richtung CO. Die Umwandlung von Methan, das im Bereich von $0.35 < \lambda < 0.4$ und Temperaturen kleiner als 1.300°C noch auftritt, erhöht den Anteil von H_2 bei hohen Temperaturen weiter.

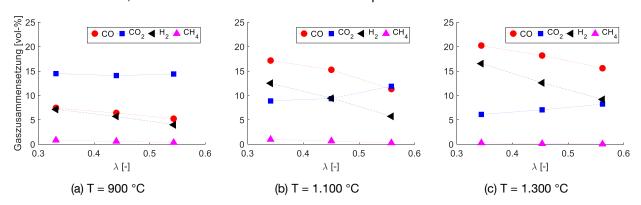


Abbildung 9: Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung am Beispiel RB_BKS (№ nicht dargestellt)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Teermessungen erläutert. Es wurden Teerproben bei den selben Versuchsbedingungen, wie für die bereits gezeigten Messungen, genommen und analysiert, mit der Einschränkung, dass die Verweilzeit konstant bei einer Sekunde gehalten wurde. Abbildung 10 stellt die Ergebnisse dar. Gezeigt sind die summierten Teergehalte der einzelnen im GC-FID identifizierten Teerkomponenten (bekannte Teere, helle Farben), sowie eine Abschätzung weiterer Teere (unbekannte Teere, dunkle Farben), die als Signalpeak im Chromatogramm auftauchen, jedoch nicht zu einer speziellen Komponente zugeordnet werden konnten. Die gemessene Teerbeladung des Gases durch die





letztgenannten Komponenten ist somit nicht kalibriert, stattdessen wird ihr Molekulargewicht anhand der Retentionszeiten abgeschätzt und so eine ungefähre Beladung berechnet.

Mit Hinsicht auf die Teerbeladung wird ein großer Einfluss sowohl der Temperatur, als auch von λ sichtbar. Die Teerbeladung ist bei 900°C am höchsten, bei 1.100°C wird bereits eine deutliche Reduzierung erreicht, was im Wesentlichen auf thermisches Cracken zurückzuführen ist, also der Umwandlung von höheren Kohlenwasserstoffen zu den Hauptgaskomponenten. Beim Vergleich der verschiedenen Brennstoffe fällt auf, dass bei SCI_BUC die höchsten Teergehalte erreicht werden, gleichzeitig kann durch Temperatur- und λ -Erhöhung eine weitgehende Reduzierung erreicht werden. Die hohen Teergehalte sind vermutlich durch den Einsatzstoff Buche und die darin vorherrschenden Ligninstrukturen zu erklären. Aus diesen entwickeln sich bei der Pyrolyse zunächst Teere, die bei entsprechend hohen Temperaturen in der Folge weiter umgewandelt werden. Ligninstrukturen werden durch die HTC-Behandlung im Normalfall nicht zerstört. Der Einsatzstoff Grünschnitt für SCI_GS hat hingegen größere Anteile Cellulose und Hemicellulose, die bereits bei niedrigeren Temperaturen während der HTC umgewandelt werden. Die Teerentwicklung bei RB_BKS ist erwartungsgemäß gering. Der starke Einfluss von λ deutet darauf hin, dass insbesondere der vorhandene Sauerstoff entscheidend für die Zersetzung der Teere nach der Pyrolyse ist.

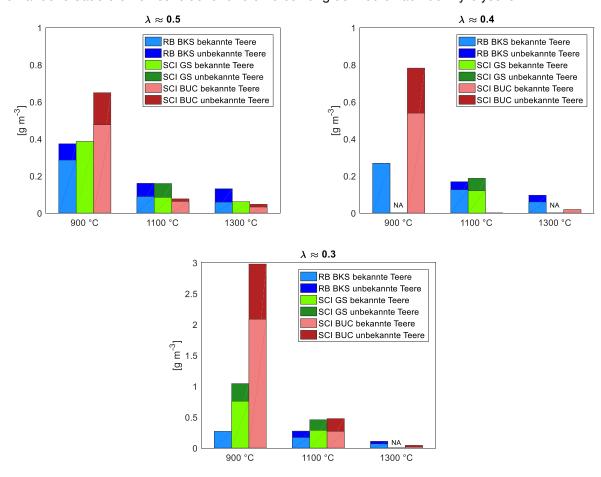


Abbildung 10: Einfluss von Temperatur und λ auf die Teerbeladung des Produktgases. Zu beachten ist die abweichende y-Achsenskalierung für λ =0.3.

Nach Tabelle 1 sollte die Gesamtteermenge im Produktgas 100 mg/Nm³ nicht überschreiten, da es ansonsten zu Teerkondensation kommen kann. Diese Aussage ist an dieser Stelle kritisch zu sehen, da der Teertaupunkt nicht nur von der Teermenge, sondern noch entscheidender von der Teerzusammensetzung abhängt [10]. Detailliertere Anforderungen der Gasmotorenhersteller sind durch diese komplexen Zusammenhänge daher wenig konkret (s. Anhang). Um qualitative Aussagen zu





ermöglichen, ist die Betrachtung der Teerbeladung jedoch interessant, da der Einfluss der Betriebsparameter zahlenmäßig sehr deutlich wird. Es lässt sich für den industriellen, autothermen Prozess von den gezeigten Ergebnissen ableiten, dass das Erreichen einer hohen Temperatur von >1.100°C nötig ist, um die Teermenge signifikant zu verringern. Da in einem autothermen Vergaser eine stabile Flamme existiert, wird erwartet, dass dies lokal der Fall ist und die Teerbeladung geringer ist als die oben gezeigten Ergebnisse zeigen, obwohl die mittlere Prozesstemperatur nicht weit oberhalb von 1.100°C liegt. Die entsprechenden Ergebnisse hierzu werden in AP3.3 gezeigt.

Ergebnisse zur Reaktionskinetik der Brennstoffe

Die Versuche zur Reaktionskinetik der Brennstoffe wurden mittels Thermogravimetrie durchgeführt. Die Versuchsanlage und die Versuchsmethodik wurden bereits vorgestellt. In Abbildung 11 ist die Versuchsdurchführung exemplarisch dargestellt. Die Probenmasse wird zunächst in Stickstoffatmosphäre auf Endtemperatur gebracht, in diesem Fall (links) 850°C. Sobald sich ein konstanter Betrieb eingestellt hat, wird auf die reaktive Gasatmosphäre umgestellt. Ab diesem Zeitpunkt reagiert der Koks bei gleichbleibender Temperatur ab. Die Reaktionsrate r_{obs} kann dann über das zeitlich abgeleitete Massensignal berechnet werden und steht mit dem Verlauf des Umsatzes x, wie in Abbildung 11 (rechts) gezeigt, über die folgende Gleichung in Beziehung:

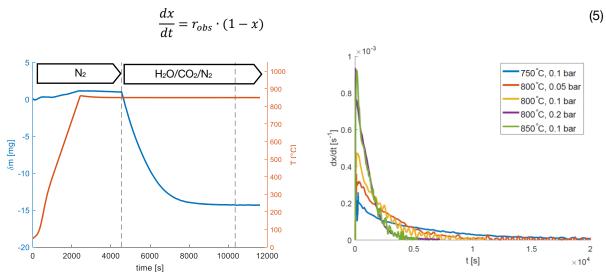


Abbildung 11: Exemplarischer Verlauf eines TGA-Versuchs (links), sowie der Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit in der TGA über der Zeit für verschiedene Temperaturen und CO₂-Partialdrücke am Beispiel SCI_GS in CO₂/N₂-Atmosphäre (rechts).

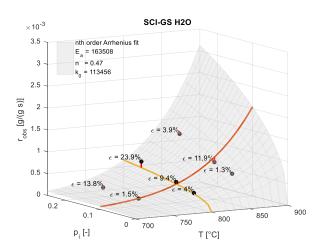
Der Einfluss von Temperatur und Partialdruck auf die Umsatzgeschwindigkeit ist gut zu erkennen. Um die Modellparameter für die Gleichungen (2) und (3) ableiten zu können, wurde zunächst die spezifische innere Oberfläche S von jeweils einem repräsentativen Pyrolysekoks je Brennstoff gemessen. Anschließend kann Gleichung (6) auf die gewonnenen Messdaten gefittet werden, wobei die Werte r_{obs} für Koksumsätze zwischen 10-20% angenommen wurden, da bei kleiner 10% die Einflüsse des Gaswechsels in der TGA einen zu großen Einfluss haben.

$$r_{obs} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot p_i^n \tag{6}$$

Beispielhaft für SCI_GS ist das Ergebnis für die CO₂- (links) und die H₂O-Reaktion (rechts) in Abbildung 12 dargestellt. Die aufgespannte Oberfläche repräsentiert Gleichung (6), außerdem sind die Stützstellen mit jeweiliger Abweichung zwischen Modell und Messwert eingezeichnet.







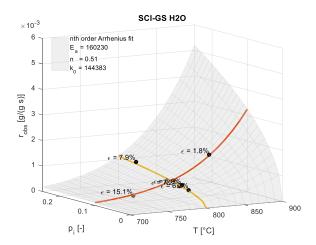


Abbildung 12: Graphische Darstellung der ermittelten Arrhenius-Gleichung zur Beschreibung der intrinsischen Reaktivität am Beispiel SCI_GS für die Boudouard-Reaktion (links), sowie für die Wasser-Gas-Reaktion (rechts).

Hieraus kann die intrinsische Reaktivität mittels Gleichung (2) berechnet werden. Die Ergebnisse der Modellableitung für die 3 betrachteten Brennstoffe sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die vorgestellte Versuchsmethodik wurde von Tremel für fossile Brennstoffe (Braunkohle, Anthrazitkohle, etc.) entwickelt [11]. Die im Projekt gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass diese auch für hydrothermal karbonisierte Biokohlen anwendbar ist.

Tabelle 7: Übersicht über die gewonnenen Modellparameter zur CO₂-/H₂O-Reaktionskinetik der untersuchten Pyrolysekokse

-		001 0110	001.00	DD DVO
		SCI_BUC	SCI_GS	RB_BKS
	Spez. Oberfläche S0 [m²/g)	370,15	460,148	411,05
Koks-CO ₂ -R	Reaktion			
	Reaktionsordnung n	0,38	0,47	0,41
	Aktivierungsenergie E _A	170	163	149
	k0 [g/(g s bar ⁿ)]	71.976	113.454	31.648
Koks-H₂O-R	leaktion			
	Reaktionsordnung n	0,42	0,51	0,48
	Aktivierungsenergie E _A	114	160	149
	k0 [g/(g s bar ⁿ)]	301	144.383	86.528

AP2.2 Modellbildung und Simulation der autothermen Flugstromvergasung

Die Flugstromvergasung von Feststoffen ist ein komplexer Ablauf von mehreren Reaktionsschritten, die teilweise parallel ablaufen. Um dies in einer Simulation abbilden zu können, müssen Vereinfachungen getroffen werden und die Vorgänge, wenn möglich, getrennt voneinander betrachtet werden. Die Vereinfachungen können dabei auf unterschiedlicher Komplexitätsebene erfolgen. Die prinzipiellen Vorgänge am Partikel während des Vergasungsprozesses sind in Abbildung 13 dargestellt.





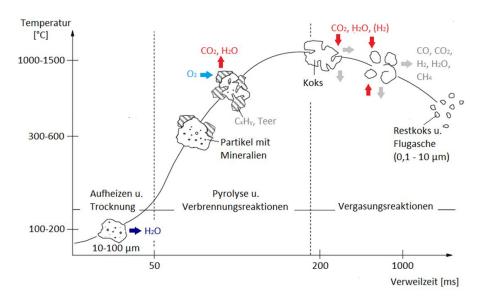


Abbildung 13: Vorgänge am und im Einzelpartikel während der Vergasung [12]

Das poröse Partikel tritt in den Vergaser rein und wird sehr schnell aufgeheizt, wobei zunächst das enthaltene Wasser freigesetzt wird. Daraufhin werden in der Pyrolysephase flüchtige Bestandteile, u.a. höhere Kohlenwasserstoffe, freigesetzt, die soweit möglich mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser und CO2 reagieren und dabei die Reaktionswärme freisetzen. Nach etwa 200 ms ist dieser Prozess näherungsweise abgeschlossen und das verbliebene Partikel besteht im Wesentlichen nur noch aus dem porösen Kohlenstoffgerüst, sowie inerten Aschebestandteilen. Nach dem Flüchtigenabbrand erreicht die Temperatur ihr Maximum. Der übrige Kohlenstoff reagiert in der Folge mit H2O und CO2 unter Energieaufnahme (endotherme Reaktionen) zu den Vergasungsendprodukten H2 und CO weiter. Insbesondere dieser letzte Schritt ist hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit begrenzend, da die Temperaturen mit fortschreitendem Umsatz absinken und die stattfindenden Reaktionen vergleichsweise langsam sind.

Beschreibung der verfügbaren Simulationsmodelle

In dem Projekt wurden Simulationen auf verschiedenen Komplexitätsebenen durchgeführt. Die übergeordnete Zuordnung wird hier nach der betrachteten Dimension getroffen, wonach der Prozess 0-,1- und 2/3-dimensionial betrachtet wird:

0D Modell

Für die OD-Modellierung wird der Vergaser als eine Art "black box" betrachtet. Für die Modellierung der Vergasung werden die Stoffströme bilanziert, eine Energiebilanz aufgestellt und die Gaszusammensetzung über die Annahme eines Gleichgewichts der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) abgeschätzt. Im Projekt wurde hierfür mit der Simulationssoftware AspenPlus gearbeitet. Neben den eingehenden Stoffströmen müssen Annahmen über die auftretenden Wärmeverluste und den Umsatz des Brennstoffs während des Prozesses getroffen werden. Letzteres ist hierbei problematisch zu sehen, da der Umsatz besonders bei der Luftvergasung limitierend ist und auf den Kaltgaswirkungsgrad und die Gaszusammensetzung eine große Auswirkung hat. Vorteilhaft ist die schnelle Rechengeschwindigkeit, sowie die leichte Integrierbarkeit des Vergasermodells in übergeordnete Systembetrachtungen, s. AP2.3.

1D Modell

Um den Einfluss der Reaktionskinetik abbilden zu können und die Vorgänge während der Vergasung detaillierter abzubilden, wurde der Vergasungsprozess ebenfalls als 1D-Modell simuliert. Der Vergaser wird dabei als zylinderförmig betrachtet und entlang der Reaktorachse diskretisiert. Die Teilprozesse Pyrolyse, evtl. Koksabbrand und Koksvergasung werden räumlich getrennt voneinander betrachtet, bzw. sukzessive berechnet. Wesentlicher Unterschied zur 0D-Modellierung ist, dass ein kinetisches Modell für die





Koksreaktion implementiert wurde. Grundlage hierfür ist die Modellvorstellung der Gas-Feststoff-Reaktionen im und am Partikel. Der Umsatz des Kokses hängt dabei von der Reaktion an den Porenoberflächen im Partikel ab. Diese Reaktion wird theoretisch dann maximal, wenn die Konzentration im Partikel derjenigen im umgebenden Gasstrom entspricht. In der Realität ergibt sich jedoch ein Konzentrationsprofil, da die Stoffaustauschvorgänge nicht im Gleichgewicht sind. Hierfür wird die Reaktion verschiedenen Reaktionsregimen zugeordnet [12]. In Abbildung 14 sind die unterschiedlichen Reaktionsregime schematisch dargestellt. Die Grenzfälle sind eine nicht vorhandene Konzentration des Reaktanden innerhalb des Partikels in Regime III und ein vollständiger Konzentrationsausgleich mit der Umgebung in Regime I.

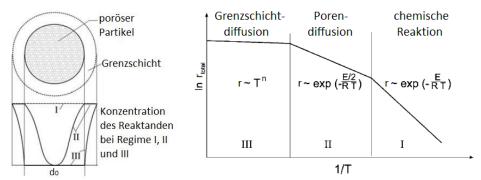


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Reaktanden-Konzentrationsverhältnisses im Partikel (links) und die schematische Einordnung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur (rechts) jeweils für die verschiedenen Reaktionsregime [12]

Die Grenzschichtdiffusion spielt für Luftvergasung im Flugstromvergaser keine wesentliche begrenzende Rolle, da hierfür sehr hohe Temperaturen und/oder große Partikeldurchmesser erreicht werden müssen. Reaktionen in Regime I werden näherungsweise in der Thermowaage erreicht. Die Flugstromvergasung mit Luft findet im Bereich der Regime I/II statt, wobei für den Zwischenbereich die Diffusionsvorgänge im Partikel berücksichtigt werden müssen. Abbildung 15 zeigt den Aufbau des verwendeten 1D Modells des Flugstromvergasers mit den einzelnen Submodellen zu Pyrolyse und Koksumsatz.

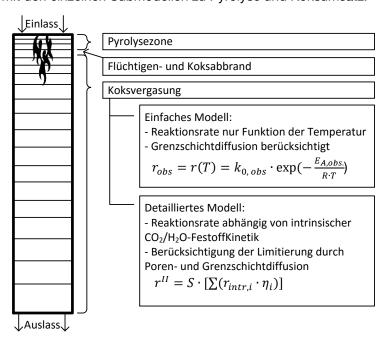


Abbildung 15: Schematische Darstellung des 1D-Simulationsmodells mit den verschiedenen Detaillierungsgraden des Teilmodells für den Koksumsatz nach [11].





2/3D Modell

Die räumlich in mehrere Dimensionen aufgelösten Vorgänge innerhalb des Vergasers stellen den höchsten Detaillierungsgrad dar. Hiermit können reale Vergasergeometrien abgebildet werden und der Einfluss der Strömungsführung, abhängig z.B. vom Brennerdesign, wird berücksichtigt. Außerdem kann der Einfluss der Partikelgrößenverteilung untersucht werden, da eine Einzelpartikelbetrachtung möglich ist, in den anderen Fällen wird lediglich ein mittlerer Partikeldurchmesser angenommen.

Für die 2/3D-Simulation werden üblicherweise umfangreiche CFD-Softwarepakete verwendet (z.B. Ansys Fluent). Die Rechenzeit ist im Vergleich zu den obigen Modellen sehr hoch (mehrere Stunden bis Wochen für einen Betriebspunkt). Für grundlegende Zusammenhänge (λ-, Brennstoff-, Temperatureinfluss) und Optimierungsvorgänge ist diese Methodik nur bedingt anwendbar. Sie wurde in diesem Projekt verwendet, um den Einfluss der Brennergeometrie zu untersuchen, sowie zum Gewinnen eines Verständnisses der realen Vorgänge im Vergaser.

Simulation der autothermen Flugstromvergasung

Die mit den oben beschriebenen Modellen gewonnenen Simulationsergebnisse werden im Folgenden erläutert. Dabei wird der Übersichtlichkeit halber ebenfalls nach der unterschiedlichen betrachteten Dimension des jeweiligen Modells vorgegangen.

0D Modell

Mittels 0D Modell wurde der grundsätzliche Zusammenhang zwischen der Luftzahl λ als Hauptbetriebsparameter auf die Vergasung untersucht. λ beeinflusst dabei wesentlich die im Prozess erreichte Temperatur, da bei Erhöhung von λ mehr Sauerstoff für die exothermen Reaktionen der Verbrennung der Flüchtigen und eventuell von Teilen des Kokses zur Verfügung steht. Gleichzeitig erhöht sich der Anteil des eingebrachten Stickstoffs, der im Synthesegas enthalten ist. Abbildung 16 zeigt den Verlauf der Gaszusammensetzung bei λ -Variation.

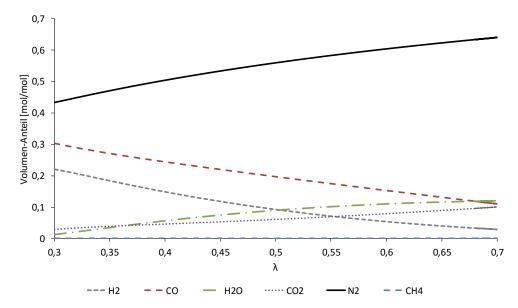


Abbildung 16: Einfluss von λ auf die Gaszusammensetzung bei autothermer Flugstromvergasung mit Luft

Dabei wird idealisiert davon ausgegangen, dass der im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff nahezu vollständig umgesetzt wird (99% Umsatz), die Gaszusammensetzung wird über das chemische Gleichgewicht der WGS berechnet. Es wird deutlich, dass die Anteile der heizwertreichen Gasbestandteile H_2 und CO (und damit der Heizwert des Produktgases) bei hohen λ -Werten gering werden und die Verbrennungsreaktionen dominieren. Die Bildung von Methan kann in dem vorhandenen Modell durch die





Gleichgewichtsbetrachtung nicht abgebildet werden, eine Steigerung des Gehalts würde sich nach Gleichgewicht erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen einstellen.

Aus der Gaszusammensetzung ergibt sich der Heizwert des Produktgases mit dem der Kaltgaswirkungsgrad bestimmt werden kann. Letzterer stellt das Verhältnis der chemisch gebundenen Energie im Produktgas zu der mit dem Brennstoff zugeführten dar, wobei beide Werte mit dem unteren Heizwert berechnet wurden. Abbildung 17 (links) stellt den Einfluss von λ auf den Heizwert des Produktgases dar. Außerdem ist eine angenommene Mischung des Produktgases mit Luft für die Verbrennung im Gasmotor bei einer Stöchiometrie von λ =1,2 mit dargestellt. In Abbildung 17 (rechts) sieht man die erreichbare Temperatur, sowie den theoretisch erreichbaren Kaltgaswirkungsgrad. In einem autothermen Luft-Vergaser wären demnach theoretisch hohe Kaltgaswirkungsgrade von über 80% möglich. Dies wäre allerdings nur der Fall, wenn ein vollständiger Brennstoffumsatz erreicht wird. Die erreichte Temperatur bei λ =0,3 würde dann bei ca. 800°C liegen, in diesem Temperaturbereich finden die chemischen Reaktionen in Realität jedoch nicht mehr ausreichend schnell statt, um innerhalb der kurzen Verweilzeit von ca. 2-3 Sekunden, einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

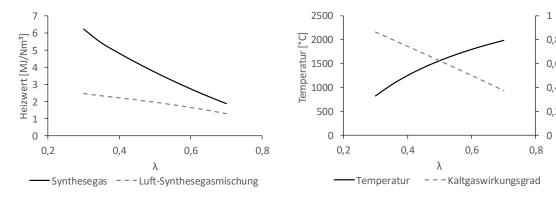
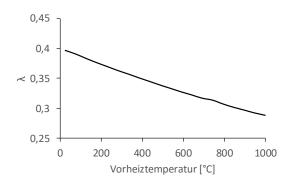


Abbildung 17: Einfluss von λ auf den erreichten Heizwert des Produktgases (links) und die Vergaseraustrittstemperatur (rechts) bei jeweils konstanter Luft-Vorwärmtemperatur von 500°C.

