



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**
Vienna | Austria

Diplomarbeit

Asche - Bettmaterial - Interaktionen während thermischer Wirbelschichtumwandlungen von Rinde, Gülle und landwirtschaftlichen Abfällen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
einer Diplom-Ingenieurin

eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften von

Andrea FOGLAR

Matrikelnummer: 01225015
Zohmanngasse 35/7/16
1100 Wien

unter der Leitung von
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann HOFBAUER

und der Mitbetreuung von
Dipl.-Ing. Katharina WAGNER BSc

Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Wien, 23. Juli 2018

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin / einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen / Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Abstract

The use of renewable energy is becoming more important due to an increasing energy demand and international goals. Renewable energy plays an important role in substituting fossil fuels, reducing greenhouse gas emissions and protecting the climate. Biomass can be considered as organic matter, in which the energy of sunlight is stored in chemical bonds. It can be used as a solid, liquid or gaseous source of energy for the production of heat, electricity and fuels. Therefore biomass offers a good opportunity for decentralized energy generation. Especially technologies based on fluidized bed combustion and gasification play an important role for biogenic solid feedstocks. An inert bed material is normally used for fluidized bed combustion. On the other hand, to promote the primarily desired gasification reactions in fluidized bed gasification, a catalytic active bed material is used. Interactions between biomass ash and bed material leading to layer formation on the surface of bed particles used both in fluidized bed combustion and gasification can have different consequences on the process. Layer formation can lead to defluidization due to agglomeration but also to a high catalytic activity towards tar reduction.

The aim of this thesis is to analyse and compare the influence of different parameters, such as feedstock and bed material composition, in thermochemical conversion processes on agglomeration and layer formation mechanisms. Therefore bed material samples from a bench-scale fluidized bed combustion reactor and from a dual fluidized bed steam gasification reactor after thermochemical conversion processes are analysed. The investigated feedstocks are bark, straw, chicken manure and mixtures of those. These feedstocks are examples of residues from paper industry and agricultural production and animal biomass waste. The bed material types studied are the commercially used inert quartz, the catalytic active limestone and the alternative potassium feldspar. The bed material samples were analysed via scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The results of the analyses serve as a basis for identifying the mechanisms of agglomeration and layer formation and for confirming theoretical concepts.

The observed tendency for layer formation is highest in quartz, followed by potassium feldspar and lime. Layer formation on quartz and potassium feldspar can be promoted through the use of lime as additional bed material. The layers are partly distinguishable into an inner and outer layer with dominance of silicon, calcium, potassium and aluminium. The initial layer formation on quartz is taking place due to molten ash of potassium silicates, where calcium is diffusing into the grain surface. This can be confirmed with existing literature. However, identified layer formation on potassium feldspar using phosphorus-rich feedstocks can not be explained by existing wood and woody biomass literature. Layer formation on lime is dominated by the interaction of calcium and magnesium. Slight modifications in feedstock composition, theoretical ash content and process time had no effects on the elemental composition of the layers.

Detected agglomeration phenomena, when using potassium feldspar bed material, indicate a coating induced agglomeration. Layers and agglomeration regions have the same elemental composition with dominance of silicon, calcium, phosphorus, potassium and aluminium. Agglomeration for lime could not be detected.

The phosphorus stemming from phosphorus-rich feedstocks, such as chicken manure, was found in the layers. This phosphorus was mainly detected in the outer layer if the layers are distinguishable into an inner and outer layer. This observation was confirmed with existing literature for quartz.

Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von erneuerbaren Energien bekommt aufgrund des steigenden Energiebedarfs und der internationalen Ziele zur Einsparung fossiler Brennstoffe, zur Reduktion von CO₂-Emissionen und zum Klimaschutz immer größere Bedeutung. Biomasse kann als gespeicherte Sonnenenergie beschrieben werden und bietet eine gute Möglichkeit für die dezentrale Energieerzeugung aufgrund der vielseitigen Einsetzbarkeit als fester, flüssiger oder gasförmiger Energieträger zur Erzeugung von Wärme und Strom, aber auch von Kraftstoffen. Für biogene Festbrennstoffe spielen dabei die Wirbelschichtfeuerung und -vergasung eine wesentliche Rolle. Bei der Wirbelschichtverbrennung kommt meist ein inertes Bettmaterial zur Anwendung. Bei der Wirbelschichtvergasung wird allerdings vorwiegend ein katalytisch aktives Bettmaterial eingesetzt, um die primär gewünschten Vergasungsreaktionen zu fördern. Bei den Interaktionen zwischen Brennstoffasche und Bettmaterial bilden sich Schichten auf den Partikeloberflächen des Bettmaterials, die zur Defluidisierung aufgrund Agglomeration führen können, aber auch zu einer hohen katalytischen Aktivität bezüglich der Teerreduktion.