Um die weitere Untersuchung nur in einem realistischen Parameterbereich durchzuführen, wurde angenommen, dass eine Vergaseraustrittstemperatur von 1.000° C erreicht werden muss, um die Annahme eines vollständigen Umsatzes zu rechtfertigen. Davon ausgehend wurde untersucht inwiefern es möglich ist den Prozess zu optimieren. Da aus Abbildung 17 folgt, dass ein hoher Kaltgaswirkungsgrad prinzipiell bei einem möglichst niedrigen λ erreicht wird, gleichzeitig die Prozesstemperatur in der Realität aber nicht zu niedrig werden darf, wurde eine Möglichkeit gesucht dies unabhängig voneinander zu ermöglichen. Hierzu wurde der Einfluss der Vorheizung der Vergasungsluft näher betrachtet. Die Vorheizung der Vergasungsluft führt zu einer Erhöhung der Flammen- und Prozesstemperatur und kann durch eine Rückgewinnung der sensiblen Wärme des Produktgases realisiert werden. Dadurch muss keine zusätzliche Energie aufgebracht werden. In Abbildung 18 ist gezeigt, inwiefern λ durch die Vorheizung verringert werden kann, um dennoch die gleiche Vergaseraustrittstemperatur zu erreichen. Die Vorteile hinsichtlich des Kaltgaswirkungsgrades lassen sich dann wiederum über den Zusammenhang in Abbildung 17 (rechts) nachvollziehen, die Verläufe von Temperatur und Kaltgaswirkungsgrades würden durch eine weitere Vorheizung nach oben verschoben.







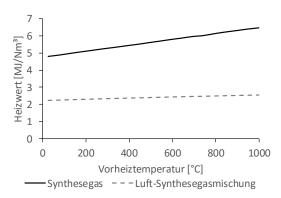


Abbildung 18: Einfluss der Luftvorwärmung auf das erreichbare λ (links) und den daraus resultierenden Heizwert (rechts) bei konstant angenommener Vergaseraustrittstemperatur von 1.000° C.

Zusammenfassend kann durch die 0D-Modellierung der grundsätzliche Zusammenhang der autothermen Luftvergasung gut abgebildet werden. Vorhersagen zum Brennstoffumsatz sind jedoch nicht möglich und es müssen Annahmen getroffen werden. Besonders durch die vergleichsweise niedrigen Temperaturen der Luftvergasung ist hier ein großer Unsicherheitsfaktor enthalten. Bezüglich der simulierten Gaszusammensetzung ist besonders bei niedrigen λ mit Abweichungen zu rechnen, da Methan nicht zuverlässig abgebildet werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass die Vorheizung der Vergasungsluft einen großen Einfluss auf den Vergasungswirkungsgrad hat. Hier sollte aus energetischer Sicht für einen realen Prozess eine möglichst hohe Vorheiztemperatur durch Wärmerückgewinnung aus dem heißen Produktgas realisiert werden.

1D Modell

Durch die Verwendung eines Koksumsatzmodells ist es möglich die bei der Simulation mittels 0D-Modell getroffenen Annahmen bezüglich des Umsatzes zu überprüfen. Es wurden, wie oben beschrieben, zwei unterschiedliche Koksumsatzmodelle berücksichtigt. Das einfache Modell beschreibt den Koksumsatz empirisch unter der Annahme, dass dieser nur von der Temperatur abhängt. Die Modellparameter müssen mittels integraler Vergasungsversuche gewonnen werden, indem das Modell an die Messwerte angepasst wird. Dies erfolgte mit den in AP3.3 gezeigten Messdaten des autothermen Flugstromvergasers. Durch den einfachen Ansatz ist es möglich für alle Brennstoffe ein Modell zu fitten, das im betrachteten Parameterraum die Vergasung gut abbildet. Eine genauere Darstellung der Validität findet sich in AP3.4.

Es wurden umfangreiche Simulationen zur Optimierung des Vergasungsbetriebes durchgeführt. Exemplarisch wird hier auf den Einfluss der Betriebsparameter λ und der Luftvorheizung eingegangen, um einen Vergleich zwischen der 0D- und der 1D-Simulation zu ermöglichen. In Abbildung 19 wird der Verlauf der Vergasungstemperatur und des Koksumsatzes entlang der Vergaserlänge bei λ -Variation dargestellt. Eine Erhöhung von λ führt zu einem Anstieg der Flammentemperatur und in der Folge zu schnellerem Koksumsatz. Für $\lambda = 0.3$ wird bei der betrachteten Vergasergeometrie kein vollständiger Koksumsatz erreicht, es zeigt sich, dass für sehr niedrige λ die Reaktionskinetik nicht ausreichend schnell abläuft und die Modellierung nach 0D-Modell in diesem Bereich nur begrenzt aussagefähig ist.





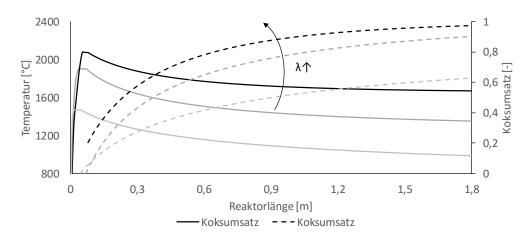


Abbildung 19: Einfluss der λ -Erhöhung (λ = 0,3/0,45/0,6) auf die Vergasungstemperatur und den Koksumsatz entlang der Reaktorlänge für SCI_GS bei 300°C Luftvorheiztemperatur nach dem vereinfachten Umsatzmodell.

Eine Erhöhung der Gas-Vorheiztemperatur führt ebenfalls zu einer Anhebung der Vergasungstemperatur, s. Abbildung 20. Dadurch laufen die heterogenen Vergasungsreaktionen deutlich schneller ab und es kann ein höherer Umsatz erreicht werden. Der Verlauf des Koksumsatzes sowohl in Abbildung 19, als auch in Abbildung 20 ist über die Reaktorlänge degressiv. Zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes ist es daher nicht unbedingt sinnvoll nur die Reaktorlänge zu vergrößern, da hiermit Kosten verbunden sind und in der Realität mit zunehmender Länge die auftretenden Wärmeverluste ansteigen. Bei der Vergasung in Luft wird der wesentliche Brennstoffumsatz innerhalb der Flamme erreicht, da die Temperaturen anschließend zu niedrig für ein Stattfinden der endothermen Reaktionen sind.

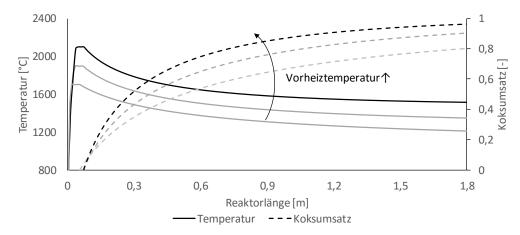
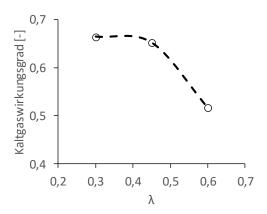


Abbildung 20: Einfluss der Luftvorheizungstemperatur (T = 100° C/ 300° C/ 500° C) auf die Vergasungstemperatur und den Koksumsatz entlang der Reaktorlänge für SCI_GS bei konstantem λ = 0,45 nach dem vereinfachten Umsatzmodell.

Der Einfluss der beiden gezeigten Einflussparameter auf den Kaltgaswirkungsgrad ist in Abbildung 21 dargestellt. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen aus der 0D-Betrachtung lässt sich schließen, dass der Einfluss von λ oberhalb von 0,45 im 0D-Fall richtig widergegeben wird, für niedrige Werte spielt jedoch der unvollständige Koksumsatz eine wesentliche Rolle. Im Gegensatz zu z.B. Abbildung 17, wird sich in diesem Fall ein maximaler Kaltgaswirkungsgrad bei etwa $\lambda = 0,4$ einstellen, dahingegen hat die Erhöhung der Luftvorheizungstemperatur einen durchgehend positiven Einfluss. Die Effektivität der Vorheizung sinkt gegen hohe Temperaturen jedoch ab, während gleichzeitig der konstruktive und materialtechnische Aufwand stark ansteigt. Dementsprechend sollte für eine reale Anlage ein Kompromiss gefunden werden.







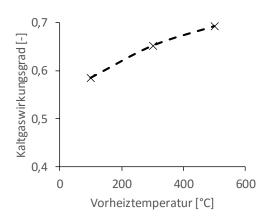
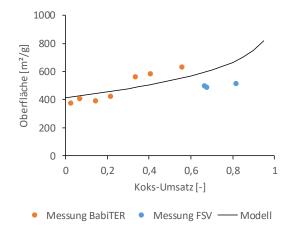


Abbildung 21: Einfluss von λ (links) und der Vorheiztemperatur (rechts) auf den Kaltgaswirkungsgrad für die zuvor gezeigten Fälle.

Für die detailliertere Modellierung des Koksumsatzes sind eine größere Anzahl Modellparameter notwendig, die mit den zum Teil in AP2.1 gezeigten Methoden gewonnen werden können. Hierzu gehört neben der Reaktionskinetik auch das Partikelverhalten während der Vergasung (Veränderung von Partikeldichte und -durchmesser, Porosität, spezifische innere Oberfläche, etc.). Ein Vorteil ist, dass das Modell unabhängig von Versuchen an der Großanlage parametriert werden kann. Letztere dient dann nur noch der Modellvalidierung. Durch dieses Vorgehen ist eine Erweiterung des Parameterbereichs möglich, da sich die Gültigkeit des Modells nicht nur auf die untersuchten Betriebspunkte beschränkt. Eine Validierung des Modells ist in AP3.4 gezeigt. An dieser Stelle wird exemplarisch der Modellaufbau anhand von zwei Teilmodellen zum Partikelverhalten dargestellt, die verwendeten Parameter der Reaktionskinetik sind bereits in AP2.1 beschrieben worden.

Der Modellierung des Koksumsatzes unterliegt die Annahme, dass sich die Reaktivität des Brennstoffs darstellen lässt als eine intrinsische Reaktivität und der für die Reaktion verfügbaren reaktiven Oberfläche in den Poren des Brennstoffs, s. Gleichung (2). Dementsprechend ist es neben der Bestimmung der intrinsischen Reaktivität wichtig die Entwicklung der Porenoberfläche richtig abzubilden. Hierfür wurde ein Modell von Feng [13] verwendet und für die verschiedenen Brennstoffe gefittet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 exemplarisch für RB_BKS (links) und SCI_GS (rechts) dargestellt. Es lässt sich bei RB_BKS ein leicht ansteigender Verlauf der spezifischen Oberfläche mit fortschreitendem Koksumsatz erkennen. Für SCI_GS streuen die Messwerte wesentlich stärker und es lässt sich kein eindeutiger Verlauf erkennen.



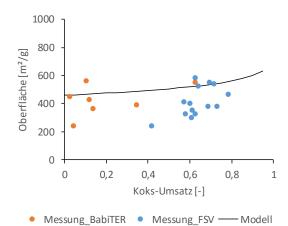


Abbildung 22: Validierung des Modells zur Entwicklung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Koksumsatz für RB_BKS (links) und SCI_GS (rechts)





Neben der spezifischen Oberfläche wurde ein Teilmodell für die Entwicklung der Partikeldichte über die Analyse von Restkoksen validiert. Es wurde das Modell von Ma verwendet [14]. Damit lässt sich ausgehend von der Anfangskoksdichte (nach der Pyrolyse) die weitere Entwicklung über den fortschreitenden Koksumsatz beschreiben [11]. Für die Messdatengewinnung wurden wiederum sowohl Kokse aus dem BabiTER, als auch vom Flugstromvergaser (FSV) verwendet. Abbildung 23 zeigt die Validierungsergebnisse exemplarisch für RB_BKS (links) und SCI_GS (rechts). Die Partikeldichte von RB_BKS ist insgesamt deutlich höher als die von SCI_GS, für beide lässt sich der Verlauf mit dem verwendeten Modell gut beschreiben.

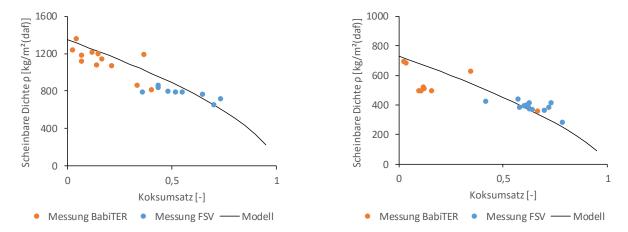


Abbildung 23: Validierung des Modells zur Entwicklung der scheinbaren Partikeldichte in Abhängigkeit vom Koksumsatz für RB_BKS (links) SCI_GS (rechts)

2/3D Modell

Mehrere untersuchte Betriebspunkte des in AP3.1 beschriebenen Flugstromvergasers wurden mit einem detaillierten CFD-Modell simuliert, um ein vertieftes Verständnis des realen Prozesses zu erhalten und die Anwendbarkeit des Modells zu überprüfen. Hierzu wurde zunächst ein Vergleich zwischen 3D- und 2D-Modellierung des Vergasers durchgeführt, mit dem Ziel die notwendige Rechenzeit, wenn möglich, deutlich zu verringern. Durch den weitgehend achsensymmetrischen Verlauf des Vergasers zeigte sich, dass eine 2D-Simulation nur geringe Abweichungen zur 3D-Variante aufweist. Das verwendete Modell wurde am Lehrstuhl vorab entwickelt [15]. Lediglich die Vernetzung wurde auf die Geometrie des Vergasers angepasst und die entsprechenden Eingangsparameter und Randbedingungen aus den Messdaten entnommen. Ein beispielhafter Betriebspunkt mit RB_BKS ist in Abbildung 24 dargestellt. Hierin ist ein Vergleich der Partikel- und Gastemperatur im Vergaser (Strömung von links nach rechts) dargestellt.

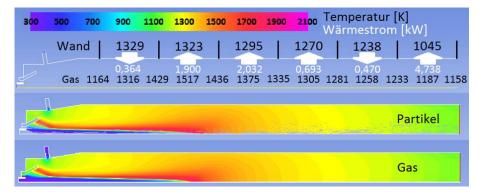


Abbildung 24: Gas-und Partikeltemperaturen auf der Symmetrieebene des Flugstromvergasers für RB_BKS. Der Vergaser ist jeweils nur im Halbschnitt dargestellt.

Es ist gut erkennbar, dass die Partikel- und Gastemperaturen sich kaum voneinander unterscheiden. Die höchsten Temperaturen werden im oberen Bereich des Vergasers erreicht, wo sich die Flamme befindet.





Diese reicht für den betrachteten Betriebspunkt annähernd bis zur Hälfte der gesamten Vergaserlänge. In der Abbildung werden außerdem die gemessenen Wandtemperaturen und die simulierten Gastemperaturen miteinander verglichen. Durch die Differenz zwischen beiden muss sich rechnerisch ein Wärmestrom von der Ausmauerung in den Vergaser oder andersherum einstellen. Dieser ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Es zeigt sich, dass der Prozess insgesamt deutlich verlustbehaftet ist. Dass in manchen Bereichen Wärmeenergie von außen dem Prozess zugeführt wird, könnte auf eine falsch berechnete Flammengeometrie hindeuten, da gerade im oberen Bereich die simulierten Gastemperaturen im Vergleich zur Wandtemperatur zu niedrig erscheinen. Eine Auswertung des Koksumsatzes entlang der Reaktorlänge für den betrachteten Betriebspunkt ist in Abbildung 25 dargestellt. Ähnlich wie bei den 1D-Simulationen zeigt sich, dass der Koks fast ausschließlich im ersten Bereich des Vergasers umgesetzt wird, da die erreichten Temperaturen stromab der Flamme zu niedrig für einen weiteren Umsatz sind.

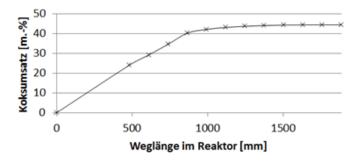


Abbildung 25: Auswertung des Koksumsatzes entlang der Reaktorlänge

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse zur Entwicklung der Gastemperatur für verschiedene Betriebspunkte gezeigt. Der Einfluss von λ und der Brennstoffleistung lässt sich gut nachvollziehen. Bei λ -Erhöhung steigt die Temperatur und der Flammenbereich vergrößert sich. Eine Leistungserhöhung hat eine ähnliche Auswirkung auf die Gastemperatur und die räumliche Verteilung. Dies kann auf die sinkenden spezifischen Wärmeverluste bei Leistungserhöhung zurückgeführt werden, da bei gleicher Geometrie mehr Brennstoffleistung zugeführt wird.

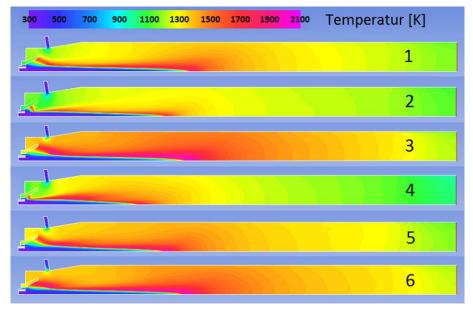


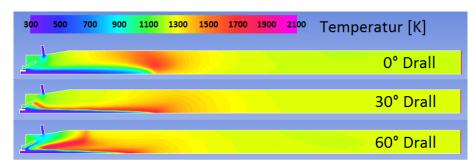
Abbildung 26: Gastemperatur auf der Symmetrieebene des Flugstromvergasers bei verschiedenen Betriebspunkten: (1) 80 kW und λ =0,46, (2) 80 kW und λ =0,36, (3) 80 KW und λ =0,55, (4) 70 kW und λ =0,41, (5) 70 kW und λ =0,46, (6) 120 kW und λ =0,46





Es lässt sich aus den vorgestellten Simulationsergebnissen schließen, dass der Vergaser für die niedrigen Leistungen (insbesondere bei geringen λ) länger ist, als notwendig. Eine Steigerung der Brennstoffleistung würde durch die spezifische Verringerung von Wärmeverlusten zunächst den Vergasungsprozess verbessern. Bei sehr hohen Leistungen würden hingegen die Verweilzeiten für einen vollständigen Umsatz nicht mehr ausreichen.

Weiterhin wurde der Einfluss der Brennergeometrie untersucht. Der verwendete Brenner ist ein Mehrregister-Drallbrenner, wobei der Drall ausschließlich über die Sekundärluft eingebracht wird, siehe AP3.1. Die Brennergeometrie (rechts) und der Einfluss des Drallwinkels (links) des verwendeten Drallerzeugers sind in Abbildung 27 dargestellt. Im Vergleich zum Referenzzustand (30° Drallwinkel) erkennt man eine vom Brenner abgelöste und wesentlich undefiniertere Flammenform bei einem Drallwinkel von 0° aufgrund einer schlechteren Durchmischung, sowie eine aufgeweitete Flammenform mit etwas höheren Temperaturen für einen Drallwinkel von 60°. Der Drallwinkel zeigt hier nur einen sehr geringen Einfluss auf den Kohlenstoffumsatz (ca. +/- 1%). Daraus lässt sich folgern, dass die Durchmischung der zugeführten Gase und Partikel für die betrachtete Konfiguration (Geometrie und Betriebsparameter) unabhängig vom Drallwinkel ausreichend ist.



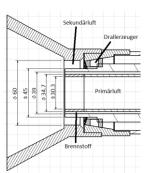


Abbildung 27: Simulierte Gastemperatur auf der Symmetrieebene des Flugstromvergasers mit Ausmauerung bei drei verschiedenen Drallwinkeln (links), Geometrie der Brennermündung (rechts)

Für das Verständnis des Vergasungsprozesses ist es interessant die Einflüsse der einzelnen Feststoffreaktionen auf den Umsatz, bzw. die Brennstoffumwandlung zu heizwertreichen Produktgasbestandteilen zu betrachten. Dafür wurden die Simulationsergebnisse hinsichtlich der CO-Entstehung durch die in Tabelle 6 aufgeführten heterogenen Einzelreaktionen ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 28 dargestellt. Es zeigt sich, dass der über die Luft zugeführte Sauerstoff durch die sehr schnell ablaufende Reaktion sofort verbraucht wird. Die H₂O-Reaktion findet ebenfalls insbesondere an der Flammenfront intensiv statt, erstreckt sich aber über die gesamte Reaktorlänge, während die Boudouard-Reaktion nur unwesentlich zur CO-Produktion beiträgt. Letzteres ist dadurch zu erklären, dass die Reaktion im betrachteten Temperaturbereich etwa eine Größenordnung langsamer abläuft als die Reaktion mit Wasserdampf.

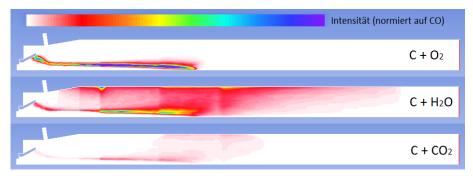


Abbildung 28: Lokal aufgelöste Darstellung der Intensität der heterogenen Reaktionen jeweils bezogen auf die gesamte entstehende CO-Menge.





AP2.3 Kreislaufrechnungen

energetische Bilanzierung der gesamten Technologiekette HTC-Biokohleherstellung-Flugstromvergasung und gasmotorische Nutzung zu ermöglichen, wurden die wesentlichen **AspenPlus** modelliert und erstellten Systemkomponenten in mit den (Teil-)Modellen Optimierungsrechnungen durchgeführt. Die Simulationen teilen sich dabei auf in die HTC-Anlage selbst, sowie die Kombination und mögliche Wärmeintegration mit dem BHKW. Weiterhin wurden spezielle Simulationen zur Behandlung der Abwasserproblematik des HTC-Verfahrens durchgeführt und Lösungsansätze untersucht. Ein weiterer Fokus lag auf der Ausarbeitung einer geeigneten Gasreinigungsstufe für das Produktgas des Vergasers, mit dem Ziel die technischen Anforderungen des Gasmotors hinsichtlich des Brenngases zu erreichen.