Mit dieser Arbeit soll der Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie die Brennstoff- und Bettmaterialzusammensetzung, bei der thermochemischen Umwandlung auf die Agglomeration und Schichtbildung untersucht und untereinander verglichen werden. Dazu werden Proben des Bettmaterials einer Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab und einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung analysiert. Die eingesetzten Brennstoffe sind Rinde und Stroh als Beispiele für Reststoffe der Papierindustrie und der landwirtschaftlichen Produktion, aber auch Hühnermist als Beispiel für tierische Biomasseabfälle sowie verschiedene Mischungen dieser. Als Bettmaterialien werden der kommerziell verwendete inerte Quarz, der katalytisch aktive Kalkstein und der in großen Mengen vorkommende Kalium-Feldspat, als alternatives Bettmaterial, analysiert. Die Proben der Bettmaterialien werden mit einem Rasterelektronenmikroskop und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie analysiert. Die daraus resultierenden Ergebnisse dienen als Grundlage um Mechanismen bezüglich Agglomeration und Schichtbildung festzustellen bzw. die bereits vorhandene Literatur zu bestätigen.

Die Schichtbildungstendenz der Bettmaterialien ist im Vergleich bei Quarz am größten, gefolgt von Kalium-Feldspat und Kalziumoxid. Durch den Einsatz von Kalziumoxid als zusätzliches Bettmaterial kann die Schichtbildung auf Quarz- und Kalium-Feldspatpartikeln gefördert werden. Die Schichten der Quarz- und Kalium-Feldspatpartikel werden von Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium dominiert und können in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden. Als erster Schritt der Schichtbildung auf Quarz haften geschmolzene Kaliumsilikate an der Partikeloberfläche. Anschließend diffundieren Kalzium-Verbindungen in die Schmelze. Dies deckt sich mit vorhandener Literatur. Die Schichtbildungsmechanismen auf Kalium-Feldspat konnten durch den Einsatz von phosphorreichen Brennstoffen allerdings nicht mit bereits vorhandener Literatur für Holz und holzartige Biomasse bestätigt werden. Die Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln wird durch die Wechselwirkung von Kalzium und Magnesium dominiert. Geringe Veränderungen der Brennstoffzusammensetzung, des theoretischen Aschegehaltes und der Prozesszeit zeigen keinen Einfluss auf die Elementarzusammensetzung der Schichten.

Agglomerationen von Kalium-Feldspatpartikel untereinander zeigen im Agglomerationsbereich und den Schichten auf den Partikeln die gleiche Elementarzusammensetzung, dominiert von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium und Aluminium. Dies deutet auf eine schichtinduzierte Agglomeration hin. Agglomeration von Kalziumoxidpartikel hingegen konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Verbrennung von phosphorreichen Brennstoffen, wie Hühnermist, konnten auch signifikante Mengen an Phosphor festgestellt werden. Ist eine Unterscheidung in eine innere und äußere Schicht möglich, wird Phosphor vor allem in der äußeren Schicht nachgewiesen und kann durch bereits vorhandene Literatur für Quarz bestätigt werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Rahmen dieser Diplomarbeit begleitet haben.

Ein besonderer Dank, eine Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften verfassen zu dürfen, gilt Hermann Hofbauer.

Dankbar für die fachliche und persönliche Unterstützung bin ich meiner Betreuerin Katharina Wagner. Für die konstruktive Kritik und hilfreichen Anregungen zur kontinuierlichen Verbesserung meiner Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Darüber hinaus bin ich der Forschungsgruppe 'Charakterisierung von biogenen Rohstoffen und Produkten', vor allem Sebastian Diem und der Forschungsgruppe 'Zukunftsfähige Energietechnik', vor allem Florian Benedikt für die fachliche Unterstützung während der Versuchsdurchführungen dankbar.