Modellbildung und Optimierung der HTC-Kohleerzeugung

Für die HTC-Anlage wurde eine Massenbilanz als Grundlage genommen, die in Abbildung 29 dargestellt ist. Die Biomasse wird dabei mit Dampf auf HTC-Bedingungen vorgewärmt, HTC-Abwasser wird in der mechanischen Trocknung separiert und teilweise rezirkuliert. Es folgt eine thermische Trocknung, die als Dampftrockner ausgeführt ist.

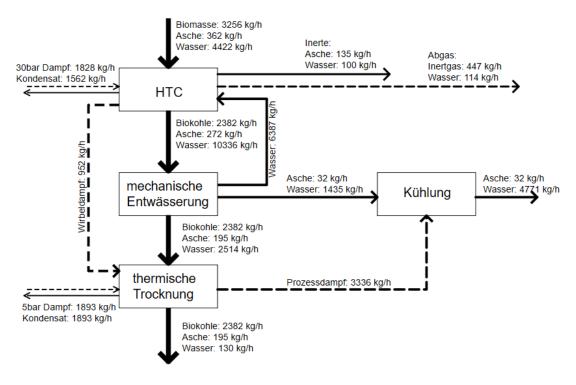


Abbildung 29: Massenbilanz der HTC als Grundlage für das erstellte Simulationsmodell

Um den Prozess zu optimieren, wurden insbesondere Möglichkeiten der internen Wärmeverschaltung betrachtet. Eine wesentliche Fragestellung diesbezüglich war die Bilanzierung der HTC-Reaktionen selbst. In Tabelle 8 sind Literaturwerte zu veröffentlichten Messungen der Reaktionsenthalpie während der HTC zusammengestellt. Eine realistische Annahme der Reaktionsenthalpie ist notwendig, um die im Prozess benötigte, bzw. freiwerdende Wärmeenergie bestimmen zu können.





Tabelle 8: Übersicht über veröffentlichte Reaktionsenthalpien der hydrothermalen Karbonisierung

Biomasse	Temperatur [°C]	Verweilzeit [h]	Reaktionsenthalpie [MJ/kg _{feed,daf}]	Quelle
Cellulose	310	64	-1.8	[4]
Glucose	n. a.	n. a.	-5.8	[16]
Torf	210-400	3-5	-0.54.3	[17]
Torf	280-300	n. a.	-1.73.4	[18]
Torf	220	<0.3	00.2 (±0.020.03)	[19]
Lignit	165-310	1	02.1	[20]
Gemischte Biomasse	180	12	-4.35.7	[21]
Holz	200-260	0.08	+0.3+0.6 (±0.720.92)	[22]
Cellulose	240	10	-1,06 (±0,16)	[23]
Holz	240	10	-0,76 (±0,27)	[23]
Glucose	240	10	-1,06 (±0,11)	[23]
Klärschlamm	180-205	7	-0,5340,725	[24]

Basierend auf der in Abbildung 29 gezeigten Energiebilanz wurde ein Grundmodell der HTC entwickelt. Dieses wurde hinsichtlich des Optimierungspotentials mittels Pinch-Point-Methode untersucht und optimiert. Die Vorgehensweise der Modelloptimierung ist in Abbildung 30 dargestellt.

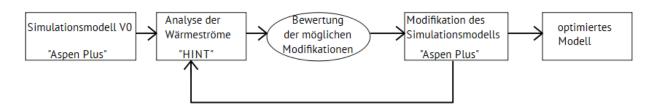


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Vorgehens bei der HTC-Prozessoptimierung

Für die Wärmeintegration und die Entwicklung des Wärmetauschernetzwerks wurde die Software "HINT" verwendet [25]. Die Ausgangssituation V0, sowie die optimalen Prozessschaltbilder V3 und V2oWG sind in Tabelle 9 zusammengefasst, weitere mögliche Prozessschaltungen sind im Anhang aufgeführt. Als wesentliche Potentiale bezüglich der Wärmeintegration stellten sich die Vorwärmung der Biomasse, sowie die thermische Trocknung heraus. Als Hauptwärmequelle stehen die Wärme des HTC-Slurrys, sowie der freiwerdende Dampf aus der thermischen Trocknung zur Verfügung. Die gezeigten besten Ergebnisse basieren auf einer mehrstufigen Flash-Verdampfung des HTC-Slurrys zur Gewinnung von Prozessdampf, sowie einer mehrstufigen Dampftrocknung, bei der der Abdampf der ersten Stufe als Heizdampf der zweiten Stufe verwendet wird.

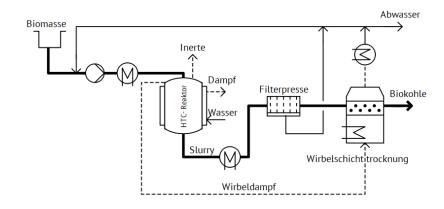




Tabelle 9: Übersicht über die erstellten Modelle zur Wärmeintegration.

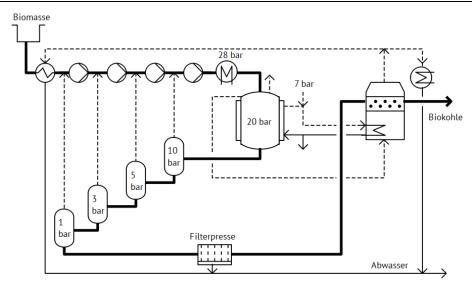
V0

- Basisversion
- Ohne Wärmeintegration
- Mit Abwasser-Rezirkulation



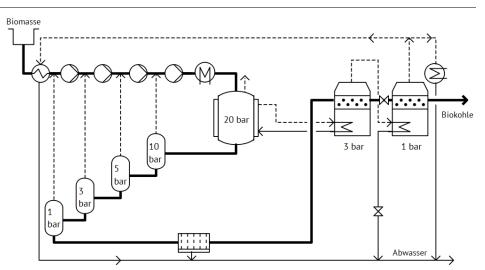
V3

- Mehrstufige Flashverdampfung
- 1-stufige Wirbelschicht-Trocknung



V2oWG

- Höchste Integrationsstufe
- Mehrstufige Flashverdampfung
- 2-stufige Wirbelschicht-Trocknung







Die Ergebnisse der Simulation bezüglich der benötigten thermischen und elektrischen Aufwendungen ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Neben den beiden gezeigten Modellen sind die im Anhang aufgeführten Modelle ebenfalls berücksichtigt. Im Vergleich zu V0 können durch die Wärmeintegration theoretisch bis zu 99,5% (V1oWG) der Wärme eingespart werden. Dies ist möglich, da in dem Modell die HTC-Reaktion als exotherm angenommen wurde und diese Wärme als nutzbar bewertet wurde. Aus technischer Sicht sind die Modelle V3 und V2oWG realistischer, da hier keine Wärmetauscher zwischen Biomasse und HTC-Slurry benötigt werden. Bei diesen Prozessen können noch 88,7% (V2oWG) und 59,2% (V3) der thermischen Energie eingespart werden. Auf den elektrischen Verbrauch haben die Optimierungen hingegen nur geringen Einfluss.

Tabelle 10: Benötigte thermische und elektrische Aufwendungen für die simulierten Prozessvarianten

Version	Biomasse- vorwärmung [kWth]	Therm. Trocknung [kWth]	Mech. Trocknung [kW₅]	Pumpen [kW _{el}]
Vo	1948	1479	11,4	7,6
V1	112	992	11,4	7,6
V2	659	992	11,4	9,8
V 3	406	992	9,5	8
V1oWG	17	0	12,3	7,7
V2oWG	387	0	10,4	8,2

Simulation der kombinierten Flugstromvergaser/BHKW-Anlage

Auch für den Flugstromvergaser mit angeschlossenem BHKW ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten der Prozessschaltung. Im Wesentlichen werden diese bestimmt durch die verwendete Kraftmaschine (Gasmotor / Gasturbine, etc.) und das benötigte Temperaturniveau der Luftvorwärmung für den Vergasungsprozess. Um den Vergaser mit Luft möglichst effizient betreiben zu können, wird eine möglichst hohe Vorheiztemperatur angestrebt, die benötigte Wärme hierfür sollte sinnvoller Weise bei der Abkühlung des Synthesegases rückgewonnen werden. Die untersuchten Prozess-Schaltungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Untersucht wurde die Luftvorheizung bis 800°C (VG1), wobei hier als Wärmetauschermaterial Keramik angenommen wurde. Die hohen Kosten, bzw. die geringe Ausgereiftheit dieser Technologie werden als nachteilig bewertet. Daher ist in VG2 nach der Partikelabscheidung ein partieller Wasserquench berücksichtigt, der die Gastemperatur auf 600°C herabsetzt und so den Einsatz eines konventionellen Wärmetauschers ermöglicht. Hierdurch verringert sich die erreichbare Vorheiztemperatur auf 500°C. Um die Vorheiztemperatur zu erhöhen, wurde in VG3 die Möglichkeit einer Luftvorwärmung mittels partieller Verbrennung des Produktgases untersucht, wofür ein speziell für Vergasungsprozesse entwickelter Luftvorwärmer angenommen wurde [26]. Durch die verringerte Produktgasmenge, die dem Gasmotor zugeführt wird, sinkt allerdings der elektrische Wirkungsgrad ab.

Als letzte Option VG4 wurde die Vergasung mit angeschlossener Gasturbine untersucht. Hierfür wurde im Vergleich zu den anderen Optionen ein unter Druck betriebener Vergaser betrachtet. Aufgrund der möglichen Heißgasnutzung, kann in diesem Fall auf eine Abkühlung des Synthesegases verzichtet werden, wodurch die exergetischen Verluste minimiert werden können. Trotz des hohen Wirkungsgrades wird diese Variante als nicht Stand der Technik betrachtet, da es im Gegensatz zu Gasmotoren derzeit noch keine Mikrogasturbinen auf dem Markt gibt, die für die Verbrennung von niedrig-kalorischem Gas mit einem Heizwert von ca. 5 MJ/Nm³ ausgelegt sind. Auch wenn die Verbrennung von solchem Synthesegas in Gasturbinenbrennkammern erfolgreich nachgewiesen wurde, bedarf es noch weiteren Untersuchungen, bevor eine Gasturbine mit diesem Gas betrieben werden kann [27,28]. Die Kosten für einen druckgeladenen Vergaser steigen im Vergleich zu den anderen Optionen zudem wesentlich an.





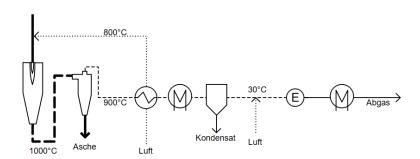
Tabelle 11: Übersicht über die untersuchten Modelle zur kombinierten Flugstromvergasung und Verstromung in Kraft-Wärme-Kopplung (KWK).

VG1:

- Trockene Syngasreingung
- Keramik-WT

$$\eta_{el} = 27 \%$$

$$\eta_{th} = 53 \%$$

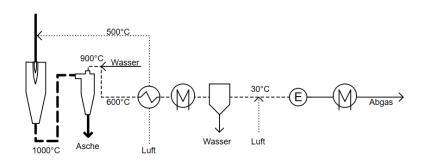


VG2

- Partieller Quench
- Konv.-WT

$$\eta_{el} = 25 \%$$

$$\eta_{th}$$
= 55 %

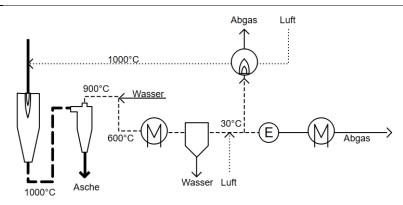


VG3

- Partieller Quench
- LuVo durch partielle Syngas-Oxidation

$$\eta_{el} = 24 \%$$

$$\eta_{th} = 56 \%$$

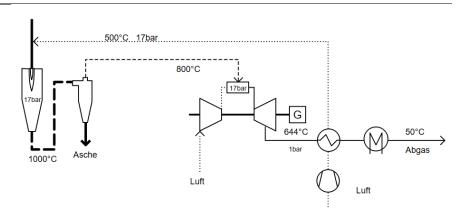


VG4

- Gasturbine als Kraftmaschine
- · Direkt gefeuert

$$\eta_{el}$$
= 28 %

$$\eta_{th} = 64 \%$$







Bei Betrachtung der Energiebilanzen der HTC-Anlage sowie des BHKWs bietet es sich an die beiden Anlagenteile in Kombination zu betrachten. Für die thermische Trocknung, sowie die Vorwärmung der Biomasse wird Wärme benötigt, die im BHKW an mehreren Stellen anfällt. Für die beiden jeweils vielversprechendsten Prozessschaltungen wurde daher jeweils berechnet, wie groß ein BHKW am Standort der HTC-Anlage sein müsste, um deren Wärmebedarf vollständig bereit stellen zu können. Der benötigte Anteil der Biokohleverstromung vor Ort, bezogen auf die erzeugte Biokohlemenge in der HTC-Anlage, sowie die elektrischen und Gesamt-Wirkungsgrade der jeweiligen Kombination sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Für den Gesamtwirkungsgrad wurde angenommen, dass die gesamte Wärmeenergie, abzüglich der für die HTC-Anlage benötigten, ausgekoppelt werden kann.

Tabelle 12: Elektrische und Gesamt-Wirkungsgrade der kombinierten HTC- und Vergasungs-BHKW-Anlagen, sowie die jeweiligen Anteile der vor Ort zu verstromenden Biokohle

Version HTC-Anlage	V20	V2oWG		/3
Version Vergaser / BHKW	VG2	VG4	VG2	VG4
Benötigter Anteil der vor Ort verstromten Biokohle für vollständige Wärmedeckung [%]	18	13	47	40
el. Wirkungsgrad η_{el} [%]	24	25,2	24	25,2
ges. Wirkungsgrad η_{ges} [%]	69,8	79,5	63,1	72,9

Simulation und Bewertung der Abwasserproblematik der HTC

Ein wesentlicher technischer und finanzieller Aspekt der HTC ist die notwendige Behandlung des Prozesswassers. Während des Prozesses der Inkohlung der Biomasse konzentrieren sich anorganische und organische Komponenten im Prozesswasser auf. Um dies entsorgen zu können, müssen die Voraussetzungen geschaffen werden, damit das Wasser in die Kanalisation oder eine Kläranlage eingeleitet werden kann, wobei zum Teil erhebliche Kosten entstehen können. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte Betrachtung dieses Aspekts durchgeführt, um ein möglichst kostengünstiges und technisch realisierbares Konzept der Abwasserbehandlung zu entwickeln.

Um Abwasser einleiten zu können, bzw. mögliche Reinigungsmethoden untersuchen zu können, werden komplexe Abwässer und deren Gehalt an organischer Materie über Summenparameter quantifiziert. Die wichtigsten Summenparameter sind dabei der TOC (Total Organic Carbon), der CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf), sowie der BSB (Biochemischer Sauerstoffbedarf). Diese liefern jeweils eine Aussage darüber wieviel Kohlenstoff im Abwasser vorliegt und wieviel davon chemisch / biologisch abbaubar ist. Damit lässt sich eine Aussage treffen, inwiefern die in Frage kommenden Reinigungsverfahren angewendet werden können. Eine Zusammenstellung von veröffentlichten Werten zu TOC- und CSB-Werten von HTC-Prozesswasser in Abhängigkeit der HTC-Bedingungen und Einsatzstoffe ist in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Literaturangaben zu TOC- und CSB-Werten von HTC-Prozesswasser

TOC [g/L]	CSB [g/L]	Einsatzstoff	Prozessführung	Quelle
4 - 9		diverse	190 - 270°C, 6h	[29]
17 - 39	50 - 101	Pappel	220°C, 4h, Rezirkulation	[30]
12 - 40		Weihrauchkiefer	200 - 260°C, 5 min, Rezirkulation	[31]
	24 - 48	Taschentuch	200°C, 16h, Rezirkulation	[32]
16	41	Maissilage	220°C, 6h, AVA-CO2	[33]
1 - 36	14 - 70	diverse		[21]
7 - 12		Kiefer&Tanne-Mix	215 - 295°C, 5 - 60 min	[34]
	61 - 64	Biertreber	200 - 240°C, 14 h	[35]
13 - 26		diverse	>180°C, 4h	[36]





Insbesondere die Rezirkulation des Prozesswassers, welche sich positiv auf den HTC-Prozess auswirkt, führt zu hohen Belastungen des Prozesswassers.

Um das Potential einer biologischen Abwasserbehandlung untersuchen zu können, sind Informationen zu BSB-Werten und dem Verhältnis vom biologischen zum chemischen Sauerstoffbedarf hilfreich. Im Allgemeinen gilt, dass ab einem Wert von BSB5/CSB größer/gleich 0,5 von einer guten biologischen Abbaubarkeit auszugehen ist. Tabelle 14 fasst einige veröffentlichte Werte aus der Literatur zusammen. Es ist zu erkennen, dass die Abbaubarkeit abhängig vom Einsatzstoff ist, für viele ist Stoffe sie jedoch gegeben.

Tabelle 14: Literaturangaben zu BSB-Werte von HTC-Abwässern und deren biologischer Abbaubarkeit

BSB₅ [g/L]	BSB ₅ /CSB	Einsatzstoff	Prozessführung	Quelle
25	0,595 (Mittelwert)	Maissilage, Rübenschnitzel, Gärreste, Bioabfall, Grünschnitt, Laub, Lebensmittelreste, Stroh, Gülle, Klärschlamm	180 °C, 12 h	[21]
-	0,376	Taschentücher	200 °C, 16 h; Rezirkulation	[32]
-	> 0,3	Papier, Lebensmittel -reste, gemischtes Abwasser, Anaerober Klärschlamm	250 °C, 20 h	[37]
47	0,77	Biertreber	200 °C, 14 h	[35]
51	0,8	Biertreber	240 °C, 14 h	[35]

In der klassischen Abwasserbehandlung gibt es eine Vielzahl an Grundoperationen aus denen 2-3 geeignete Verfahren erarbeitet werden sollen, welche das HTC-Abwasser derart behandeln können, dass entweder eine Direkteinleitung in Gewässer oder eine Indirekteinleitung in Kläranlagen möglich ist. Die Abwasserbehandlung kann prinzipiell auf physikalische, chemische oder biologische Art und Weise erfolgen [38]:

Physikalische Verfahren: Die Abtrennung bzw. Aufkonzentration von Abwasserkomponenten erfolgt aufgrund physikalischer Wechselwirkungen und Kräfte. Typische Verfahren sind Flotation, Flockung, Sedimentation, Filtration und Adsorption. Den physikalischen Verfahren können thermische Verfahren, wie Eindampfen, Extraktion, oder auch Destillation/Rektifikation von stark belasteten Abwässern zugeordnet werden.

Chemische Verfahren: Hierunter wird das Entfernen bzw. Umwandeln von Abwasserkomponenten durch die Zugabe von Chemikalien oder das Ablaufen anderer Reaktionen verstanden. In der Abwasserbehandlung werden u.a. Desinfektion, Ausfällung, Adsorption, sowie Gastransfer als chemische Methoden betrachtet.

Biologische Verfahren: Zur biologischen Abwasserbehandlung werden Mikroorganismen eingesetzt, die primär partikulär oder gelöst vorliegende, biologisch abbaubare organische Substanzen entfernen. Diese werden zu Gasen oder zu biologischem Zellmaterial umgesetzt. Während die Gase in die Atmosphäre abgeführt werden, kann das überschüssige biologische Material mittels Fest-Flüssig-Trennung dem Wasser entzogen werden. Es können ebenfalls Phosphor- und Stickstoffquellen biologisch behandelt werden.

In Abbildung 31 werden verschiedene Verfahren in Bezug auf Ihre spezifischen Kosten abhängig vom Wasservolumenstrom (proportional zur Anlagengröße) verglichen. Das prinzipiell günstigsten Verfahren ist demnach die biologische Behandlung, die Stoffströme liegen für die untersuchte Anlagengröße noch im Bereich, in dem diese angewendet wird.





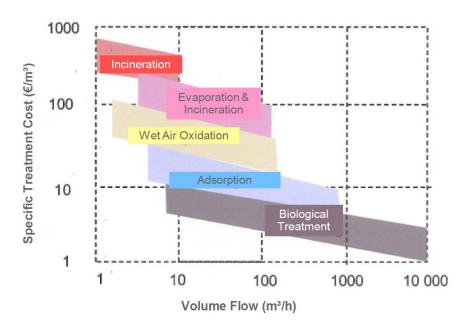


Abbildung 31: Spezifische Kosten verschiedener Behandlungsmethoden in Abhängigkeit des Abwasservolumenstroms [39].

Eine detaillierte Bewertung der Vor- und Nachteile der einzelnen Abwasserbehandlungsmethoden für das HTC-Abwasser sind in Tabelle 15 und Tabelle 16 zusammengefasst. Um die Auswahl der näher betrachteten Verfahren zu reduzieren, wurden auf dieser Basis prinzipiell ungeeignete Verfahren ausgeschlossen. Demnach stellen sich insbesondere die Nassoxidation und die anaerobe Behandlung als vielversprechende Prozesse zur Erstbehandlung dar. In einem zweiten Schritt werden weiterhin die Adsorption und die aerobe Behandlung als aussichtsreich bewertet, die angewendet werden können, falls die primären Maßnahmen das Reinigungsziel nicht vollständig erreichen.

Tabelle 15: Bewertung der Vor- und Nachteile möglicher Abwasserbehandlungsmethoden für HTC-Abwässer (Teil 1)

Verfahren	Erwarteter Vorteil	Erwarteter Nachteil
aerober Abbau	relativ vollständiger Abbau der organischen Materie	Belüftungskosten, ~ 50 % (C) Überschussschlamm, geringe Raumbelastung
anaerober Abbau	guter Abbau der organischen Materie (70-90 %), hohe Raumbelastung, Methangewinnung	unvollständige Reinigung, ~ 5 % (C) Überschussschlamm
Neutralisation	pH - Änderung Richtung pH7	reduziert organischen Anteil nicht wesentlich
Nassoxidation	Reduktion des CSB 50-99 %, kein Abfallstrom, Verbesserung der biolog. Abbaubarkeit	Katalysatorkosten, Investitionsaufwand
Reduktion	keiner	CSB-Parameter erhöht sich eher, keine Aufarbeitung des HTC-Stroms
Fällung	potentiell mögliche Fällung von Huminsäuren, Fulvinsäuren	Erfolg der Flockung von vielen Faktoren abhängig, Grad der Abscheidung ungewiss, Kosten für Flockungsmittel
Eindampfung	Gute Reinigung des Abwassers	großer Energieaufwand, Fouling, hohe Viskositäten, Entsorgung des Konzentrats





Tabelle 16: Bewertung der Vor- und Nachteile möglicher Abwasserbehandlungsmethoden für HTC-Abwässer (Teil 2)

Verfahren	Erwarteter Vorteil	Erwarteter Nachteil
Destillation	Gute Reinigung des Abwassers	großer Energieaufwand, Entsorgung des Konzentrats
Strippung	keiner	geringer Effekt, kaum flüchtige organische Komponenten im HTC-Wasser.
Extraktion (flüssig-flüssig)	geringer Heizbedarf, gute Abtrennung von extrahierbaren organischen Substanzen	Zusätzlicher Trennschritt zur Regeneration des Extraktionsmittels/ Isolierung der abgetrennten Komponente. Hochmolekulare Substanzen schwer extrahierbar. Hohe Anforderungen an Extraktionsmittel.
Adsorption (auf Aktivkohle)	Adsorptionsfähigkeit gut für Aromaten und hochmolekulare KW (Huminsäuren)	hoher Regenerationsaufwand und Kohlebedarf für Einzeleinsatz. Geringe Selektivität und kompetitive Adsorption. Schlechte Adsorptionsfähigkeit für organische Säuren & kleine polare Moleküle
Membran- prozesse (Ultrafiltration/ Nanofiltration)	gute Abtrennung von gelösten Substanzen (anorg. + org.)	Wartungsaufwand, Kosten für Membranen, Fahrweise mit kurzen Zyklen wegen Foulings, Entsorgung des Konzentrats

Um die vorgeschlagenen Methoden zur Abwasserreinigung untersuchen zu können, wurde basierend auf dem Modell V3, s. Seite 34, ein modifiziertes Modell entwickelt, dass die organischen Bestandteile des Prozesswasser berücksichtigt. Dazu wurden Literaturwerte für die Anteile von Furfuralen, Säurebestandteilen, Zuckern, usw. im Wasser angenommen [40]. Die Literaturdaten wurden gemäß [30] umgerechnet, um die Anreicherung der Komponenten durch die Rezirkulation des Prozesswassers abbilden zu können. Die Modellzusammensetzung des Prozesswassers ist in Tabelle 17 beschrieben. Die daraus abgeleiteten Summenparameter zur weiteren Verwendung für die Auswahl der Reinigungsmethoden ist in Tabelle 18 zusammengefasst. Neben CSB und TOC sind die erwartete Phenolkonzentration, der Kohlenwasserstoff-Index (KW), sowie die Menge adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) dargestellt.

Tabelle 17: Modellzusammensetzung des rezirkulierten Prozesswassers

	Essig- säure	Ameisen- säure	Glukose	Brenz- catechin	HMF	Organ. Rest
g TOC/ g Komponente	0,40	0,26	0,40	0,66	0,57	0,5025
TOC %	34,78	1,93	0,28	2,16	0,85	60,00
Gew. %	39,66	3,38	0,32	1,49	0,68	54,46

Tabelle 18: Charakterisierung des Prozesswassersmodells durch Summenparameter

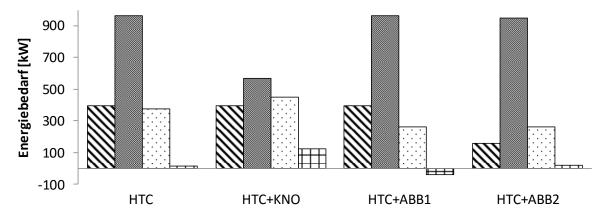
CSB in g/L	TOC in g/L	Phenolkonzentration in mg/L	KW-Index	AOX
26,1	10,0	328	0	0

Die Bewertung der Einleitbarkeit des Abwassers in Gewässer (Direkteinleitung) wurde anhand der Abwasserverordnung [41] beurteilt, die relevanten Grenzwerte sind in Anhang 3 zusammengefasst. Für die zu erreichende Abwasserqualität bei der Einleitung in kommunale Kläranlagen (Indirekteinleitung) wurde das Arbeitsblatt ATV-A 115 [42] herangezogen, die Grenzwerte sind in Anhang 4 zu finden.





Basierend auf den bestehenden Modellen, wurden 3 Konzepte miteinander verglichen: Die Behandlung mittels katalytischer Nassoxidation (KNO), die anaerobe biologische Behandlung (ABB1) unter Annahme der Verstromung des erzeugten Methangases, sowie die anaerobe biologische Behandlung (ABB2) bei der das erzeugte Methan zur Wärmebereitstellung für die HTC-Anlage verfeuert wird. Die energetische Auswertung der verglichenen Konzepte ist in Abbildung 32 dargestellt. Im Vergleich zur Ausgangssituation ohne Reinigung (HTC) steigt der Strombedarf bei der katalytischen Reinigung (KNO) stark an. Durch die exotherme Reaktion wird andererseits Wärme auf einem hohen Temperaturniveau frei, die für die thermische Trocknung genutzt werden kann. Im Falle der Methanerzeugung und Verstromung (HTC+ABB1) kann der gesamte Energiebedarf der Anlage über die Fermentationsstufe abgedeckt werden. Ob der Mehrgewinn an Strom bei ABB1, im Vergleich zur höheren Wärmemenge bei ABB2, die Investitionskosten für das kostenintensivere BHKW deckt, kann nicht allgemein beantwortet werden. Aus energetischer und finanzieller Sicht stellt sich die biologische Abbaubarkeit im Vergleich zur KNO als bessere Variante dar.



☐ Biomassevorwärmung ☐ thermische Trocknung ☐ Kühlbedarf Abwasser ☐ Strombedarf

Abbildung 32: Energiebedarf / Gewinn des HTC-Modells ohne Abwasserreinigung (HTC) und in Kombination mit den untersuchten Reinigungsmethoden: Katalytische Nassoxidation (KNO), Anaerobe biologische Behandlung mit Verstromung (ABB1) oder Verheizung (ABB2) des gewonnenen Biogases

Hinsichtlich der Reinigungsleistung ist das primäre Ziel einen Abbau von 90% des CSB-Wertes zu erreichen, der eine Direkteinleitung in Gewässer ermöglichen würde. Im Gegensatz zur KNO erreicht die 1-stufige biologische Behandlung diesen Wert nicht, wodurch als Option lediglich die Indirekteinleitung in Frage kommt. Um die Direkteinleitfähigkeit zu erreichen, kann in einer nachgeschalteten aeroben biologischen Behandlung der CSB-Wert weiter gesenkt werden. Die Kombination dieser beiden Verfahren wird als zweistufige biologische Behandlung bezeichnet (ZBB). Ein Vergleich der erreichten Reinigungsleistung, sowie der möglichen Abwasserentsorgungswege wird in Tabelle 19 gezeigt.

Tabelle 19: Vergleich der Reinigungsleistung und Einleitfähigkeiten von katalytischer Nassoxidation (KNO), anaerober biologischer Behandlung (ABB) und zweistufiger biologischer Behandlung (ZBB)

Verfahren	CSB-Abbaurate	Indirekt-	Direkt-
	in %	Einleitfähigkeit	Einleitfähigkeit
KNO	93,7	ja	ja
ABB	70,0	wahrscheinlich	nein
ZBB	94,0	ja	ja

Die Einschätzungen zur Einleitfähigkeit berücksichtigen mangels Daten dabei nicht die jeweiligen Grenzwerte für Stickstoff, Phosphor und Schwermetalle.





In einer semiquantitativen Analyse wurden die jährlichen Abgabekosten der Direkt- und der Indirekteinleitung miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Direkteinleitung um den Faktor 15 weniger Abgaben verursacht als der Weg über die kommunale Kläranlage. Die eingesparten Kosten liegen in einer Größenordnung, in dem eine zusätzliche Investition für die zweistufige Abwasserbehandlung wirtschaftlich Sinn machen kann. Die Kosten für eine KNO liegen sowohl bei der Investition, als auch im Betrieb deutlich über denen einer biologischen Behandlung, womit letztere insgesamt als die beste Option angesehen wird.

Modellierung der Synthesegasreinigung

Die Reinigung des Synthesegases aus der Flugstromvergasung wird separat betrachtet, da die verschiedensten Störkomponenten im Gas vorkommen und eine intensive Betrachtung erfordern. Das Ziel der Synthesegasreinigung ist die Erreichung der für den Gasmotor spezifischen Anforderungen bezüglich der Gasreinheit gemäß Tabelle 1. Darin sind vereinfacht die Hauptstörkomponenten und die maximal zulässigen Grenzwerte zusammengefasst. Die einzelnen Gasmotorenhersteller haben unterschiedliche Anforderungen bezüglich der Hauptkomponenten, sowie weiterer Spurenstoffe. Eine umfassendere Übersicht findet sich im Anhang auf S. 77. Für das betrachtete Szenario wurden nur die wesentlichen Störkomponenten berücksichtigt, um die Komplexität im Rahmen zu halten.

Im Folgenden wird zunächst eine kurze Auflistung der einzelnen Störkomponenten gegeben und deren mögliche negative Auswirkungen dargestellt:

- Partikel: Sind Bestandteile des Brennstoffs, die aus nicht umgesetztem Kohlenstoff (Restkoks), sowie den inerten Aschebestandteilen bestehen. Partikel können zu Erosion und Ablagerungen in nachfolgenden Anlagenteilen führen [43]. Die Partikelgrößen liegen bei Flugstromvergasern etwa im Bereich zwischen 1-100 µm.
- **Teere:** Als Teere werden höhere Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht größer als Benzol definiert [44]. Teere werden während der Pyrolyse, insbesondere bei biogenen Brennstoffen, freigesetzt und können, je nach Konzentration, beim Abkühlen des Gases kondensieren, wodurch Leitungen, Leitungseinbauten, etc. verstopft werden können.
- Schwefel: Schwefel liegt im Brennstoff vor und wird während der Vergasung zum Teil freigesetzt. Im Vergasungsbetrieb liegt molekularer Schwefel hauptsächlich als H₂S vor, in geringerem Maße in Form von COS. Obwohl Biomasse, im Vergleich z.B. zu Braunkohle, meist nur geringe Schwefelanteile hat, können die Mengen relevant werden. Schwefelverbindungen sind korrosiv für Apparate und Rohre, weil saure Lösungen entstehen können. Zudem wirkt Schwefel als Gift für eventuelle Katalysatoren.
- Stickstoff: Sowohl der Stickstoff im Brennstoff, als auch der Luftstickstoff können gasförmige Stickstoffverbindungen bilden. Während der Vergasung von Biomasse entsteht insbesondere Ammoniak (NH₃), in geringeren Mengen auch HCN und NO. Ammoniak kann die Schmierfähigkeit des Motoröls nachteilig beeinflussen, außerdem können die genannten Spezies als NO-Vorläufer dazu führen, dass die NO_x-Abgasgrenzwerte des Motors nicht eingehalten werden können.
- **Chlor:** Chlor tritt im Vergasungsprozess hauptsächlich als HCl auf und kann in Lösung eine starke Säure bilden, die zu Anlagenkorrosion führt.
- Alkalien: Alkalien kommen in der Asche von festen Brennstoffen vor und können zum Teil unter Vergasungsbedingungen oberhalb von 800°C flüchtig werden. Bei Abkühlen des Gases kondensieren diese aus und bilden Ablagerungen in Form kleiner Partikel, die zu Schädigungen führen. Typische Vertreter der Alkalien sind Natrium und Kalium [3].

Anhand eines Modell-HTC-Brennstoffs wurde ein Modell, in dem die wichtigsten Störkomponenten abgebildet werden, und eine geeignete Reinigungsstrategie entwickelt. Für die Gasreinigung wird in der Literatur zwischen der Kaltgas- (< 100°C Verfahrenstemperatur) und der Heißgasreinigung (400-1300°C Verfahrenstemperatur) unterschieden [3]. Da für den betrachteten Prozess das Gas bei Motoreintritt kalt vorliegen muss, konzentriert sich die Betrachtung auf die Kaltgasreinigung, da diese mit weniger Kosten





und geringerem technologischem Risiko verbunden ist. Im Folgenden wird kurz auf die Möglichkeiten der Reinigung hinsichtlich der einzelnen Komponenten eingegangen.

Partikel

Zur Abscheidung der Partikel kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht, die sich nach dem physikalischen Prinzip unterscheiden. Abbildung 33 fasst mögliche Technologien zusammen und stellt die möglichen Arbeitsbereiche in Abhängigkeit von Abscheidegrad und Partikelgröße dar. Für die Grobabscheidung von Partikeln bietet sich der Zyklon an, da dieser für hohe Temperaturen (bis über 1.000°C) geeignet ist und vergleichsweise geringe Kosten verursacht. Zum Erreichen der Anforderungen eines Gasmotors reicht der Abscheidegrad jedoch nicht aus. Hierzu werden filternde Abscheider (Gewebefilter, Kerzenfilter, etc.) oder Nasswäscher benötigt. Wäscher bieten hierbei die Möglichkeit neben den Partikeln auch weitere Verunreinigungen (NH₃, H₂S, HCl, sowie Teere) abzutrennen [43].

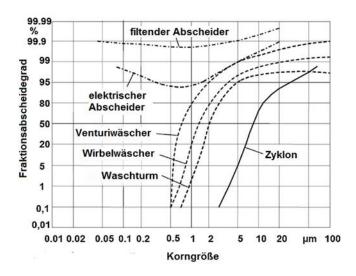


Abbildung 33: Staubabscheidegrade verschiedener Apparate in Abhängigkeit von der Korngröße [1].

Teere

Teerkomponenten sind zum Teil wasserlöslich und können mittels Wäscher aus dem Produktgas entfernt werden. Bei nicht wasserlöslichen Teeren ist es zielführend die Prozesstemperatur soweit abzukühlen, dass diese auskondensieren. In beiden Fällen kommt ein Wäscher zum Einsatz, da die Prozesstemperaturen, zumindest beim Wasser-Wäscher, in dem Zielbereich der zu erreichenden Taupunkte liegen.

Schwefel

Schwefel ist nur bedingt wasserlöslich, wodurch eine einfache Wäsche nur eine geringe Reduktion bewirkt. Aus der Kraftwerkstechnik gibt es kommerziell verfügbare Verfahren für die Abtrennung von Schwefel aus dem Produktgas basierend auf chemischer Absorption. Beispiele sind das Monoethanolamin- (MEA), das Diethanolamin- (DEA) und das Methyl-Diethanolamin- (MDEA)-Verfahren. Daneben gibt es die Möglichkeit Schwefel adsorptiv zu entfernen, wozu meist Aktivkohle verwendet wird, die im Temperaturbereich zwischen 10-70°C arbeitet. Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens hängt im Wesentlichen von der Anlagengröße, dem Prozessdruck, sowie der abzutrennenden Schwefelmenge ab [10]. Demnach kommen für die Produktgaskapazität eines atmosphärisch betriebenen Vergasers von < 25.000 Nm³/h und einer Schwefelmenge von < 10 t/Tag die Adsorption, sowie die trockene Sorption als Methoden in Frage.

Stickstoff

Gemäß den Anforderungen der Motorenhersteller liegt der Fokus hinsichtlich der benötigten Abscheidung der Stickstoffverbindungen im Produktgas auf der Entfernung von Ammoniak. Dieses ist sehr wasserlöslich und sollte daher mittels Nasswäscher abgetrennt werden.





Chlor

Chlor, in Form von HCI vorliegend, kann mit Ammoniak zwischen 250-280°C reagieren und Ammoniumchlorid (NH₄CL) bilden. Dieses Salz bildet bei Abkühlung Ablagerungen, die vermieden werden sollten. Daher sollte die Temperatur bis zur Abscheidung oberhalb von 300°C gehalten werden. Sowohl HCI, als auch Ammoniumchlorid können im Nasswäscher sehr effektiv abgeschieden werden.

Alkalien

Da Alkalien unterhalb von 300°C kondensieren, können sie im Wäscher abgeschieden werden, die Prozesstemperatur sollte demnach bis zur Abscheidung oberhalb dieser Temperatur gehalten werden. Eine weitere Möglichkeit ist es den Alkaliengehalt bereits während der Aufbereitung der HTC-Kohle, beispielsweise durch Auswaschen, zu reduzieren, sodass während der Vergasung die Freisetzung reduziert wird.

Eine Zusammenfassung der Produktgasverunreinigungen und die jeweils anwendbaren Reinigungsverfahren ist in Tabelle 20 dargestellt. Abgesehen von Schwefel können sämtliche Verunreinigungen mittels Nasswäsche aus dem Produktgas entfernt oder zumindest reduziert werden.

Tabelle 20: Mögliche Reinigungsverfahren für die Reinigung des Produktgases

Verunreinigung	Partikel	Teere	Ammoniak	Schwefel	Chlor	Alkalien
Verfahren	Zyklon					
	Filter					
	Wäscher	Wäscher	Wäscher		Wäscher	Wäscher
		Reformer		z.B. Aktivkohle		

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde das in Abbildung 34 dargestellte Reinigungsschema der Anlage entwickelt und näher untersucht. Dieses ist angelehnt an die Anlagenkonfiguration VG2 aus Tabelle 11. Hierbei werden in einem ersten Schritt die groben Partikel mittels Zyklon aus dem Produktgas abgeschieden. Anschließend wird zur Kühlung Wasser eingespritzt, um das Gas auf 600°C abzukühlen und in den zulässigen Temperaturbereich eines konventionellen Wärmetauschers zu kommen. In einem anschließenden Wärmetauscher wird die Luft zur Vergasung auf 500°C vorgeheizt und das Gas anschließend in einem weiteren Wärmetauscher auf 300°C abgekühlt. Die Eintrittstemperatur eines Wäschers ist üblicherweise unterhalb von 100°C [45], in der Literatur finden sich jedoch Beispiele, bei denen diese bei bis zu 300°C erfolgreich eingesetzt wurden [44].

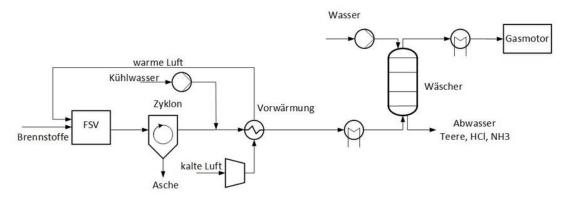


Abbildung 34: Schematische Darstellung des untersuchten Reinigungsverfahrens





Die wesentlichen Annahmen und Restriktionen des Simulations-Modells sind:

- Für die Berechnung von NH₃ wurde aufgrund unzureichender experimenteller Werte angenommen, dass während der Vergasung maximal 80% des brennstoffgebundenen Stickstoffs in Ammoniak umgewandelt werden [43]. Danach ergibt sich eine Beladung von ca. 2.500 mg/Nm³ im Produktgas. Dieser Wert ist stark brennstoffabhängig und nur eine erste Abschätzung. Messwerte für Braunkohle finden sich ab S. 52 in AP3.3. HCN wurde aufgrund der zu erwartenden, sehr niedrigen Gehalte nicht berücksichtigt.
- Schwefel wurde nur als H₂S berücksichtigt, da sich COS bei niedriger Temperatur in H₂S umwandelt und daher nicht messbar auftritt.
- Als Teere wurden nur Toluol (50 mg/Nm³) und Naphthalin (150 mg/Nm³) angenommen, da diese als einzige Komponenten bei Messungen in einem sinnvollen Betriebspunkt nachgewiesen werden konnten.
- Chlor wurde in dem untersuchten Brennstoff nicht nachgewiesen und daher nicht berücksichtigt.
- Alkalien wurden bei dem Modell vernachlässigt. Da für den untersuchten Modellbrennstoff die Summe der Alkalien (Na₂O, K₂O) in der Asche im unteren einstelligen %-Bereich liegt, werden keine diesbezüglichen Probleme erwartet.

Der Wäscher wurde so eingestellt, dass eine Ausgangstemperatur des Gases von 65°C erreicht wird. In diesem Bereich kondensiert Naphthalin bei der angenommenen Beladung aus, während die belastete Wassermenge auf ein Minimum reduziert wird. Für den praktischen Betrieb könnte auch eine Rezirkulation des Abwassers in Betracht gezogen werden und die Temperaturen reduziert werden ohne die benötigte Menge Waschwasser zu erhöhen. Um die Effizienz der NH₃-Abscheidung zu untersuchen, wurde das Modell einer Siebbodenkolonne implementiert. Abbildung 35 zeigt den Verlauf der NH₃-Menge im Produktgas abhängig von der Anzahl Böden für verschiedene Anlagengrößen. Es zeigt sich, dass der angestrebte Grenzwert für die Gasmotoreignung bereits nach dem dritten Boden erreicht werden kann.

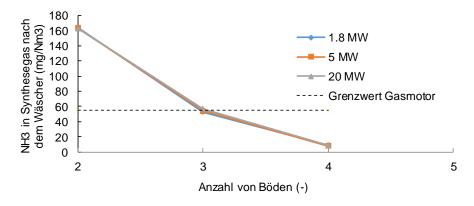


Abbildung 35: Reinigungsleistung der Bodenkolonne hinsichtlich NH₃-Abscheidung

Die simulierte Gasqualität nach der Vergasung, sowie die erzielten Ergebnisse der Gasreinigung mittels Wäscher sind in Tabelle 21 zusammengefasst. In der Wäsche kann das Naphthalin vollständig abgeschieden werden, das enthaltene Toluol kann den Wäscher hingegen aufgrund des sehr niedrigen Taupunkts ungehindert passieren. Wie bereits erwähnt, kann H₂S nur bedingt im Wäscher abgeschieden werden. Der hauptsächliche Effekt der Gasreinigung liegt damit bei der NH₃-Reduzierung. Es lassen sich demnach mit der untersuchten Synthesegasreinigung alle betrachteten Grenzwerte des Synthesegases für die gasmotorische Nutzung einhalten.





Tabelle 21: Zusammenfassung der simulierten Belastung des Synthesegases mit den Hauptstörkomponenten vor und nach dem Wäscher, sowie das zu erreichende Reinigungsziel gemäß [1–3]

	Nach der Vergasung [mg/Nm³]	Nach dem Wäscher [mg/Nm³]	Reinigungsziel [mg/Nm³]
NH ₃	2472,5	52,5	< 55
H₂S	192,1	177,2	< 1.150
Toluol	50	50,2	Σ < 100
Naphthalin	150	0,0	7 < 100

Fazit

Das betrachtete Szenario stellt lediglich eine mögliche Variante der Synthesegasreinigung dar. Die Gaszusammensetzung wurde für einen Modellbrennstoff untersucht, der bezüglich der Störkomponenten sowohl Literaturwerte, als auch Messdaten von vergleichbaren Brennstoffen enthält. Für diesen betrachteten Fall konnte eine ausreichende Gasqualität erreicht werden. Eine endgültige Gasreinigung sollte auf Grundlage eines bekannten Brennstoffes erfolgen, der hinsichtlich der kritischen Größen intensiv untersucht wurde. Die Aschezusammensetzung (Alkalien), der Schwefelgehalt, Chlorgehalt, sowie die Freisetzung von Brennstoffstickstoff als NH3 oder HCN hängen stark vom Brennstoff ab und erfordern eine differenziertere Betrachtung.