Ein herzliches Dankeschön gilt meinem Kollegen Thomas Hannl für die, sowohl fachliche als auch menschliche, tolle Zusammenarbeit über die gesamte Diplomarbeitszeit.

Danken möchte ich außerdem meinen Eltern für die Unterstützung während des gesamten Studiums. Herzlich bedanken möchte ich mich außerdem bei meinen Freunden und meinem Freund, die mich mit viel Motivation in den letzten zeitintensiven Monaten meiner Diplomarbeit moralisch unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Energie in Österreich	1
1.1.1	Erneuerbare Energien	1
1.2	Energie aus Biomasse	1
1.2.1	Definition und Aufbau	2
1.2.2	Chemisch-stoffliche Eigenschaften	2
1.2.3	Brennstofftechnische Eigenschaften	4
1.2.4	Physikalisch-mechanische Eigenschaften	6
1.3	Thermochemische Umwandlung biogener Festbrennstoffe	6
1.3.1	Aufheizung	7
1.3.2	Pyrolytische Zersetzung	7
1.3.3	Vergasung	8
1.3.4	Oxidation	9
1.3.5	Stoffe aus der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe	10
1.4	Wirbelschichttechnik	11
1.4.1	Wirbelschichtfeuerung	11
1.4.2	Wirbelschichtvergasung	13
1.5	Brennstoffe	14
1.5.1	Holz	16
1.5.2	Rinde	17
1.5.3	Waldrückstände	17
1.5.4	Stroh	18
1.5.5	Hühnermist	18
1.5.6	Klärschlamm	19
1.5.7	Vergleiche von Brennstoffen in einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung der Technischen Universität Wien	20
1.6	Bettmaterialien	20
1.6.1	Quarz	20
1.6.2	Olivin	21
1.6.3	Kalziumoxid / Calcit	22
1.6.4	Feldspat	22
1.7	Aschechemie	23
1.7.1	Primärreaktionen	23
1.7.2	Sekundärreaktionen	25
1.7.3	Experimentelle Untersuchungen zum Vergleich des konzeptionellen Modells	25
1.8	Asche - Bettmaterial - Interaktionen	25
1.8.1	Quarz	27
1.8.2	Olivin	28
1.8.3	Kalziumoxid	29
1.8.4	Kalium-Feldspat	30
1.9	Ausblick und Ziele	32
2	Methoden	34
2.1	Brennstoffvorbereitung	34
2.2	Bettmaterialvorbereitung	35
2.3	Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab	36
2.4	Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	39
2.4.1	Versuch 1: RHS mit Kalium-Feldspat	40
2.4.2	Versuch 2: R mit Kalziumoxid	40
2.4.3	Versuch 3: RM / R mit Kalziumoxid	41

2.4.4	Versuch 4: RH mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat	41
2.4.5	Versuch 5: RH / HM mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat	41
2.5	Probenentnahme und -vorbereitung	41
2.6	REM- und EDRS-Analysen	42
2.6.1	Rasterelektronenmikroskop (REM)	42
2.6.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDRS)	42
3	Ergebnisse und Diskussion	44
3.1	Wirbelschichtfeuerung: R mit Kalium-Feldspat	44
3.1.1	Beurteilung der praktischen Anwendung	46
3.2	Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	47
3.2.1	Versuch 1: RHS mit Kalium-Feldspat	47
3.2.2	Versuch 2: R mit Kalziumoxid	50
3.2.3	Versuch 3: RM / R mit Kalziumoxid	53
3.2.4	Versuch 4: RH mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat	56
3.2.5	Versuch 5: RH / HM mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat	60
3.2.6	Versuch 4 und 5 im Vergleich	66
3.3	Festgestellte Asche - Bettmaterial - Interaktionen	67
3.3.1	Quarz	67
3.3.2	Kalziumoxid	68
3.3.3	Kalium-Feldspat	69
4	Zusammenfassung	71
	Abkürzungsverzeichnis	73
	Literaturverzeichnis	77
	Abbildungsverzeichnis	80
	Tabellenverzeichnis	81

1 Einleitung

Der Einsatz von erneuerbaren Energien bekommt aufgrund des steigenden Energiebedarfs und der internationalen Ziele zur Einsparung fossiler Brennstoffe, zur Reduktion von CO₂-Emissionen und zum Klimaschutz immer größere Bedeutung. Das Übereinkommen von Paris (UNFCCC 2015) verfolgt dabei die zwei gleichwertigen Ziele zur Anpassung an den Klimawandel, um die nicht mehr vermeidbaren Folgen des Klimawandels zu minimieren und des Klimaschutzes, zur Reduktion der Treibhausgasemissionen [1].