AP3: Validierung der Grundlagen an einer Flugstrom-Technikumsanlage

In AP3 werden Vergasungsversuche an einer Vergasungsanlage im Technikumsmaßstab durchgeführt. Ziel ist es zum einen wesentliche Elemente einer full-scale Anlage im kleineren Maßstab zu testen. Zum anderen sollen die in AP2 gewonnenen Grundlagenuntersuchungen und die davon abgeleiteten Modelle mit Hilfe der Messdaten der Großanlage validiert werden.

AP3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Im Folgenden wird der Aufbau der Versuchsanlage, im Wesentlichen bestehend aus dem Flugstromvergaser und der Brennstoffdosierung, vorgestellt. Um eine hohe Gasqualität und Vergasungseffizienz zu erzielen, spielt außerdem der Vergasungsbrenner eine entscheidende Rolle. Die diesbezüglich durchgeführten Arbeiten werden im Anschluss näher erläutert.

100kW-Flugstromvergaser

Der im Rahmen dieses Projektes entwickelte Vergaser wurde mit der Zielsetzung entwickelt, möglichst vergleichbare Vergasungsbedingungen wie bei einer full-scale Anlage zu erreichen. Im Vergleich zu labormaßstäblichen Anlagen, wie den in AP2.1 verwendeten, sollte daher ein autothermer Betrieb erreicht werden. Ein konstanter Betrieb sollte demnach ohne zusätzliche elektrische oder gasgefeuerte Zusatzheizung möglich sein. Um den Einfluss der mit sinkender Anlagengröße spezifisch zunehmenden Wärmeverluste gering zu halten, wurde daher eine zu erreichende Brennstoffleistung von 100kW als Auslegungsgröße verwendet. Die Brennstoffdosierung sollte vom Funktionsprinzip her hochskalierbar sein, um spezifische und übertragbare Erkenntnisse bezüglich der Fördereigenschaften von HTC-Kohle zu gewinnen. Daher wurde eine pneumatische Dichtstromförderung verwendet, die in ähnlicher Funktion auch bei Flugstromvergasern im MW-Bereich verwendet wird [46–48]. Ein Fließbild der entwickelten Anlagentechnologie ist in Abbildung 36 dargestellt.

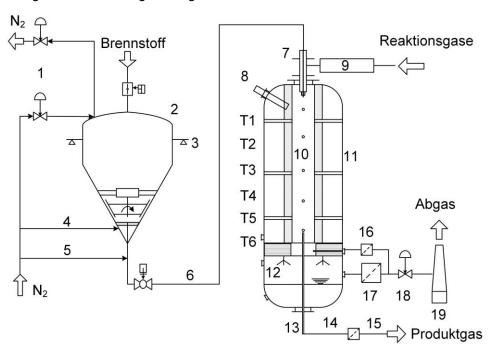


Abbildung 36: Vereinfachtes Fließbild der Vergasungsanlage. (1) Dosierungs-Druckregelsystem, (2) Druckbehälter Dosierung, (3) Wägezellen, (4) Fluidisierungsgas, (5) Zusatzgas, (6) Förderleitung, (7) Brenner, (8) Kamera, (9) Gasvorheizung, (10) Reaktionskammer, (11) Druckbehälter Vergaser, (12) Wasserquench, (13) beheizte Probenamelanze, (14) Feuchtesensor, (15) Partikelentnahme und Gasanalyse, (16) Teerentnahmestelle, (17) Keramikkerzenfilter, (18) Druckregelventil, (19) Produktgasfackel.





Der Brennstoff wird im Dosierbehälter gelagert, mit Stickstoff bedrückt und kontrolliert zum Vergaser gefördert. Dafür wird im unteren Bereich der Dosierung Fluidisierungsgas eingebracht, das den staubförmigen Brennstoff fließfähig macht. Im Verlaufe der Inbetriebnahme der Anlage zeigte sich, dass eine Fluidisierung des Brennstoffs mit den in AP2.1 gezeigten Eigenschaften möglich ist. Allerdings bildeten sich in unregelmäßigen Abständen Brücken oberhalb der Fluidisierungszone oder Kanäle, durch die das Fluidisierungsgas entweichen konnte. Beides führt zu einem Abbruch der Brennstoffförderung. Daher wurden im Verlauf des Projekts verschiedene Versuche unternommen diese Phänomene zu unterbinden, z.B. durch das Auflockern mittels seitlicher Gaseindüsung oder eine vertikale mechanische Auflockerung. Zielführend war letztendlich eine Auflockerung durch ein mechanisches Rührwerk, wie in Abbildung 36 schematisch dargestellt.

Der Vergaser selbst besteht aus einem wassergekühlten Druckmantel und einer mehrschichtigen, hochtemperaturfesten Ausmauerung im Inneren, in die zusätzlich elektrische Heizer für den Aufheizprozess integriert sind. Der Brennstoff wird mit dem vorgeheizten Vergasungsmedium über einen Top-Down-Brenner in den Reaktionsraum eingebracht. Am Ende der Reaktionszone wird das heiße Gas durch Eindüsen von kaltem Wasser (Wasserquench) abgekühlt. Der Vergaser ist für einen nichtschlackenden Betrieb ausgelegt (d.h. ohne Ascheverflüssigung) und kann mit verschiedenen Vergasungsmedien betrieben werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden Luft und Wasserdampf verwendet. Das Produktgas wird mittels eines Keramikkerzenfilters von Partikeln befreit und in einer Produktgasfackel verbrannt. In Abbildung 37 (links) ist die Gesamtanordnung der Hauptkomponenten als CAD-Modell dargestellt, rechts ist ein Schnittbild des Vergasers mit der Ausmauerung zu sehen.

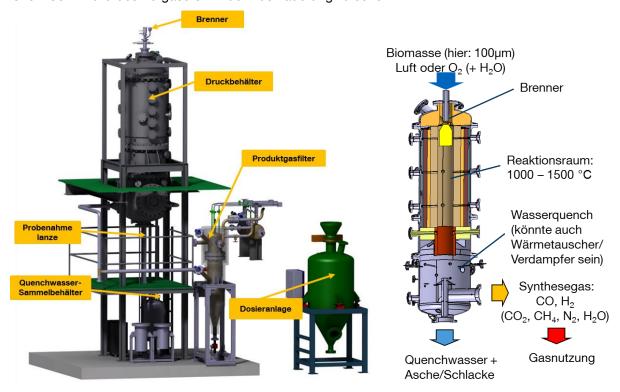


Abbildung 37: Räumliche Anordnung der Hauptkomponenten der 100kW-Versuchsanlage als CAD-Modell (links) und Schnittansicht des inneren Aufbaus des Vergasers (rechts)

Für die Gesamtanlage wurde eine zentrale Steuerung auf Siemens Step7-Basis (SPS) implementiert, um einen hohen Automatisierungsgrad und eine hohe Anlagenlagensicherheit zu ermöglichen. Die Benutzeroberfläche wurde in WinCC programmiert, sie ist in Abbildung 38 dargestellt. Die Datenerfassung erfolgte ebenfalls über WinCC, außerdem wurde ein flexibles Datenerfassungs- und Anzeigetool in Matlab programmiert, über das Daten mittels OPC-Schnittstelle ausgetauscht werden können. Hiermit können





online die zeitlichen Verläufe beliebiger Variablen überwacht und aufgezeichnet werden, eine Darstellung der graphischen Oberfläche befindet sich im Anhang.

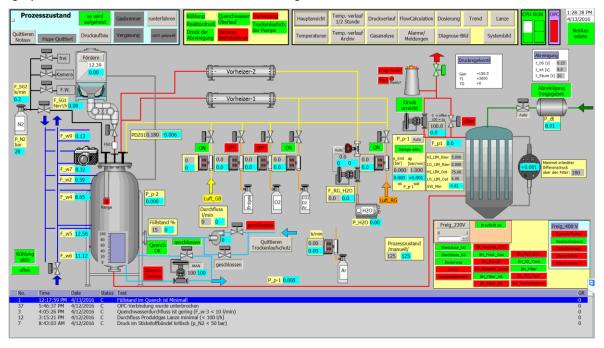


Abbildung 38: Hauptansicht der graphischen Benutzeroberfläche (GUI) der entwickelten Vergasungsanlage

Entwicklung Brennertechnologie

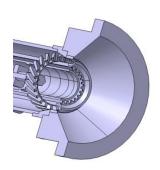
Der Brenner stellt eine wesentliche Komponente der Vergasungsanlage dar, die mehrere Anforderungen erfüllen muss. Die Anforderungen und die jeweils gewählte Lösung sind im Einzelnen aufgeführt:

- Vorheizung des Reaktionsraums: Vor Beginn der Vergasungsversuche muss die thermisch träge
 Ausmauerung auf die erwartete Temperatur im stabilen Vergasungsbetrieb gebracht werden.
 Hierzu können die elektrischen Heizer in der Ausmauerung verwendet werden, die allerdings
 maximal 900°C Reaktortemperatur ermöglichen. Die Aufheizung auf Betriebstemperatur wird
 darauf aufbauend mit einem Erdgasbrenner erreicht, um den Verbrauch von HTC-Brennstoff für
 die Aufheizung zu reduzieren. Der Erdgasbetrieb ist zudem weniger komplex und leichter zu
 automatisieren. Der Erdgasbrenner ist in den Vergasungsbrenner integriert.
- Durchmischung von Brennstoff und Vergasungsmedium: Der Brennstoffstrom von der Dosierung muss mit dem vorgeheizten Vergasungsmedium durchmischt werden, um eine gleichmäßige Stöchiometrie zu erreichen. Dabei ist es insbesondere wichtig eine kontinuierliche Strömung aller Medien zu gewährleisten. Der gewählte Brenner hat daher einen Mehrkanalaufbau: Der Brennstoff wird zunächst mit einem Teil der vorgeheizten Vergasungsluft vermischt und unterhalb der Zündgrenze des Gemisches unverdrallt in den Flammenbereich eingebracht. Die Strömungsführung ist dabei so ausgelegt, dass sich der Brennstoff an keiner Stelle ablagern und zu Verstopfungen führen kann.
- Flammenstabilisierung: Um eine lokal hohe Temperatur zu erreichen und die Partikel möglichst lange in der heißen Zone verweilen zu lassen, werden Flammenstabilisierungen verwendet. Diese haben zudem die Funktion die Flamme fortlaufend neu zu zünden. Der verwendete Brenner stellt dies über starke Verdrallung der nicht mit dem Brennstoff eingebrachten Luft in einem Sekundärluftkanal sicher. Durch den Drall sollen interne Rezirkulationszonen entstehen, die heiße Gase an die Flammenwurzel zurückführen und hier eine stabile Entflammung ermöglichen. Außerdem kommt es durch die drallinduzierte Turbulenz zu einer guten Vermischung.





Es wurde zunächst ein vorhandenes Brennerdesign verwendet. Um die Eignung für die oben genannten Anforderungen zu überprüfen, wurden CFD-Simulationen mit den erwarteten Stoffströmen im Vergasungsbetrieb durchgeführt. Primäres Ziel war es die Ausbildung von internen Rezirkulationszonen nachzuweisen. In Abbildung 39 ist links die Mündung des verwendeten Brenners im Schnitt dargestellt. Rechts sind die Bereiche negativer Strömungsgeschwindigkeit des mittels CFD simulierten Strömungsfelds im Nahbrennerbereich zu erkennen. Demnach wird eine interne Rezirkulation mit dem vorhandenen Brennerdesign erreicht.



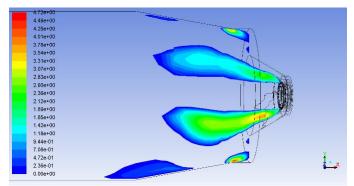
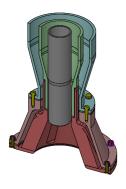


Abbildung 39: Schnittbild des ursprünglich verwendeten Brennerdesigns mit den drei Brennerregistern (links). CFD-Simulation der Ausbildung von Rezirkulationszonen im Nahbrennerbereich (rechts). Dargestellt sind die Bereiche negativer Geschwindigkeiten

Für die durchgeführten Versuche wurde das oben beschriebene Brennerdesign verwendet. Da der Brenner nicht speziell für die verwendete Versuchsanlage konzipiert wurde, mussten einige Beschränkungen berücksichtigt werden. Zum einen ist der Brenner ausschließlich für atmosphärischen Betrieb geeignet. Zum anderen musste die Vorheiztemperatur der Luft aus Materialgründen auf 300°C begrenzt werden. Außerdem ist die Strömungsführung zwar geeignet für die verwendeten Stoffströme, jedoch nicht darauf optimiert. Daher wurde aufbauend auf einem ähnlichen Grunddesign ein optimierter Brenner entwickelt und gefertigt, der einen Betrieb ohne die genannten Restriktionen ermöglicht.

Dazu wurden zunächst verschiedene Brennerdesigns mit unterschiedlichen Möglichkeiten der Flammenstabilisierung nach [49–51] untersucht. Die Bewertung und Auswahl erfolgte anhand der Strömungsbilder aus der CFD-Simulation. Die verschiedenen untersuchten Designs zur Flammenstabilisierung sind im Anhang aufgeführt. Die zwei am besten geeigneten Konzepte sind in Abbildung 40 (links u. Mitte) gezeigt. Links stellt eine Brennermündung mit tangentialen Schlitzen dar, durch die die Sekundärluft strömt und dabei verdrallt wird. Die Lösung in der Mitte ist ähnlich der ursprünglichen Lösung mit einem optimierten Drallerzeugerdesign. Rechts ist der gesamte Brenneraufbau mit Schaufelgitter dargestellt.



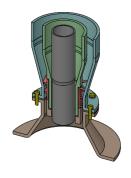




Abbildung 40: Optimiertes Brennerdesign mit Drallerzeugung durch tangentiale Schlitze (links) oder Schaufelgitter (Mitte), sowie Gesamtansicht des Vergasungsbrenners (rechts)





Von den beiden dargestellten Optionen wurde das Design mit optimiertem Schaufelgitter realisiert, wobei mit dem Brenner ein Austausch der Brennermündung möglich ist, um zukünftig auch alternative Designs verwenden zu können.

AP3.2 Versuchsmethodik und durchgeführte Versuche

Die Versuche in AP3 haben das Ziel die Eignung unterschiedlicher Brennstoffe für die Flugstromvergasung mit Luft zu untersuchen. Es sollen grundsätzliche Zusammenhänge bei der autothermen Vergasung untersucht und die wesentlichen Einflussfaktoren bestimmt werden. Mit dem entwickelten Versuchsaufbau und den verfügbaren Messmethoden sind prinzipiell sehr viele Untersuchungen möglich, daher musste vorab eine reduzierte Versuchsmatrix entworfen werden. Als die wichtigsten Untersuchungsschwerpunkte wurden daher der Einfluss der Betriebsparameter, sowie der Brennstoffe selbst auf die Vergasung bestimmt. Als Hauptbetriebsparameter wurden die Luftzahl λ , sowie die Dampfzugabe in den Prozess variiert. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen, wurden Standardbetriebsbedingungen festgelegt, die bei jeder durchgeführten Kombination der Betriebsparameter gleich belassen wurden. Diese sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Standardbedingungen bei den Versuchen am Flugstromvergaser

Vorheiztemp. Luft [°C]	Brennstoffleistung [kW]	Solltemp. el. Heizung [°C]	Lanzeneinschub vom Quench gemessen [mm]
300	70	1.050	80

Die wichtigsten Messgrößen sind der Umsatz des Brennstoffes (bzw. des Kohlenstoffs), der Kaltgaswirkungsgrad, sowie die Teerbeladung des Produktgases. Diese wurden jeweils bei jedem Betriebspunkt ausgewertet. Tabelle 23 zeigt eine Übersicht aller durchgeführten Versuche. Neben den Standardversuchen wurden bei manchen Betriebspunkten zusätzliche Messungen bei veränderten Betriebsbedingungen oder mit weiteren Messmethoden durchgeführt. Dabei wurde die Leistung des Vergasers, sowie die Länge der Reaktionszone über den Einschub der Probenahmelanze variiert. Außerdem wurden H₂S-, NH₃-, HCN- und NO-Messungen durchgeführt.

Tabelle 23: Übersicht der durchgeführten Versuche am autothermen Flugstromvergaser: X sind die Standardversuche bei Grundeinstellung wie oben beschrieben. Zusätzlich dazu durchgeführte Versuche sind: # bei um 1.2 m eingeschobener Probenahmelanze, * bei 120 kW Brennstoffleistung, (N) NH₃-, HCN- und NO-Messung, (S) H₂S-Messung. □ beschreibt die Dampfzugabe.

	Π [kg/kg]	RB_BKS	SCI_ETC	SCI_GS	SCI_BUC	ING_SA	Maisspindel
λ=0,35	0	X	X #* (S)	X	X	X	X
	0	X* (N)	X	X (S)	Χ	Χ	X
	0,2	X		X (S)	X		
λ=0,4	0,4	X		X (S)	X		
	0,6			X	X		
	0,8			X (S)			
	0	X (N)	X (S)	X # (S)	Χ	Χ	X
λ=0,45	0,2	X		X			
λ=0,43	0,4	X		X			
	0,6			X			
	0	X # (N)	X (S)	X #* (S)	Χ	Χ	X
λ=0,5	0,2	X (N)					
	0,4	X (N)					
λ=0,55	0	X (N)	X (S)	X (S)	X	X	Х
λ=0,6	0	X (N)		X (S)	X		





Es konnten aufgrund von zeitlicher Begrenzung und Brennstoffverfügbarkeit nicht alle möglichen Betriebsparameter untersucht werden. Für jeden Brennstoff wurde daher zunächst λ als Haupteinflussgröße variiert. Insgesamt wurden mit SCI_GS, SCI_BUC und RB_BKS die meisten Versuche durchgeführt, weil für diese Brennstoffe in AP2 auch Grundlagenuntersuchungen zur Vergasungskinetik durchgeführt wurden. Die Ergebnisse daraus wurden zur Validierung der Vergasungsmodelle verwendet und sind in AP3.4 dargestellt.

AP3.3 Ergebnisse zur autothermen Flugstromvergasung mit Luft

Die wichtigsten Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche werden in AP3.3 vorgestellt. Dabei wurden Standardversuchsbedingungen gewählt, die einen Betrieb der elektrischen Heizungen beinhalten. Hintergrund ist, dass möglichst vergleichbare Versuchsbedingungen erreicht werden sollten und ein stabiler Betrieb innerhalb eines Versuchstages erreicht werden sollte. Eine wesentliche Anforderung an den Vergaser war allerdings das Erreichen eines autothermen Betriebs. Daher wurde zunächst nachgewiesen, dass ein autothermer Betrieb möglich ist und untersucht welchen Einfluss die elektrische Heizung auf den Prozess hat. Dazu wurde ausgehend von dem elektrisch vorgeheizten Reaktor ein Betriebspunkt unter konstanten Vergasungsbedingungen bei ausgeschalteter elektrischer Heizung über einen möglichst langen Zeitraum eingestellt und der Temperaturverlauf im Vergaser ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 41 dargestellt.

Zu Beginn des Versuchstages wurden die elektrischen Heizer abgeschaltet und der Vergaser im Gasbrennerbetrieb weiter aufgeheizt. Es ist zu erkennen, dass trotz der Aufheizung bereits ein deutlicher Temperaturabfall an der Position der Heizer zu erkennen ist. Anschließend wurde der Gasbrenner abgeschaltet und der Vergaser mit RB_BKS bei konstanter Leistung und Luftzahl fast 9 Stunden kontinuierlich betrieben. Die dargestellten Werte T_p1-T_p6 zeigen den zeitlichen Verlauf der Temperaturen entlang des Reaktionsraums, s. Abbildung 36. Es ist zu erkennen, dass diese im oberen Reaktorbereich lange Zeit ansteigen, über die Reaktorhöhe bildet sich ein abfallendes Temperaturprofil aus. Ab 18:00 Uhr kam es zu mehrfahren Abbrüchen des Betriebes. Nach ca. 9 Stunden stellt sich ein fast konstanter Betrieb des Vergasers ein, wobei die Temperatur an den Heizern noch weiter abfällt. Es wurde abgeschätzt, dass diese erst nach weiteren ca. 5 Stunden stabil werden würde. Dass der Temperaturverlauf an der Heizerposition kaum mit dem Verlauf der Reaktionsraumtemperatur korreliert und ein stabiler Betrieb bei ausgeschalteter Heizung erreicht werden konnte, weist den autothermen Betrieb nach. Die Nutzung der elektrischen Heizung verringert lediglich die thermischen Verluste, die bei der im Vergleich zur Großanlage kleinen Leistungsgröße sonst überproportional wären.

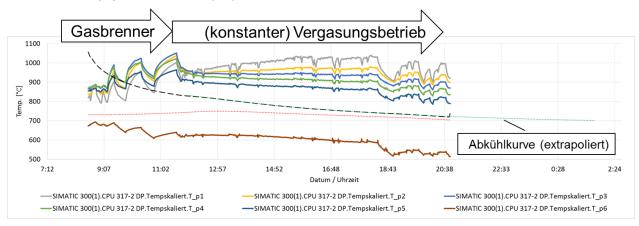


Abbildung 41: Langzeitversuch zum Nachweis des autothermen Betriebes bei deaktivierter elektrischer Heizung und konstantem Vergasungsbetrieb mit RB_BKS. Gestrichelte Linien sind die an der Heizerposition gemessenen Temperaturen.





Einfluss der Betriebsparameter und Brennstoffe auf die Anlagenperformance

Die im Folgenden gezeigten Versuche wurden unter den in Tabelle 22 beschriebenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Daten wurden jeweils an einem konstanten Betriebspunkt des Vergasers ausgewertet. Im Vergleich zu dem oben gezeigten Langzeitversuch konnte ein stabiler Punkt durch entsprechende Reaktorvorheizung mit Erdgas und die Verwendung einer konstanten Temperatur der elektrischen Heizer wesentlich schneller erreicht werden.