1.1 Energie in Österreich

Bei Betrachtung der inländischen Primärenergieerzeugung nach Energieträgern in Abbildung 1 ist klar ersichtlich, dass Österreich schon seit einigen Jahren dieses zwei Säulen-Prinzip in der Klimapolitik verfolgt, um nachteilige Auswirkungen des Klimawandels auf Umwelt, Gesellschaft und Wirtschaft zu vermeiden. Trotz nahezu gleichbleibendem Anteil in der Wasserkraft konnte dadurch der Anteil an gesamten erneuerbaren Energien im Jahr 2016 auf 80 % erhöht werden und der Anteil an fossilen Brennstoffen reduziert werden. [1]

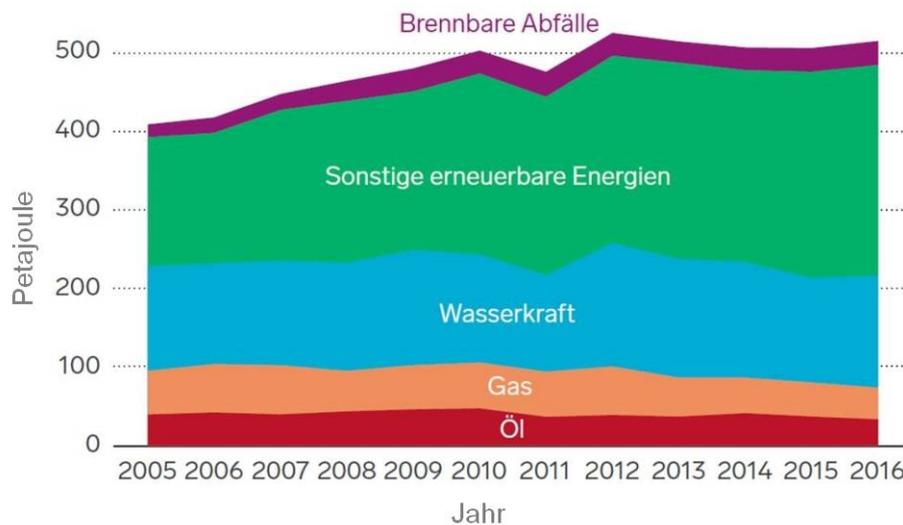


Abbildung 1: Inländische Primärenergieerzeugung nach Energieträgern in Petajoule 2005 - 2016 [1]

1.1.1 Erneuerbare Energien

Zu den erneuerbaren Energien zählen die Gezeitenenergie aus der Planetenbewegung und -gravitation, die geothermische Energie aus der Erdwärme sowie die eingestrahelte Energie der Sonne, die für eine Vielzahl weiterer erneuerbarer Energien, wie Biomasse, Wasserkraft und Windenergie, verantwortlich ist [2].

Die Erzeugungsstruktur der erneuerbaren Energien ist in Abbildung 2 dargestellt und zeigt, dass Österreich aufgrund seiner günstigen topografischen Situation vor allem die Wasserkraft und Biomasse in den verschiedensten Formen zur Energiegewinnung nutzt. Andere relevante Quellen für erneuerbare Energien sind Wind- und Sonnenenergie, Umgebungswärme sowie Deponie- und Klärgas [1].

1.2 Energie aus Biomasse

Biomasse kann als gespeicherte Sonnenenergie beschrieben werden und bietet eine gute Möglichkeit für die dezentrale Energieerzeugung, da diese unmittelbar einsetzbar ist. Außerdem schont