Reaktortemperatur

Die im Reaktor vorherrschenden Temperaturen bestimmen wesentlich den Brennstoffumsatz, da die Reaktionskinetik stark temperaturabhängig ist. In Abbildung 42 sind die Innenwandtemperaturen des Reaktors in Abhängigkeit von λ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem λ die Temperaturen besonders im Flammenbereich (T_p1 und T_p2) deutlich ansteigen. Entlang der Reaktorlänge vergleichmäßigt sich der Verlauf bedingt durch die stattfindenden endothermen Reaktionen und steigende Wärmeverluste. Am Auslass des Reaktors (T_p6) werden nur noch niedrige Werte um 800°C erreicht, da in diesem Bereich der Wasserquench ist.

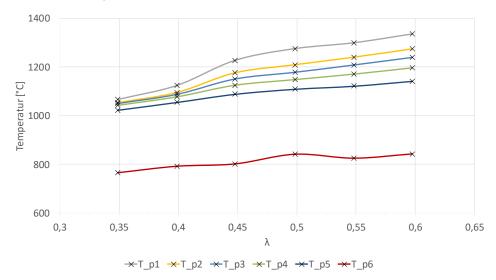


Abbildung 42: Einfluss von λ auf den axialen Temperaturverlauf im Reaktionsraum bei Verwendung von SCI_GS

Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung des Produktgases bestimmt dessen Heizwert und hat Einfluss auf die weiteren Nutzungsmöglichkeiten. Im Vergleich zur Vergasung mit reinem Sauerstoff oder Wasserdampf besteht bei Luftvergasung das Produktgas zu einem hohen Anteil aus Stickstoff. Die daraus resultierend geringen Heizwerte und Verbrennungseigenschaften müssen bei der Auswahl von geeigneten Kraftmaschinen (z.B. Gasturbine, Gasmotor) berücksichtigt werden. Durch Variation der Betriebsparameter lässt sich die Zusammensetzung des Gases in bestimmten Grenzen beeinflussen. Die Gaszusammensetzung bei Variation von λ und Dampfzugabe sind in Abbildung 43 dargestellt.

Der Stickstoffanteil im Gas gibt dabei qualitativ Aufschluss darüber in welchen λ -Bereichen eine Volumenvergrößerung durch chemische Reaktionen stattfindet, da sich ohne Brennstoffreaktionen bei λ -Erhöhung der Wert theoretisch stetig an den Luftstickstoffgehalt von 79 Vol.-% annähern würde. Es ist zu erkennen, dass die Veränderung von λ im unteren Bereich den Stickstoffanteil kaum beeinflusst, was darauf schließen lässt, dass die Reaktionen besonders in diesem Bereich stattfinden. Zusätzlich entstehen bei niedrigen λ -Werten neben den Hauptgasen noch geringe Mengen Methan als Restprodukt der Pyrolyse. Ab λ =0,5 ist fast kein Methan mehr vorhanden und der Stickstoffanteil im Gas steigt merklich an. Die Zugabe von Dampf führt zu einer Verschiebung der Gaszusammensetzung zugunsten von H2, H2O und





CO₂ und in geringerem Maße Methan. Gleichzeitig nimmt der Anteil CO ab und der Stickstoffgehalt verringert sich. Dadurch können die Verbrennungseigenschaften des Gases beeinflusst werden.

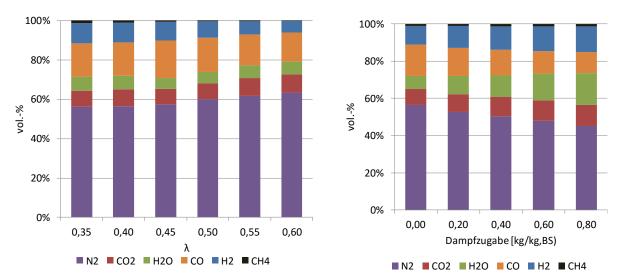


Abbildung 43: Einfluss von λ (links) und der Dampfzugabe bei konstanter Luftzahl λ =0,4 (rechts) auf die feuchte Produktgaszusammensetzung am Beispiel SCI_GS

Optimierung von C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad

Ziel der Vergasung ist es ein möglichst heizwertreiches Gas bei gleichzeitig hoher Vergasungseffizienz zu erreichen. Daher ist es nicht ausreichend nur die Gaszusammensetzung zu betrachten. Entscheidend ist, wieviel der über den Brennstoff eingebrachten Leistung nach der Vergasung noch im Produktgas enthalten ist. Die dies beschreibende Größe, den Kaltgaswirkungsgrad (CGE), beeinflusst dabei zum einen der Heizwert (Hu), zum anderen aber auch die Menge des erzeugten Produktgases (die Gasausbeute). Der gemessene Zusammenhang zwischen diesen Größen ist in Abbildung 44 (links) dargestellt. Zur Verdeutlichung ist die Zusammensetzung der jeweils dabei erzielten Heizwerte rechts nochmal aufgegliedert nach den heizwertreichen Gaskomponenten dargestellt.

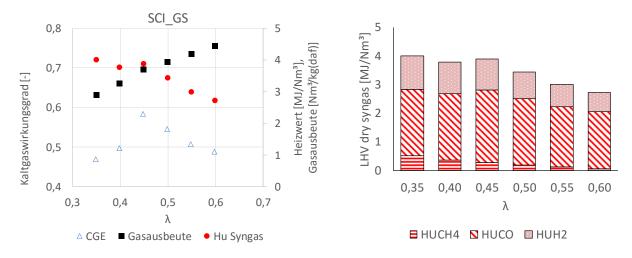


Abbildung 44: Zusammenhang zwischen den gemessenen Größen Heizwert, Gasausbeute und dem Kaltgaswirkungsgrad (CGE) (links), sowie die erreichten volumetrischen Heizwerte mit den Anteilen der heizwertreichen Gaskomponenten (rechts), jeweils für SCI_GS





Bei der reinen Luftvergasung ohne Dampfzugabe ist der Hauptenergieträger im Produktgas CO. Trotz der geringen Gasanteile des Methans, s. Abbildung 43, hat dieses durch die hohe volumetrische Energiedichte ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf den Gemisch-Heizwert des Gases.

In Abbildung 44 (links) ist gut zu erkennen, dass sich ein Optimum bezüglich des Kaltgaswirkungsgrades in Abhängigkeit von λ erreichen lässt – in diesem Fall wurden knapp 60% Kaltgaswirkungsgrad erreicht. Dieses Optimum ist insbesondere vom verwendeten Brennstoff abhängig. Daher wurde für die getesteten Brennstoffe jeweils eine Parametervariation durchgeführt, um dieses Optimum zu finden. Neben dem Kaltgaswirkungsgrad wurde der Umsatz des Brennstoffkohlenstoffs betrachtet, da dieser die wesentliche Limitierung bei der Luftvergasung darstellt. Beide Größen, der Kohlenstoffumsatz (CC), sowie der Kaltgaswirkungsgrad (CGE) wurden über zwei unterschiedliche Methoden bestimmt. Einerseits wurde die erzeugte Produktgasmenge über einen N₂-Tracer mittels Gasanalytik (ga) bestimmt und darüber die Kohlenstoffbilanz geschlossen, sowie der Wirkungsgrad berechnet [52]. Alternativ wurden Partikel aus dem heißen Reaktionsbereich entnommen und mittels ash-tracer (at) Methode untersucht [53–55]. Beide Methoden verwenden weitgehend unterschiedliche Messgrößen und ermöglichen beim Vergleich der Ergebnisse daher eine Bewertung der Plausibilität der Ergebnisse.

In Abbildung 45 sind die Brennstoffe ING_SA (links) und SCI_BUC (rechts) dargestellt. ING_SA stellt dabei einen prinzipiell problematischen Brennstoff mit sehr hohem Aschegehalt und niedrigem Heizwert dar, wodurch nur vergleichsweise niedrige Prozesstemperaturen erreicht werden. Dennoch werden hohe Umsätze und Kaltgaswirkungsgrade von ca. 58% erreicht, was auf eine hohe Reaktivität, bedingt durch katalytische Effekte der Asche, schließen lässt. Bei SCI_BUC stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden weniger gut überein. Der Verlauf des Kaltgaswirkungsgrads ist relativ flach, ein Bestpunkt liegt zwischen $0.45 < \lambda < 0.5$.

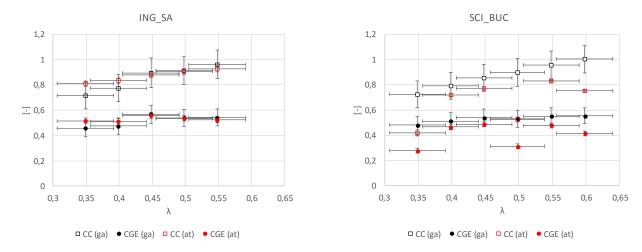
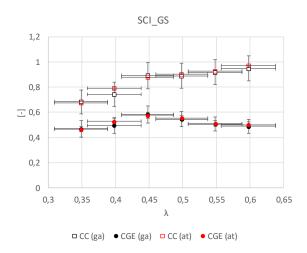


Abbildung 45: Einfluss von λ auf Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für ING_SA und SCI_BUC bei Standardbedingungen.

Abbildung 46 stellt die Ergebnisse für SCI_GS und RB_BKS dar. Für SCI_GS stimmen Gasanalyse- und ash-tracer-Methode sehr gut überein. Es prägt sich ein klares Maximum des Kaltgaswirkungsrad von 60% bei λ =0,45 aus, ein vollständiger Umsatz wird hingegen erst bei λ =0,6 erreicht. Bei RB_BKS werden unplausible Werte oberhalb von 100% Umsatz erreicht, was auf Messungenauigkeiten während der Versuche hindeutet.







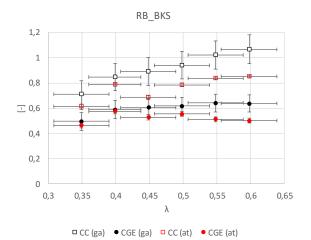
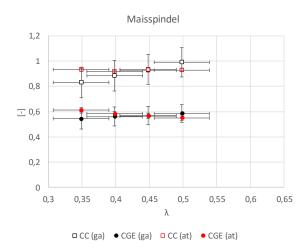


Abbildung 46: Einfluss von λ auf Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für SCI_GS und RB_BKS bei Standardbedingungen

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse für Maisspindel und SCI_ETC. Maisspindel stellt dabei eine Rohbiomasse dar. Trotz der im Vergleich zu den anderen Brennstoffen größeren Partikeldurchmesser, s. Abbildung 1, werden sehr hohe Umsätze bereits bei niedrigen λ -Werten erreicht, was auf eine für Rohbiomassen charakteristisch hohe Reaktivität hindeutet.



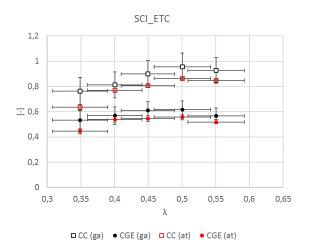


Abbildung 47: Einfluss von λ auf Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für Maisspindel und SCI_ETC bei Standardbedingungen

Der Einfluss der Zugabe von überhitzten Dampf als zusätzlichem Vergasungsmedium wurde für die Brennstoffe SCI_GS, RB_BKS, sowie SCI_BUC untersucht. Prinzipiell wäre es wünschenswert jede Kombination von λ und Π (also der auf den Brennstoffmassenstrom bezogenen Menge Dampf) zu untersuchen, um die beste Kombination in Hinsicht auf die Anlagenperformance zu untersuchen. Dadurch würden sich allerdings sehr viele Parameterkombinationen ergeben. Um die nötige Versuchszahl zu begrenzen, wurden daher nur Kombinationen im Bereich des optimalen Betriebs bei reiner λ -Variation berücksichtigt.

Abbildung 48 zeigt den Einfluss von Π auf den erreichten Kaltgaswirkungsgrad, sowie den C-Umsatz für RB_BKS als Brennstoff. Wie zuvor werden jeweils die Kennwerte ausgewertet nach ash-tracer-, sowie nach N_2 -tracer-Methode dargestellt. Für RB_BKS konnte gezeigt werden, dass die Dampfzugabe nach beiden Methoden zu einer Verbesserung des Kaltgaswirkungsgrades, sowie einer Erhöhung des C-Umsatzes führt. Der höchste Einfluss liegt im Bereich $0 < \Pi < 0.2$; d.h. bereits eine geringe Menge Dampf





verbessert den Prozess deutlich. Für hohe ⊓-Werte flacht der Trend ab und führt schließlich zu einer Verschlechterung, da die Temperaturen im Vergaser absinken. Wie bereits weiter oben gezeigt, stimmen die Ergebnisse von ash-tracer- und N₂-tracer-Methode bei diesen Versuchen nicht gut überein.

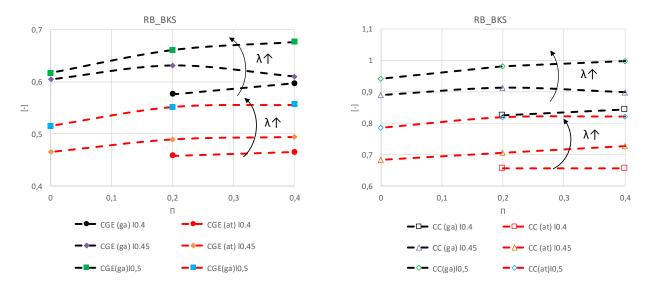


Abbildung 48: Einfluss der Dampfzugabe Π auf den Kaltgaswirkungsgrad (links), sowie den C-Umsatz (rechts) bei gleichzeitiger λ-Variation und RB_BKS als Brennstoff

Die Ergebnisse für SCI_GS sind in Abbildung 49 dargestellt. Der positive Einfluss von Π ist hier ebenfalls zu erkennen. Während für λ =0,4 die ash-tracer- und die N₂-tracer-Methode gut übereinstimmen, sind die Ergebnisse bei höherem λ widersprüchlich. Es wird aber deutlich, dass die optimale Dampfzugabe von λ abhängig ist.

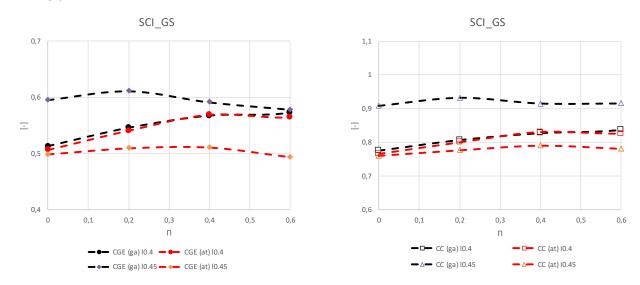


Abbildung 49: Einfluss der Dampfzugabe Π auf den Kaltgaswirkungsgrad (links), sowie den C-Umsatz (rechts) bei gleichzeitiger λ -Variation und SCI_GS als Brennstoff

Wie weiter oben bereits gezeigt, hat die Dampfzugabe wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktgases und beeinflusst auch welche Gasanteile den größten Einfluss auf den Heizwert des Gases haben. Dies ist in Abbildung 50 (links) nochmals verdeutlicht. Bezogen auf das trockene Gas, kann durch Dampfzugabe eine geringfügige Heizwertsteigerung erreicht werden. Entscheidender als der Heizwert sind, z.B. bei gasmotorischer Nutzung, aber die verbrennungstechnischen Eigenschaften des





Gasgemisches. Abbildung 50 (rechts) zeigt einen Vergleich der erreichten Heizwerte des Produktgas in Abhängigkeit des Brennstoffs. Um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen wurden die Werte bei konstantem λ angegeben, demnach ist nicht für alle Brennstoffe der jeweils beste Betriebspunkt angegeben. Zu erkennen ist, dass die HTC-Kohlen aus Buche und Siedlungsabfällen, sowie die Maisspindel vergleichsweise hohe Methanwerte erreichen. Insgesamt liegen die erreichten Heizwerte sehr eng beieinander.

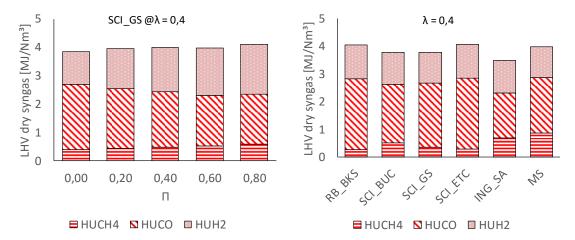


Abbildung 50: Einfluss der Dampfzugabe (Π) bei Verwendung von SCI_GS (links), sowie der Brennstoffe (rechts) auf den erreichten volumetrischen Heizwert des trockenen Produktgases, aufgeteilt nach den heizwertreichen Gasanteilen bei jeweils konstantem λ .

Teerentstehung und Charakterisierung

Die bereits in AP2.1 vorgestellte Methode zur Messung der Teerbeladung wurde bei den Versuchen am Flugstromvergaser ebenfalls durchgeführt. Im Vergleich zu den in AP2.1 gewonnenen grundlegenden Daten können damit Aussagen über die Beladung eines realistischen Produktgases eines Flugstromvergasers getroffen werden.

Abbildung 51 zeigt eine Übersicht über die Teergehalte des heißen Produktgases bei λ -Variation für alle getesteten Brennstoffe. Man sieht, dass die meisten auftretenden Teerspezies identifiziert werden konnten (known-Anteil). Im Vergleich zu den anderen Brennstoffen werden bei ING_SA sehr hohe Teergehalte erreicht. Dies ist auf die vergleichsweise niedrigen Flammentemperaturen, bedingt durch den hohen Aschegehalt, zurückzuführen. Eine λ -Erhöhung führt dabei zu einer deutlichen Reduzierung des Teergehalts. Außer bei ING_SA werden hohe Teergehalte noch bei Maisspindel im unteren λ -Bereich erreicht; bereits ab λ = 0,4 sind allerdings auch hier Teere nur noch in sehr geringem Maße vorhanden.

Vergleicht man die Ergebnisse aus AP2.1 mit den auch am Flugstromvergaser getesteten Brennstoffe, lässt sich festhalten, dass bei einem realen Vergasungsprozess sehr niedrige Teergehalte erreicht werden. In AP2.1 wurden SCI_GS, SCI_BUC und RB_BKS untersucht. Bei SCI_BUC lässt sich der große Einfluss der Betriebsparameter reproduzieren, es kann ein fast vollständig teerfreies Gas erzeugt werden. RB_BKS verhält sich hingegen relativ unabhängig von λ , wie bereits in AP2.1 gezeigt. Die erreichten Werte entsprechen ungefähr den Ergebnissen aus AP2.1 bei Temperaturen zwischen 1.000-1.300°C.





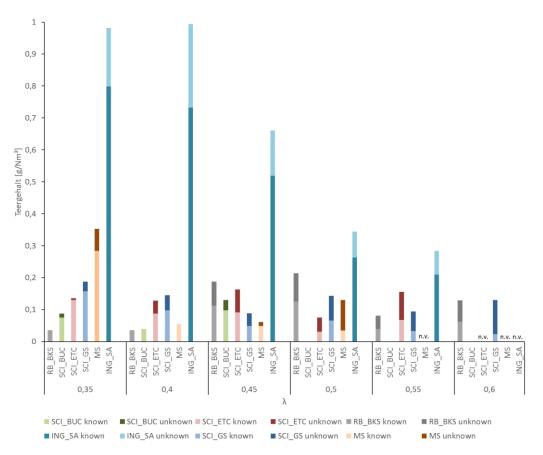


Abbildung 51: Einfluss von λ auf gemessene Teergehalte im Produktgas für die untersuchten Brennstoffe

Neben den Teergehalten spielt die Zusammensetzung der Teerspezies eine wichtige Rolle, da diese die Eigenschaften der Teere bestimmen und insbesondere den Teertaupunkt des Produktgases bestimmt. Um dies zu berücksichtigen wurde eine Einteilung nach der ECN-Klassifikation vorgenommen [7]. Dies ist eine gängige Methode, um Teerspezies nach ähnlichen Eigenschaften zusammenzufassen. Im Anhang findet sich eine tabellarische Übersicht dazu. In Abbildung 52 ist der Einfluss der Konzentration der Teere auf den jeweiligen Taupunkt für die verschiedenen Klassen gezeigt.

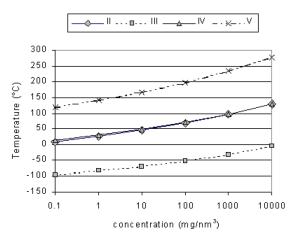


Abbildung 52: Zusammenhang zwischen Taupunkt und Konzentration für die verschiedenen Teerklassen [10].





Während die Klasse 2 im gemessenen Konzentrationsbereich unproblematisch ist, führen bereits geringe Konzentrationen der Klasse 5 zur Kondensation. Die in den Versuchen gemessenen Teere können fast ausschließlich der Klasse 4 zugeordnet werden, ein wesentlich kleinerer Anteil der Spezies entspricht Klasse 3. Spezies der Klassen 2 und 5 wurden hingegen nicht identifiziert. Um eine Aussage über zu erwartende Probleme, bzw. notwendige Gasreinigungsschritte zu treffen, wurden mittels eines Teer-Taupunktmodells die Taupunkte für die Teergemische aus Abbildung 51 berechnet [56]. Abbildung 53 (links) stellt diese dar. Es ist zu erkennen, dass die oben bereits diskutierten Betriebspunkte mit Maisspindel und besonders mit ING_SA bei niedrigen λ zu Problemen führen können. Die restlichen Messpunkte liegen unterhalb von 10° C. Bei motorischer Nutzung sollte das Gas diesen Wert nicht erreichen, ansonsten kann eine zusätzliche Beheizung installiert werden. Auch bei Zugabe von Dampf werden Teertaupunkte unterhalb von 15° C erreicht, wie in Abbildung 53 (rechts) dargestellt.

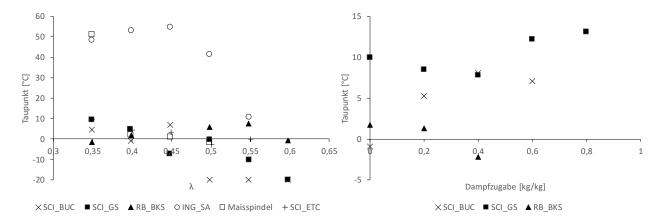


Abbildung 53: Einfluss von λ (links) und der Dampfzugabe bei konstanter Luftzahl λ =0,4 (rechts) auf den Teertaupunkt des erzeugten Produktgases, berechnet über Teer-Taupunktmodell des ECN [56]. Taupunkte unterhalb von -20°C sind als -20°C dargestellt.

Sonstige Spurenstoffe

Wie bereits in AP2.3 dargestellt, spielen Verunreinigungen des Produktgases eine wichtige Rolle. Die Anwendbarkeit von Kraftmaschinen, Synthesen oder Brennstoffzellen hängt neben der Gaszusammensetzung insbesondere von der Reinheit des Gases ab. Neben den bereits diskutierten Teeren spielen auch Stickstoff- und Schwefelverbindungen eine wichtige Rolle bei der Einhaltung von Emissionsgrenzwerten z.B. von Gasmotoren. Daneben existieren viele weitere mögliche Verunreinigungen, auf die hier nicht im Einzelnen eingegangen werden kann. Im Rahmen des Projekts wurden bei einigen Versuchen (s. Tabelle 23) Spurenstoffe basierend auf Stickstoff- und Schwefelverbindungen gemessen.

Stickstoffverbindungen

Bei der gasmotorischen Nutzung des Produktgases müssen Grenzwerte bezüglich der NO_x -Emissionen eingehalten werden. NO_x wird während der Verbrennung bei sehr hohen Temperaturen aus dem Luftstickstoff gebildet, wesentlich häufiger jedoch aus dem Brennstoff selbst. Bei gasförmigen Brennstoffen sind dabei neben NO hauptsächlich Ammoniak (NH $_3$) und Blausäure (HCN) die NO_x bildenden Komponenten. Die Beladung des Produktgases mit den drei Komponenten wurde mittels einer nasschemischen Methode, die von [57] entwickelt wurde, untersucht. Als Brennstoff wurde hierbei nur RB_BKS verwendet, es wurde sowohl der Einfluss von λ , als auch der Dampfzugabe untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass NH_3 die überwiegende Stickstoffverbindung darstellt. Eine λ -Erhöhung führt zu sinkenden NH_3 -Gehalten, steigende Dampfzugabe erhöht diese. Vergleicht man die Werte mit den Grenzwerten aus Tabelle 1, bzw. den im Anhang aufgeführten, wird klar, dass nur durch die Betriebsoptimierung eine Einhaltung der Grenzwerte nicht möglich. Für die Anbindung eines Gasmotors ist daher eine Gaswäsche zwingend erforderlich, wie bereits in AP2.3 festgestellt wurde.





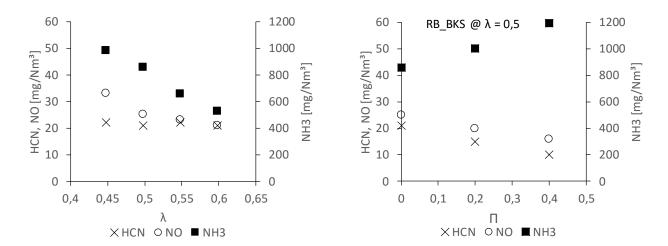


Abbildung 54: Einfluss von λ (links), sowie der Dampfzugabe (rechts) auf die Entstehung von NO, HCN und NH $_3$ bei Verwendung von RB_BKS

Schwefelverbindungen

Neben den in AP2.3 diskutierten problematischen Eigenschaften von schwefelhaltigen Gaskomponenten bezüglich der Anlagenkomponenten, müssen bei der Verstromung Emissionsgrenzwerte (SO₂) eingehalten werden. SO₂ entsteht bei der Produktgasverbrennung aus den Vergasungsprodukten COS, bzw. H₂S, wobei praktisch nur letzteres vorkommt. Der H₂S-Gehalt wurde für einige Betriebspunkte im Rahmen des Projekts gemessen. Aufgrund der verwendeten Messtechnik konnte nicht aus dem heißen Gas gemessen werden, sondern nach Abkühlung in einer Wasserfalle. Da H₂S jedoch wenig wasserlöslich ist und sich eine Sättigung des Wassers einstellte, können realistische Werte angegeben werden. Die Messungen wurden für SCI_ETC und SCI_GS durchgeführt. Bei SCI_ETC lag der Wert im Bereich zwischen 364-432 mg/Nm³, bei SCI_GS etwas niedriger im Bereich zwischen 138-208 mg/Nm³, was mit den unterschiedlichen Schwefelgehalten im Brennstoff zu erklären ist. RB_BKS hat einen ähnlich hohen Schwefelgehalt wie SCI_ETC, daher können diesbezüglich ähnliche Ergebnisse erwartet werden.

Vergleicht man die gemessenen Werte mit den Grenzwerten der Gasmotorenhersteller, liegen sie im Bereich des Zulässigen, bzw. je nach Quelle etwas darüber, bzw. darunter. Problematisch sind die Anforderungen der Katalysatoren, die für die Einhaltung der CO-Emissionen den Motoren heutzutage meist nachgeschaltet sind. Schwefel wirkt hier als Katalysatorgift. Wird ein Katalysator verwendet, muss daher vermutlich eine sekundäre Schwefelabtrennung aus dem Produktgas, z.B. durch Aktivkohlefilter, erfolgen.

AP3.4 Vergleich der Messdaten mit den verwendeten Vergasungsmodellen

Validierung vorgestellten Versuchsergebnisse wurden zur in AP2.2 der Simulationsmodelle verwendet. Es sollen insbesondere die Vorhersagbarkeit der Gaszusammensetzung, C-Umsatzes überprüft werden. Die grundlegende Annahme Gaszusammensetzung ist dabei das Erreichen des chemischen Gleichgewichts der Wasser-Gas-Shift-Reaktion und die vollständige Beschreibbarkeit der Gaszusammensetzung über dieses. Mit diesem Modellansatz kann, wie erwähnt, die Entstehung von Methan nicht berücksichtigt werden. Um diese Annahmen zu überprüfen, wurde die gemessene Gaszusammensetzung mit der sich theoretisch nach Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) einstellenden verglichen.

Der Vergleich ist in Abbildung 55 dargestellt, dabei wurde die Gaszusammensetzung jeweils unter Annahme eines konstanten C-Umsatzes (links), sowie unter Berücksichtigung des tatsächlich gemessenen C-Umsatzes (rechts) simuliert. Es ist zu erkennen, dass die gemessene Gaszusammensetzung mit der simulierten bei hohen λ sehr gut übereinstimmt. Bei niedrigen λ ist der Einfluss des C-Umsatzes sehr hoch, die Annahme eines vollständigen Umsatzes führt insbesondere bei der Vorhersage von CO zu einem großen Fehler. Bei Berücksichtigung des realen Umsatzes wird der CO-Gehalt hingegen gut abgebildet.





Die verbleibenden Abweichungen insbesondere bei H_2 im niedrigen λ -Bereich sind mit dem Anstieg des Methangehalts zu erklären. Insgesamt ist insbesondere eine korrekte Vorhersage des C-Umsatzes wichtig, um die Gaszusammensetzung sinnvoll simulieren zu können.

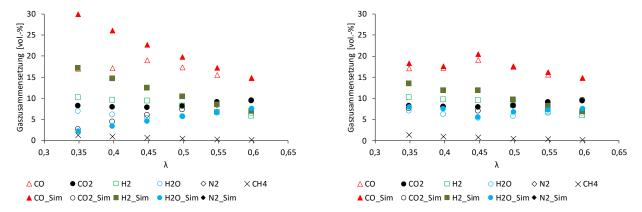


Abbildung 55: Vergleich der gemessenen Gaszusammensetzung mit den simulierten Werten über GGW der Wasser-Gas-Shift-Reaktion für den Brennstoff SCI_GS bei Annahme eines konstanten C-Umsatzes von 95% (links), sowie bei Berücksichtigung des gemessenen C-Umsatzes (rechts).

Zur Vorhersage des C-Umsatzes wurden die beiden in AP2.2 beschriebenen 1D-Modellansätze verwendet. Damit wurden die Versuche aus Tabelle 23 nachsimuliert, wobei für das einfache Modell alle Versuche berücksichtigt wurden und für jeden Brennstoff eine Optimierung der vereinfachten Kinetik anhand der Messdaten des Vergasers erfolgte. Für das detaillierte Modell wurden die in AP2 gewonnenen Submodelle der grundlegenden Kinetik und des Partikelverhaltens berücksichtigt, wobei hier nur die Brennstoffe RB_BKS, SCI_BUC und SCI_GS untersucht wurden. Abbildung 56 zeigt die Ergebnisse der Validierung des einfachen Modells für SCI_GS über alle durchgeführten Versuche. Die verwendete Nomenklatur ist dabei wie folgt: Brennstoff_Leistung_Lλ_StΠ_Lanzenposition.

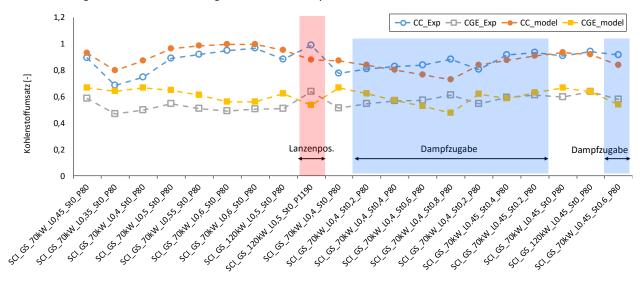


Abbildung 56: Validierung des vereinfachten 1D-Kinetikmodells hinsichtlich C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für die Versuche mit SCI_GS

Bei einfacher λ-Variation bildet das Modell den C-Umsatz gut ab. Bei zusätzlicher Dampfzugabe wird der Umsatz hingegen unterschätzt. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei dem einfachen Modell die Umsatzrate nur von der Temperatur abhängt, diese bei Dampfzugabe jedoch sinkt. Der positive Einfluss des Dampfes als zusätzlichem Vergasungsmedium erfordert daher eine genauere Betrachtung der Kinetik. Nachteilig bei dem vereinfachten Modell ist zudem, dass für die Parametrierung aufwendige Versuche am





realen Vergaser durchgeführt werden müssen. Die Ergebnisse des detaillierten Modells sind in Abbildung 57 dargestellt. Sowohl der C-Umsatz, als auch der Kaltgaswirkungsgrad werden bei λ -Variation gut abgebildet. Die Dampfzugabe wirkt sich allerdings auch bei diesem Modellansatz negativ auf beide Kenngrößen aus. Als Gründe dafür kommen demnach Restriktionen des Modells oder Fehler bei der Messdatenauswertung in Betracht.

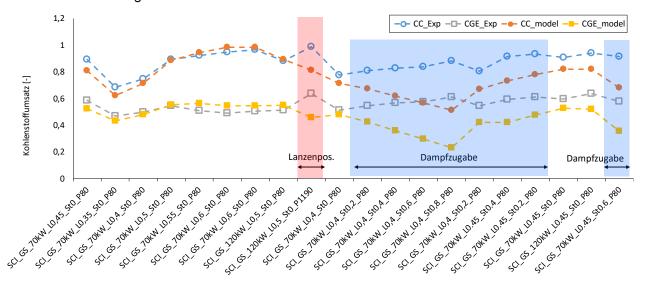


Abbildung 57: Validierung des detaillierten 1D-Kinetikmodells hinsichtlich C-Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad für die Versuche mit SCI_GS

Die simulierte Gaszusammensetzung wurde ebenfalls mit den Versuchsergebnissen verglichen, dies ist in Abbildung 58 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Simulation ist ebenfalls im Bereich der λ-Variation relativ hoch. Die größten Abweichungen sind bei H₂O für die Versuche mit Dampfzugabe und dadurch in diesem Bereich auch bei CO₂ und H₂. Da der H₂O-Gehalt vom Modell überschätzt wird, wird weniger H₂ gebildet und durch die WGS das Verhältnis von CO/CO₂ zugunsten von CO₂ verschoben.

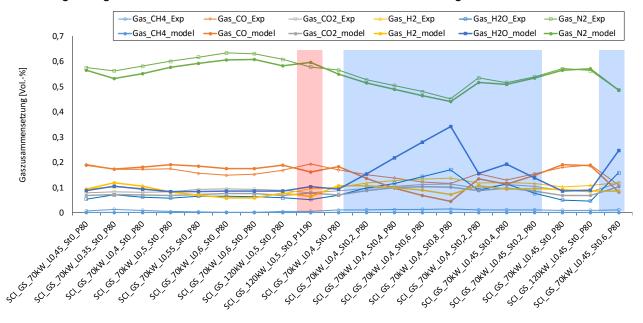


Abbildung 58: Validierung des vereinfachten 1D-Kinetikmodells hinsichtlich Gaszusammensetzung für die Versuche mit SCI_GS





Fazit:

Die Vorhersage der Zusammensetzung des Produktgases aus der Flugstromvergasung ist mit den verwendeten Simulationsmodellen möglich unter der Einschränkung, dass der Umsatz des festen Kohlenstoffs berücksichtigt wird. Außerdem steigt die Ungenauigkeit der Vorhersage im unteren λ -Bereich durch die Nichtberücksichtigung von Methan als Gaskomponente an. Der gemessene positive Einfluss der Zugabe von Dampf in den Prozess konnte mit den vorhandenen Modellen nicht bestätigt werden.



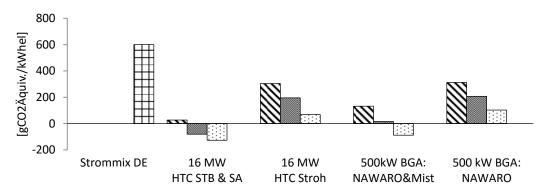


AP5: Ökologische und ökonomische Systembewertung

In AP5 wird eine Analyse der gesamten Technologiekette (HTC-Biokohleerzeugung, Flugstromvergasung und Gasnutzung in KWK) hinsichtlich der ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkte durchgeführt. Ziel ist ein Vergleich mit bestehenden Konzepten, um Vor- und Nachteile der untersuchten Technologie bewerten zu können. Dazu werden die entlang der gesamten Verwertungskette anfallenden CO₂-Äquivalente ermittelt und in Relation zu Vergleichstechnologien gesetzt. Außerdem erfolgt eine ökonomische Bewertung im Marktumfeld unter Berücksichtigung der bekannten Kosten des Systems.

Ökologische Systembewertung

Für die ökologische Betrachtung wurden die bei Brennstoffgewinnung und -transport, sowie bei der Stromund Wärmeerzeugung freiwerdenden CO₂-Äquivalente bestimmt. Hierbei wurden mehrere Szenarien betrachtet und mit alternativen Systemen verglichen. In Abbildung 59 werden die emittierten CO₂-Äquivalente für zwei HTC-Anlagen mit 16 MW Brennstoffleistung mit alternativen Konzepten verglichen. Dabei werden für die HTC-Anlage Straßenbegleitgrün und Siedlungsabfälle (STB & SA), sowie Stroh als Einsatzstoffe betrachtet. Die Emissionen werden mit Literaturwerten für Biogasanlagen (BGA) mit nachwachsenden Rohstoffen (NAWARO) und einer Mischung aus NAWARO und Hühnermist als Substrat verglichen. Wie zu erkennen bietet die HTC-Anlage mit STB & SA die größten CO₂-Einsparpotenziale. Die beim Anbau anfallenden Emissionen verschlechtern die Bilanz bei den nachwachsenden Rohstoffen. Für alle Szenarien ist eine gute Abwärmenutzung entscheidend für niedrige CO₂-Äquivalente. Negative Werte des CO₂-Äquivalents resultieren aus den CO₂-Gutschriften durch die Wärmenutzung wodurch die fossile Erzeugung substituiert werden kann. Im Vergleich zum aktuellen Strommix in Deutschland bieten alle betrachteten Szenarien hohe CO₂-Einsparpotenziale.



☑ 0% Abwärmenutzung ☑ 50% Abwämenutzung ☑ 90% Abwärmenutzung ☐ Strommix DE

Abbildung 59: Spezifische CO₂-Emissionen der Stromerzeugung durch die betrachteten HTC-Anlagen im Vergleich mit alternativen Konzepten und dem deutschen Strommix.

Ökonomische Systembewertung

Für die ökonomische Systembetrachtung wurden die Kosten der HTC Biokohleerzeugung für verschiedene Szenarien abgeschätzt und mit Literaturangaben verglichen. Dabei wurden die HTC-Anlage selbst, die Substrat- und Transportkosten, Lagerkosten, sowie die Aufbereitung, bzw. Entsorgung des HTC-Abwassers betrachtet. Für die Kosten der Vergasung wurde der Vergaser, die Synthesegasreinigung, sowie die Verstromung mittels BHKW betrachtet.

Bei der HTC-Anlage stellt die Abwasserbehandlung einen wesentlichen Kostenfaktor dar. Es wurden verschiedene Aufbereitungsmethoden untersucht und miteinander verglichen (siehe AP2.3). Dabei wurde unterschieden, ob das Abwasser einer Kläranlage zugeführt werden muss (Indirekteinleitung) oder soweit aufgereinigt werden kann, dass es direkt in Gewässer geleitet werden kann (Direkteinleitung). Da die Kosten einer Indirekteinleitung bei der vorliegenden Verunreinigung des Abwassers sehr hoch sind, zeigte sich, dass eine Aufbereitung an der Anlage wirtschaftlich vorteilhaft ist. Als hierfür geeignete Verfahren wurden die katalytische Nassoxidation, sowie eine zweistufige biologische Behandlung identifiziert.





Letztere stellt die günstigste Lösung, bezogen auf das Gesamtsystem, dar. Die Herstellungskosten der Biokohle liegen bei 172€/t, bzw. 31€/MWh und sind damit vergleichbar mit Literaturwerten, z.B. für eine Großanlage nach [58] (30,2€/MWh) oder eine dezentrale Anwendung nach [59] (zwischen 55-80€/MWh).

Im Folgenden wurden die Gaserzeugungs- und Verstromungskosten basierend auf dem Wert 30,2€/MWh für die Kosten der Biokohle bestimmt, um die Stromgestehungskosten der gesamten Technologiekette abschätzen zu können. Für die Weiternutzung des Gases wurde das in Abbildung 34 dargestellte System angenommen. Die Produktgasreinigung besteht aus einer Abtrennung der Partikel, sowie einer Wasser-Wäsche zur Entfernung von Ammoniak und Rest-Teerkomponenten. Die Verstromung erfolgt in einem Gasmotor. Die Investitionskosten wurden anhand der in [60] vorgestellten Methode des "Bare Module Cost" bestimmt und sind abhängig von der Anlagengröße in Abbildung 60 dargestellt. Neben dem Vergaser und dem BHKW stellen insbesondere die benötigten Wärmeübertrager, sowie die Gaswäsche die Hauptkosten dar.

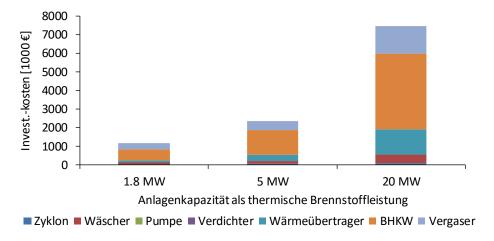


Abbildung 60: Zusammengesetzte Investitionskosten für die Gaserzeugung, -reinigung und - nutzung in Abhängigkeit der thermischen Brennstoffleistung.

Mit den zuvor bestimmten HTC-Herstellungskosten und den Investitionskosten für das Vergasungskraftwerk lassen sich die spezifischen Kostenanteile und die Gesamtkosten des erzeugten Stroms berechnen. In Abbildung 61 sind diese dargestellt. Die Gesamtkosten liegen damit abhängig von der Anlagengröße zwischen 12,6 – 19,5ct/kWh_{el}.

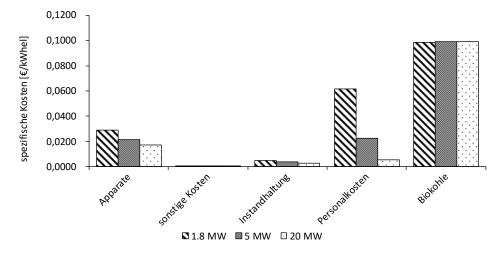


Abbildung 61: Spezifische Kosten der Verstromung von HTC-Biokohle in Abhängigkeit der Anlagengröße





Hauptkostenfaktoren sind die hohen Kosten der Biokohle, die hauptsächlich durch die hohen Investitionskosten, sowie die Transportkosten der Biomasse zur HTC-Anlage bedingt sind. Bei einer vergleichsweise kleinen Dimensionierung des kombinierten Vergasungs-BHKWs haben zudem die Personalkosten einen wesentlichen Anteil an den Stromerzeugungskosten. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass die Anlage jederzeit überwacht werden muss.

Aus aktuellen Studien, die in [61] zusammengefasst werden, wurden die Stromgestehungskosten von alternativen und konventionellen Energieträgern als Vergleichswert herangezogen, s. Tabelle 24. Demnach liegen die Erzeugungskosten der untersuchten Technologie im oberen Bereich am Markt, wodurch eine wirtschaftliche Umsetzbarkeit derzeit fraglich ist. Bei dieser Betrachtung ist allerdings noch keine Förderung nach Erneuerbarem Energien Gesetz (EEG) o.ä. berücksichtigt. Zudem müssen bei der Kostenbewertung der Einsatz in KWK und die dadurch erzielten Wärmeerlöse berücksichtigt werden, wodurch die auf den Strom bezogenen Kosten deutlichen gesenkt werden können.

Tabelle 24: Aktuelle Stromgestehungskosten am Markt befindlicher Stromerzeugungstechnologien nach [61]

Technologie	Kosten [ct/kWh]
Wind (onshore)	4,5-10,9
Wind (offshore)	12-20
Biomasse	18,5
Photovoltaik	7,9-16,6
Erdgaskraftwerke	7,4-12,8
Steinkohle	8-10,3
Braunkohle	~4-7

Fazit

Der Hauptkostentreiber der untersuchten Technologiekette (HTC-Flugstromvergasung-BHKW) ist die Kohleerzeugung und -aufbereitung. Die vergleichsweise hohen Kosten sind bedingt durch die Neuartigkeit der Technologie und deren geringe Standardisierung. Sowohl für die HTC-Anlage, als auch für das Vergasungskraftwerk muss zukünftig ein hoher Grad an Automatisierung erreicht werden, um die wirtschaftliche Machbarkeit zu erreichen. Entscheidend ist weiterhin eine gute Abwärmenutzung, um zusätzliche Erlöse zu generieren. Die in AP2.3 entwickelten Systemschaltungen zeigen Abwärmequellen und Nutzungsoptionen auf.