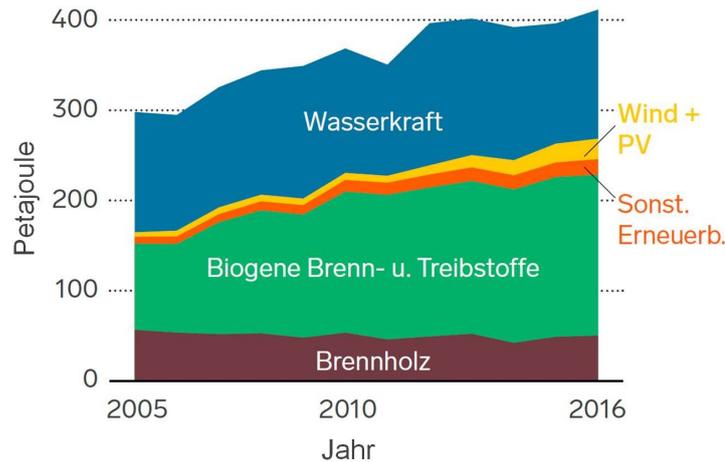


Abbildung 2: Erzeugungsstruktur der erneuerbaren Energien 2005 – 2016 in Petajoule [1]

Biomasse knapper werdende fossile Brennstoffe und zeigt im Vergleich mit diesen eine deutlich bessere Kohlenstoffdioxid-Bilanz. Ein weiterer Vorteil der Biomasse ist die vielseitige Einsetzbarkeit als fester, flüssiger oder gasförmiger Energieträger zur Erzeugung von Wärme und Strom, aber auch von Kraftstoffen. [2]

1.2.1 Definition und Aufbau

In der ÖNORM M 7101 ist Biomasse als organischer Stoff biogener, nichtfossiler Art definiert und wird in primäre sowie sekundäre Biomasse unterschieden [3]:

- Primäre Biomasse sind Pflanzen und Pflanzenteile, die direkt oder ohne chemische Umwandlung der energetischen Nutzung zugeführt werden. Beispiele dafür sind Holz, Nebenprodukte aus der Land- und Forstwirtschaft sowie Pflanzen, die ausschließlich zur energetischen Verwertung angebaut werden.
- Sekundäre Biomasse sind Produkte einer Umwandlung aus organischen Stoffen, wobei diese chemische Veränderungen erfahren haben. Beispiele dafür sind Bioalkohole, Biogas, Pflanzenester und Pflanzenöle.

Biomasse wird aus der Energie des Sonnenlichts durch Photosynthese gemäß Gleichung (1) gebildet. Das dafür benötigte Kohlenstoffdioxid wird direkt aus der Atmosphäre aufgenommen. Pflanzen verwenden die dabei entstehenden Kohlenhydrate zum Wachstum und setzen Sauerstoff wieder frei. [2]



1.2.2 Chemisch-stoffliche Eigenschaften

Pflanzen bestehen bis zu 91 % aus den Hauptelementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, sowie 6 % Makro- und 1 % Mikronährstoffen bzw. Spurenelementen. Zu den Makronährstoffen der Pflanze zählen Kalium, Kalzium, Magnesium, Phosphor, Schwefel und Stickstoff. Eisen kann je nach Mengenbedarf sowohl den Makro- als auch den Mikronährstoffen zugeordnet werden. Mikronährstoffe, wie Bor, Chlor, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Natrium und Zink, können bis zu 0,03 % der Trockensubstanz in der Pflanze enthalten sein. [2] Ein Überblick der qualitätsrelevanten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe mit ihren jeweiligen Auswirkungen bezogen auf die Elementarzusammensetzung, also den chemisch-stofflichen Eigenschaften, ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Qualitätsrelevante Eigenschaften biogener Festbrennstoffe bezogen auf die Elementarzusammensetzung [2]

Bestandteil	wichtige Auswirkungen
<i>Hauptelemente</i>	
Kohlenstoff (C)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf, Partikelemissionen
Sauerstoff (O)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf
Wasserstoff (H)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf
<i>Nebenelemente</i>	
Stickstoff (N)	Ascheverwertung, NO _x - und N ₂ O-Emissionen
Kalium (K)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheverwertung, Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen
Magnesium (Mg)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Natrium (Na)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Partikelemissionen
Kalzium (Ca)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Phosphor (P)	Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Schwefel (S)	SO _x -Emissionen, Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen
Silizium (Si)	Ascheerweichung, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Chlor (Cl)	Emissionen von HCl und halogenorganischen Verbindungen, Hochtemperaturchlorkorrosion, Partikelemissionen
<i>Spurenelemente</i>	
Schwermetalle	Ascheverwertung, Schwermetallemissionen, katalytische Wirkung, Partikelemissionen

Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind die Hauptelemente der Pflanze. Durch Oxidation von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Hilfe von Sauerstoff wird Energie freigesetzt. Den höchsten Kohlenstoffgehalt von 47 % - 50 % in der Trockenmasse besitzen Holzbrennstoffe, während Nicht-Holzbrennstoffe einen Kohlenstoffgehalt von etwa 45 % aufweisen. Da bei biogenen Festbrennstoffen der Kohlenstoff in teiloxidierte Form vorliegt, besitzen diese einen geringeren Heizwert und höheren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen als trockene Stein- bzw. Braunkohle. [2]

Stickstoff geht bei der Verbrennung fast vollständig in die Gasphase über und wirkt sich dadurch direkt auf die Stickstoffoxid-Bildung aus, kann in geringem Maß aber auch die Lachgas-Bildung begünstigen. Der Stickstoffgehalt von 1 % - 5 % in der Trockenmasse ist je nach Biomasse bzw. Pflanzenkomponente sehr variabel. Verglichen mit typischen Lignozellulosematerialien, wie Holz oder Stroh, ist der Stickstoffgehalt vor allem in jungen Blättern, Samen und Früchten hoch. [2]

Kalium zählt zu den aerosolbildenden Elementen. Es bildet bei der Verbrennung gasförmige Alkalichloride, die bei der Abkühlung an Flugstaubpartikeln kondensieren und ist dadurch an Korrosionsvorgängen in abgasführenden Bestandteilen von Feuerungsanlagen beteiligt. Kalium erniedrigt außerdem den Schmelzpunkt und beeinflusst dadurch auch das Erweichungsverhalten der Asche. Der Kaliumgehalt von 0,3 % - 5 % in der Trockenmasse ist je nach Pflanzenkomponente und verschiedenartigen Düngungen an unterschiedlichen Standorten sehr variabel und vor

allem bei Getreidestroh verglichen mit Holzbrennstoffen hoch. Der Kaliumgehalt ist im Gegensatz zum Stickstoffgehalt bei vegetativen Pflanzenteilen, wie Stängel und Blätter, höher. [2]

Magnesium wirkt auf die Biomasseasche im Verbrennungsprozess schmelzpunkterhöhend [4]. Der Magnesiumgehalt von 0,05 % - 1 % in der Trockenmasse ist je nach Biomasse und Pflanzenkomponente sehr variabel und steigt während der Vegetationsperiode an. Vor allem Blätter und Nadeln besitzen hohe Magnesiumkonzentrationen, wodurch sich der eher geringe Gehalt an Magnesium von Holzbrennstoffen erklärt. [2]

Kalzium wirkt, wie Magnesium, auf die Biomasseasche im Verbrennungsprozess schmelzpunkterhöhend [4]. Außerdem führen hohe Erdalkaligehalte dazu, dass Schwefel vorwiegend in der Asche verbleibt und sich nicht als Schwefeldioxid im Abgas befindet. Der Kalziumgehalt von 0,3 % - 5 % in der Trockenmasse ist je nach Biomasse variabel und ist vor allem in Rinde höher, als in Getreidestroh und -körnern. [2]

Phosphor beeinflusst den pflanzlichen Stoffwechsel und wird bevorzugt in anorganischer Form von der Pflanze aufgenommen. Die sogenannte Rostasche findet vor allem in der Landwirtschaft Anwendung, da Phosphor den Düngewert in der Asche erhöht. Der Phosphorgehalt liegt bei 0,05 % - 0,8 % in der Trockenmasse und ist je nach Biomasse variabel. [2]

Schwefel geht bei der Verbrennung unter Bildung von SO_2 , SO_3 und Alkalisulfatstufen größtenteils in die gasförmige Phase über und führt zur Korrosion, Veränderung bzw. Inaktivierung der bei der Dioxin- und Furanbildung katalytisch wirkenden Kupferoxide. Der Schwefelgehalt von 0,05 % - 0,8 % in der Trockenmasse ist von der Düngung, aber vor allem von der makromolekularen Zusammensetzung stark abhängig und in den Nadeln und Blättern von Bäumen am höchsten. [2]