7 <u>Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts</u>

Erfolgt:

Artikel in Zeitschriften und Büchern

Briesemeister, L.; Siemon, D.; Fendt, S.; Spliethoff, H. (2015): Flugstromvergasung von Biokohlen aus der HTC. Innovationsforum Hydrothermale Prozesse, S. 54-58

Konferenzbeiträge

Pfeiffer, D.; Blümel, R.; Clemens, A.; Gaderer, M.; Briesemeister, L.; Spliethoff, H.; Kietzmann, F.; Klemm, M.; Thomas, S.; Wittmann, T.: Hydrothermal Carbonisation of Biomass Residues from Municipalities. 21st European Biomass Conference, 2013

Briesemeister, L.; Wittmann, T.; Gaderer, M.; Spliethoff, H.: Study of a Decentralized Entrained-Flow Gasification Plant in Combination with Biomass from Hydrothermal Carbonization for CHP. In: Proceedings of the 22th European Biomass Conference and Exhibition. Hamburg (2014)

Briesemeister, L.; Kremling, M.; Gaderer, M.; Spliethoff, H. (2015): Autotherme Flugstromvergasung von HTC-Kohle im kleinen Leistungsbereich. Experimenteller Konzeptnachweis. In: Verbrennung und Feuerung. Clausthal-Zellerfeld, 16. und 17. September 2015. Deutscher Flammentag. Nichtred. Ms.-Dr. Düsseldorf: VDI-Verl. (VDI-Berichte, 2267), S. 705–708.,

Briesemeister, L.; Kremling, M.; Gaderer, M.; Fendt, S.; Spliethoff, H. (2015): SMALL SCALE ENTRAINED-FLOW GASIFICATION OF BIOCOALS MADE BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION. In: G. de Santi (Hg.): Proceedings of Asian bioenergy conference and international bioenergy (Shanghai) Exhibition 2015. Shanghai, 21-23.10.15, S. 41–44.

Briesemeister L. (2015) Flugstromvergasung von hydrothermal karbonisierter Biomasse. 6. Statuskonferenz, Bioenergie – Mehr als eine sichere Reserve!?, Leipzig, 11.-12.11.15

Briesemeister, L.; Kremling, M.; Gaderer, M.; Spliethoff, H. (2015): Pneumatic conveying of biocoal from hydrothermal carbonization: An approach for small scale entrained-flow gasification. In: Renewable Energy Technology International AB (Hg.): REGATEC 2015. Conference Proceedings 2nd International Conference on Renewable Energy Gas Technology. Unter Mitarbeit von J. Held und F. Scholwin. REGATEC 2015. Barcelona, 7-8.05.2015: Renewable Energy Technology International AB.

Briesemeister, L.; Kremling, M.; Fendt, S.; Spliethoff, H. (2016): Experimental Investigation of the Gasification of HTC Biocoal in a 100 kW Air-Blown Entrained-Flow Reactor. In: Renewable Energy Technology International AB (Hg.): REGATEC 2015. Conference Proceedings 3rd International Conference on Renewable Energy Gas Technology. Unter Mitarbeit von J. Held und F. Scholwin. REGATEC 2016. Malmö.

Geplant:

Briesemeister, L., Kremling, M., Fendt, S., Spliethoff, H. (2016). Air-blown entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization – eingereicht bei der Zeitschrift Chemical Engineering & Technology

Briesemeister, L.: Luftgeblasene Flugstromvergasung vorbehandelter Biomasse, Dissertation





8 Literatur

- [1] Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren (Eds: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer), 2nd ed., Springer, Berlin **2009**.
- [2] P. Hasler, Th. Nussbaumer, *Biomass and Bioenergy* **1999** *16 (6)*, 385–395. DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00018-5.
- [3] P.J. Woolcock, R.C. Brown, *Biomass and Bioenergy* **2013** *52*, 54–84. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.02.036.
- [4] F. Bergius, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, Knapp, Halle a. S **1913**.
- [5] Z. Bouraoui, M. Jeguirim, C. Guizani, L. Limousy, C. Dupont, R. Gadiou, *Energy* 2015 88, 703–710.DOI: 10.1016/j.energy.2015.05.100.
- [6] M. Mayerhofer.
- [7] L. Devi, Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers. Techn. Univ., Diss.--Eindhoven, 2005, Eindhoven **2005**.
- [8] C. Higman, M. van der Burgt, *Gasification*, 2nd ed., Elsevier/GPP Gulf Professional Pub., Amsterdam **2008**.
- [9] L. Briesemeister, A. Geißler, S. Halama, S. Herrmann, U. Kleinhans, M. Steibel, M. Ulbrich, A.W. Scaroni, M.R. Khan, S. Eser, L.R. Radovic, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2016.
- [10] R. Zwart, *Gas cleaning: Downstream biomass gasification status Report 2009, ECN-E--08-078, ECN, Petten 2009.*
- [11] A. Tremel, genehmigte Dissertation, TU München, München 2012.
- [12] H. Spliethoff, *Power generation from solid fuels*, Power systems, Springer, Heidelberg **2010**.
- [13]B. Feng, S.K. Bhatia, Carbon 2003 41 (3), 507-523. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00357-3.
- [14]L. Ma, Combustion and gasification of chars in oxygen and carbon dioxide at elevated pressure 2006.
- [15]S. Halama, H. Spliethoff, *Fuel Processing Technology* **2015** *138*, 314–324. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.012.
- [16] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, New J. Chem. 2007 31 (6), 787. DOI: 10.1039/b616045j.
- [17] U. Oden, Brennstoff-Chemie **1924** (5), 249–253.
- [18] Terres, Brennstoff-Chemie **1952** (33), 1–36.
- [19]S. Sunner, I. Wadsö, *Measurements on heat effects accompanying the wet carbonization of peat in the temperature range 20 to 220 degrees C,* Swedish contribution, Vol.13, Royal Swedish Acad. of Engineering Sciences, Stockholm **1961**.
- [20] Leibnitz, E., Könnecke, H. G. and Schröter, M., *IV. Journal for Praktische Chemie* **1958** 6, 18–24. DOI: 10.1002/prac.19580060106.
- [21] Ramke, H.-G., Blöhse, D., H.-J. Lehmann, J. Fettig, in 22. Kasseler Abfall- und Bioenergieforum: Biound Sekundärrohstoffverwertung (Eds: K. Wiemer, M. Kern) **2010**.
- [22] W. Yan, J.T. Hastings, T.C. Acharjee, C.J. Coronella, V.R. Vallsquez, *Energy Fuels* **2010** *24 (9)*, 4738–4742. DOI: 10.1021/ef901273n.
- [23] A. Funke, F. Ziegler, *Bioresource Technology* **2011** *102 (16)*, 7595–7598. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [24] M. Escala, T. Zumbühl, C. Koller, R. Junge, R. Krebs, Energy Fuels 2013 27 (1), 454–460. DOI: 10.1021/ef3015266.
- [25] Á. Martín, F.A. Mato, *Education for Chemical Engineers* **2008** *3 (1)*, e6-e14. DOI: 10.1016/j.ece.2007.08.001.
- [26] C. Pian, K. Yoshikawa, *Bioresource Technology* **2001** 2001 (79), 231–241.
- [27] F. Delattin, G. Di Lorenzo, S. Rizzo, S. Bram, J. de Ruyck, *Applied Energy* **2010** 87 (4), 1441–1452. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.08.046.
- [28] B. Adouane, P. Hoppesteyn, W. de Jong, M. van der Wel, K.R. Hein, H. Spliethoff, *Applied Thermal Engineering* **2002** *22 (8)*, 959–970. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00013-3.
- [29] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke, J. Mumme, I. Nehls, *Chem. Eng. Technol.* **2014** *37 (3)*, 511–518. DOI: 10.1002/ceat.201300401.
- [30] J. Stemann, A. Putschew, F. Ziegler, *Bioresource technology* **2013** *143*, 139–146. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.098.





- [31] M.H. Uddin, M.T. Reza, J.G. Lynam, C.J. Coronella, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2013**, n/a-n/a. DOI: 10.1002/ep.11899.
- [32] B. Weiner, J. Poerschmann, H. Wedwitschka, R. Koehler, F.-D. Kopinke, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014** *2* (9), 2165–2171. DOI: 10.1021/sc500348v.
- [33]B. Wirth, J. Mumme, Applied Bioenergy 2014 1 (1). DOI: 10.2478/apbi-2013-0001.
- [34]S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, Energy Fuels 2011 25 (4), 1802-1810. DOI: 10.1021/ef101745n.
- [35] J. Poerschmann, B. Weiner, H. Wedwitschka, I. Baskyr, R. Koehler, F.-D. Kopinke, *Bioresource technology* **2014** *164*, 162–169. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.052.
- [36]I. Oliveira, D. Blohse, H.-G. Ramke, *Bioresource technology* **2013** *142*, 138–146. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.125.
- [37] N.D. Berge, K.S. Ro, J. Mao, J.R.V. Flora, M.A. Chappell, S. Bae, *Environmental science & technology* **2011** *45 (13)*, 5696–5703. DOI: 10.1021/es2004528.
- [38] G. Tchobanoglous, H.D. Stensel, R. Tsuchihashi, F.L. Burton, M. Abu-Orf, G. Bowden, W. Pfrang, Wastewater engineering: Treatment and resource recovery, McGraw-Hill Education, New York, NY **2014**.
- [39] J. Pawar, NCL 2012.
- [40] M.T. Reza, B. Wirth, U. Luder, M. Werner, *Bioresource technology* **2014** *169*, 352–361. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.010.
- [41] Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz, *Verordnung über Anforderungen an das Einleitenvon Abwasser in Gewässer: Abwasserverordnung* **1997**.
- [42] Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers Teil 2: Anforderungen: Merkblatt DWA-M 115-2, 5th ed., DWA-Merkblatt, 115-2, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef (Sieg) **2013**.
- [43]FNR **2006**.
- [44] Rabou, Luc P. L. M., R.W.R. Zwart, B.J. Vreugdenhil, L. Bos, *Energy Fuels* **2009** *23 (12)*, 6189–6198. DOI: 10.1021/ef9007032.
- [45] R.C. Brown, *Thermochemical processing of biomass conversion into fuels, chemicals and power,* Wiley series in renewable resources, Wiley, Chichester, West Sussex **2011**.
- [46] X. Cong, X. Guo, X. Gong, H. Lu, W. Dong, *Powder Technology* **2011** *208 (3)*, 600–609. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.12.027.
- [47] C. He, X. Chen, J. Wang, H. Ni, Y. Xu, H. Zhou, Y. Xiong, X. Shen, *Powder Technology* **2012** *227*, 51–60. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.014.
- [48] M. Schingnitz, M. Jänig, F. Mehlhose, T. Metz, G. Schuld DE102011083850 A1.
- [49] J.H. Brunklaus, J. Stepanek, *Industrieöfen, Bau und Betrieb: Brennstoff- und elektrisch-beheizte Öfen Brennerkonstruktionen,* 6th ed., Vulkan-Verl., Essen **1994**.
- [50] F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer, Berlin **2006**.
- [51] J. Sangl, genehmigte Dissertation, TU München, München 2011.
- [52] F. Weiland, H. Hedman, M. Marklund, H. Wiinikka, O. Öhrman, R. Gebart, *Energy Fuels* **2013** *27* (2), 932–941. DOI: 10.1021/ef301803s.
- [53] A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach, H. Spliethoff, Fuel 2012 102, 396–403. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.05.024.
- [54]H. Yeasmin, J.F. Mathews, S. Ouyang, Fuel **1999** 78 (1), 11–24. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00119-
- [55] M. Simone, E. Biagini, C. Galletti, L. Tognotti, Fuel 2009 88 (10), 1818–1827. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.032.
- [56] Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Tar dew point calculation: Complete model **jun-09**, http://www.thersites.nl/completemodel.aspx, accessed 5 July 2016.
- [57] K. Speth, M. Murer, H. Spliethoff, *Energy Fuels* **2016** *30 (7)*, 5816–5824. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00943.
- [58]B. Erlach, Biomass upgrading technologies for carbon-neutral and carbon-negative electricity generation: Techno-economic analysis of hydrothermal carbonization and comparison with wood pelletizing, torrefaction and anaerobic digestion, Technische Universität Berlin, Berlin 2014.





- [59] M. Zeymer, K. Meisel, A. Clemens, in *Tagungsband 9. Rostocker Bioenergieforum: Am 18. und 19. Juni 2015 an der Universität Rostock* (Ed: M. Nelles), Univ., Agrar- und Umweltwiss. Fak., Rostock **2015**
- [60] R. Turton, *Analysis, synthesis, and design of chemical processes,* 4th ed., Always learning, Pearson Education International, Upper Saddle River, NJ **2013**.
- [61] Agentur für Eneuerbare Energien, Studienvergleich: Stromgestehungskosten verschiedener Erzeugungstechnologien.





9 Anhang

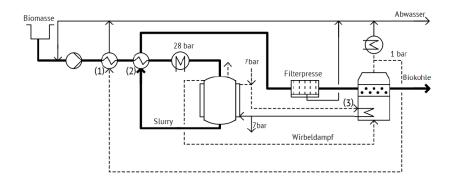




Anhang 1: Weitere untersuchte HTC-Prozessschaltungen.

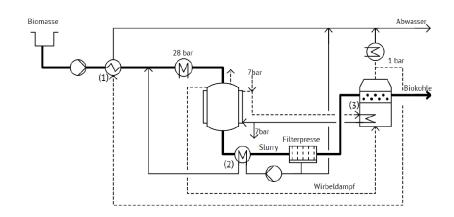
V0

- Indirekte
 Vorwärmung der
 Biomasse
- 1-stufige Wirbelschicht-Trocknung



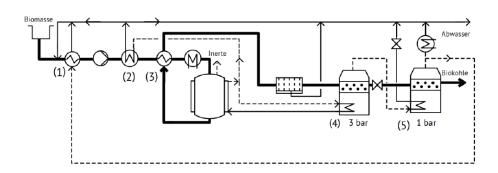
V2

- Indirekte
 Vorwärmung des rezirkulierten
 Prozesswassers
- 1-stufige Wirbelschicht-Trocknung



V1oWG

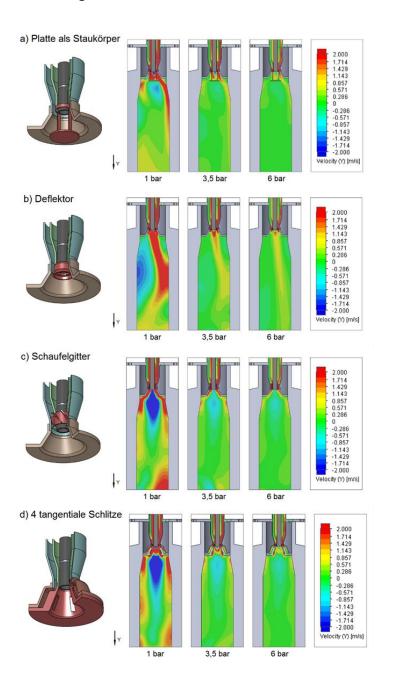
- Indirekte Vorwärmung der Biomasse
- 2-stufige Wirbelschicht-Trocknung







<u>Anhang 2: Axiales Geschwindigkeitsprofil im Flammenbereich bei verschiedenen Brennergeometrien aus CFD-Simulation.</u>







Anhang 3: Relevante Anforderungen an das Abwasser nach AbwV Anhang 22 [41]

		Anforderungen für die Einleitstelle		
Parameter		in mg/L (falls nicht anders angemerkt)		
CSB-Konzentration am	>50000	CSB = 2500		
Entstehungsort in mg/L	>750	Verminderung der CSB-Konz. um 90%		
	≤750	CSB = 75		
	<75	CSB ≤ 75		
Stickstoff (gesamt)		50 mg/L bzw. 75mg/L wenn eine Verminderung der Stickstofffracht um 75% eingehalten wird		
Phosphor (gesamt)		2		
AOX		1		
Quecksilber		0,001		
Cadmium		0,005		
Kupfer		0,1		
Nickel		0,05		
Blei		0,05		
Chrom (gesamt)		0,05		
Zink		0,2		
Zinn		0,2		





Anhang 4: Relevante Richtwerte für Einleitungen nicht häuslichen Abwassers in öffentliche Abwasseranlagen gemäß [42]

Parameter	Richtwert	Bemerkung
Temperatur	35°C	
pH-Wert	6,5 – 10,0	
Kohlenwasserstoffindex	100 mg/L	Kohlenwasserstoff-Index nach DIN EN ISO 9377-2
AOX	1 mg/L	Höhere Werte u.U. möglich
Phenolindex	100 mg/L	Gilt für halogenfreie phenolische Verbindungen
Organische halogenfreie Lösemittel	10 g/L als TOC	Gilt für mit Wasser ganz oder teilweise mischbare und gemäß OECD 301 biologisch leicht abbaubare Lösemittel
Stickstoff aus	200 mg/L	Kläranlagen > 5000 Einwohner
Ammonium/Ammoniak	100 mg/L	Kläranlagen < 5000 Einwohner
Phosphor	50 mg/L	
Quecksilber	0,1 mg/L	
Cadmium	0,5 mg/L	
Kupfer	1 mg/L	
Nickel	1 mg/L	
Blei	1 mg/L	
Chrom / Chrom -VI	1/0,2 mg/L	
Zink	5 mg/L	
Zinn	5 mg/L	
Aerobe biologische Abbaubarkeit	-	Kein Richtwert vorgegeben. Anforderungen für nicht abbaubaren CSB/TOC können gestellt werden. Falls in Einzelfällen der biologische Abbau nicht hinreichend ist, sollte ein Richtwert von 75% DOC-Abbau innerhalb von 24 Stunden festgelegt werden.





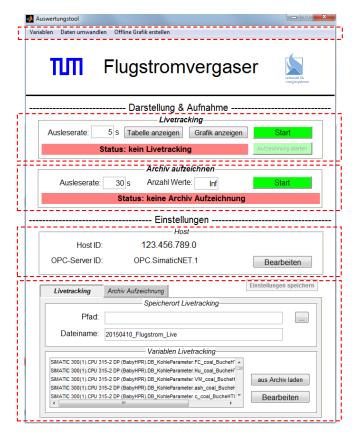
Anhang 5: Normierte Grenzwerte für ein erwartetes Synthesegas bei gasmotorischer Nutzung (Hu=1,4kWh/m³, λ = 1,8)

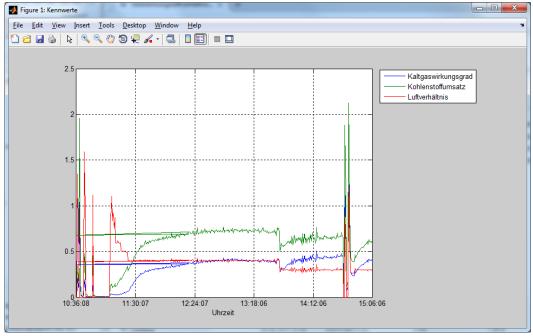
Gasbegleitstoffe	GEJ Gasmotoren	MWM Gasmotoren	Caterpillar Gasm.	MTU Gasm	MAN Gasm.	Johns. M. Kat	Südch. Kat
	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
Schwefel S gesamt	28 (mit Kat)	308 (ohne Kat)	322 (ohne Kat)	168 (ohne Kat)	42	12,5	12,5
Phosphor P						2,5	25
Halogene gesamt	0(mit Kat)	14			14	2,5	62,5
Chlor Cl	0(mit Kat)	14	14	14	14		62,5
Fluor F	0(mit Kat)	7	7	7	7		12,5
Silizium Si	0(mit Kat)	2,8	1,4	0,7	0,7	2,5	2,5
Ammoniak NH3	5,5	4,2	14	8,4	7	250	250
Quecksilber Hg						2,5μg/Nm³	2,5 ??
Arsen As						2,5μg/Nm³	2,5μg/Nm³
Antimon Sb							25 ??
Blei Pb						2,5μg/Nm³	2,5μg/Nm³
Zink Zn						125μg/Nm³	50μg/Nm³
Cadmium Cd						25μg/Nm³	
Schwermetalle ges.							25
Naphthalin		28					
Benzol		3500					
Teer		0,07	0				
Öldämpfe	0,7	35			56		
Kondensat	0	0	0		0		
Staub	7 b. Korngr.<3μm	1,4 b. Korngr. 3-10μm	4,2 b. Korngr.<1μm		1,4 bei <5μm		
Gaseigenschaften							
Gasdruck		150-200mbar		30 bis 50 mbar			
max. Gasdruckänderg.	10mbar/sec	+/- 10% f. <3/min	+/-10%	1mbar /sec			
Filterfeinheit µm	<3μm	<1µm	<1μm				
Feuchte (rel.)%	<50%	<80% b. min. Lufttemp.		<70%	<60%		
Taupunkt °C			<10°C				
Gaseintr.Temp.Mot.°C	<40°C	<60°C > 35°C	>30°C	<40°C			
Methanzahländerung	10MZ/30sec	10MZ/min					
Heizwertänderung	<1% /30sec	<5%/min		<0,3% /min			
Wasserst. H2-Änderg		<3%					
Methan CH4-Änderg.		<3%					
Rest-Änderung		<5%					





Anhang 6: Entwickeltes Matlab Datenerfassungs- und Anzeigetool (GUI)









Anhang 7: Berücksichtigte Teerklassifikation nach [6,7]

Teer- klasse	Bezeichnung	Beschreibung	Berücksichtigte Komponenten
1	GC-	Sehr schwere Teere	-
	undetektierbar		
		Nicht mit GC detektierbar	
2	Heterozyklisch	Teere mit Heteroatomen	Phenol, o-
			Kresol, m-
		stark wasserlöslich	Kresol
3	Leichte	1-Ring Aromaten	Toluol, o-Xylol,
	Aromaten		Styrol
		Unproblematisch hinsichtlich Kondensation	
		und Löslichkeit	
4	Leichte Poly-	2/3-Ring Aromaten	Inden,
	Aromaten		Naphthalin,
		Kondensieren bei niedrigen Temperaturen	Biphenyl,
		auch bei niedriger Konzentration	Fluoren,
			Anthracen,
			Phenanthren
5	Schwere	Größer als 3-Ring Aromaten	Fluoranthren,
	Polyaromaten		Pyren, Perylen
		Kondensieren bei hohen Temperaturen	
		auch bei niedriger Konzentration	