Silizium ist nur für wenige Pflanzenarten als Nährstoff von Bedeutung. Ein hoher Siliziumgehalt im Brennstoff führt zur Erniedrigung der Ascheerweichungstemperatur und dadurch zu Verschlackungsproblemen bei der thermochemischen Umsetzung. Durch Silikatbildung wird Kalium allerdings stärker in die sogenannte Bettasche eingebunden und verringert dadurch die Aerosolbildung. [5] Der Siliziumgehalt von 0,05 % - 3 % in der Trockenmasse ist je nach Verschmutzung mit Bodenmaterial variabel und vor allem bei Stroh verglichen mit Holzbrennstoffen hoch. [2]

Chlor zählt zu den aerosolbildenden Elementen und ist an der Bildung von Chlorwasserstoffen sowie Dioxinen und Furanen beteiligt. Zusätzlich wirkt Chlor mit Alkali-, Erdalkalimetallen und Schwefeldioxid korrosiv. Der Chlorgehalt von 0,02 % - 1 % in der Trockenmasse ist abhängig von der Düngung stark variabel und vor allem aber in Getreidestroh um ein Vielfaches höher als in Holzbrennstoffen. [2]

Schwermetalle gehen bei der thermochemischen Umwandlung größtenteils in die Asche über und bestimmen dadurch ihre Verwendbarkeit. Blei, Cadmium und Zink sind allerdings leicht flüchtige Schwermetalle und zählen zu den aerosolbildenden Elementen, die den Partikelaustritt bei der Verbrennung erhöhen können. Einige Schwermetalle, vor allem Kupfer- und Eisenchloride, wirken bei der Bildung von Dioxinen und Furanen katalytisch. Der Schwermetallgehalt in der Trockenmasse ist aufgrund anthropogener Quellen und geologisch bedingten Ursachen sehr variabel. [2]

1.2.3 Brennstofftechnische Eigenschaften

Ein Überblick der qualitätsrelevanten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe mit ihren jeweiligen Auswirkungen bezogen auf die brennstofftechnischen Eigenschaften, wie Heiz- und Brennwert,

flüchtige Bestandteile, Wasser- und Aschegehalt, sowie das Ascheerweichungsverhalten, ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Qualitätsrelevante Eigenschaften biogener Festbrennstoffe bezogen auf die brennstofftechnischen Eigenschaften [2]

Qualitätsmerkmal	wichtige Auswirkungen
Heizwert	Energieinhalt des Brennstoffes, Energiedichte, Anlagenauslegung
Wassergehalt	Heizwert, Lagerfähigkeit (Verluste durch biologischen Abbau, Selbstentzündung), Brennstoffgewicht, Verbrennungstemperatur
Aschegehalt	Partikelemission (Staub), Rückstandsbildung und -verwertung, Heizwert
Ascheerweichungsverhalten	Schlackebildung und -ablagerungen, Betriebssicherheit und Betriebskontinuität, Wartungsbedarf, Ascheverwendung

Heizwert. Der Heizwert von biogenen Festbrennstoffen wird sowohl vom Wassergehalt, als auch vom Aschegehalt beeinflusst und liegt bei Holzbrennstoffen im Durchschnitt um 9 % höher, als bei Halmgutbrennstoffen [2]. In der ÖNORM EN ISO 18125 wird das Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes eines biogenen Festbrennstoffes bei konstantem Volumen und einer Referenztemperatur von 25 °C in einem Bombenkalorimeter festgelegt. Daraus wird der dazugehörige Heizwert bei konstantem Volumen oder Druck berechnet.

Wassergehalt. Der Wassergehalt ist die wesentliche Einflussgröße für den Heizwert und die Lagerfähigkeit biogener Festbrennstoffe. Außerdem beeinflusst er bei relativ trockenen Brennstoffen das Volumen von Holz, die Masse und die unter adiabaten Bedingungen erreichbare Verbrennungstemperatur. Der Wassergehalt von 8 % - 65 % zeigt eine starke Schwankungsbreite, abhängig von Biomasseart, Jahreszeit sowie dem Zeitraum zwischen der Verfügbarmachung und der energetischen Nutzung. Durch geeignete Lagerbedingungen oder Trocknung kann der Wassergehalt gering gehalten werden. [2] In der ÖNORM EN ISO 18134-1 wird das Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in der Versuchsprobe durch Trocknen in einem Ofen festgelegt und bezogen auf die Gesamtmasse der Versuchsprobe nach Gleichung 2 in Prozent angegeben [6]:

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \quad (2)$$

- m_1 ... Masse des leeren, für die Prüfmenge verwendeten Trockenbleches [g]
- m_2 ... Masse des Trockenbleches und der Prüfmenge vor dem Trocknen [g]
- m_3 ... Masse des Trockenbleches und der Prüfmenge nach dem Trocknen (noch heiß) [g]
- m_4 ... Masse des Referenz-Trockenbleches vor dem Trocknen [g]
- m_5 ... Masse des Referenz-Trockenbleches nach dem Trocknen (noch heiß) [g]

Aschegehalt. Asche ist der anorganische Rückstand, der nach der Verbrennung eines Festbrennstoffes in Form von Boden- oder Flugasche zurückbleibt und beseitigt werden muss. Den geringsten Aschegehalt mit < 1 % der Trockenmasse besitzen Holzbrennstoffe. Die meisten Halmgutbrennstoffe liegen deutlich darüber. Je höher der Aschegehalt, desto größer sind die Auswirkungen auf die Umweltbelastung und auf die technische Auslegung einer Feuerungsanlage. [2] In der ÖNORM EN ISO 18122 wird das Verfahren zur Bestimmung des Aschegehaltes sämtlicher

biogener Festbrennstoffe festgelegt und auf wasserfreier Bezugsbasis nach Gleichung 3 in Prozent angegeben [7]:

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

- m_1 ... Masse der leeren Schale [g]
- m_2 ... Masse der Schale und Prüfmenge [g]
- m_3 ... Masse der Schale und Asche [g]
- M_{ad} ... Wassergehalt der für die Bestimmung verwendeten Prüfmenge [%]

Ascheerweichungsverhalten. Das Ascheerweichungsverhalten beschreibt die physikalische Veränderung der Asche, infolge der wärmeinduzierten Prozesse, die bei der thermochemischen Umwandlung ablaufen und wird durch den Beginn der Schrumpfung, die Erweichungs-, Halbkugel- sowie Fließtemperatur bestimmt. Brennstoffe mit niedrigen Ascheerweichungstemperaturen, wie halmgutartige Brennstoffe und Getreidestroh, besitzen ein hohes Risiko von Anbackungen und Ablagerungen in der Konversionsanlage. Diese können zu Betriebsunterbrechungen und Veränderungen bei der Verbrennungsluftzufuhr führen, aber auch die Hochtemperaturkorrosion begünstigen. [2]

Flüchtige Bestandteile entstehen bei der Erhitzung biogener Festbrennstoffe unter Sauerstoffabschluss und definierten Bedingungen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ist je nach organischem Material unterschiedlich und erlaubt bei der Verbrennung Rückschlüsse auf die Flammenbildung bzw. bei der Vergasung in der Gasatmosphäre Rückschlüsse auf die Gasbildung. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von Holzbrennstoffen liegt bei 82 %, von Lignozellulosebrennstoffen bei 74 % - 83 % und von Getreidestroh bei 76 % der Trockenmasse. [2] In der ÖNORM EN ISO 18123 wird das Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen von biogenen Festbrennstoffen festgelegt.

1.2.4 Physikalisch-mechanische Eigenschaften

Physikalisch-mechanische Eigenschaften sind, im Gegensatz zu den chemisch-stofflichen und brennstofftechnischen Eigenschaften, sehr stark voneinander abhängig [2]. Ein Überblick der qualitätsrelevanten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe mit ihren jeweiligen Auswirkungen bezogen auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften, die wesentlich durch Ernte- und Aufbereitungstechniken bestimmt werden, ist Tabelle 3 zu entnehmen.

1.3 Thermochemische Umwandlung biogener Festbrennstoffe

Wie in Kapitel 1.2 bereits erläutert, kann Biomasse als gespeicherte Sonnenenergie beschrieben werden. Das Ziel der thermochemischen Umwandlung liegt also in der effizienten Nutzung dieser gespeicherten Energie in Form von Wärme und kann entweder direkt oder indirekt über Zwischenstufen erfolgen. Bei der direkten thermochemischen Umwandlung wird die Wärme durch vollständig oxidierte Produkte freigesetzt. Bei der indirekten thermochemischen Umwandlung hingegen werden Sekundärenergieträger hergestellt, die räumlich und zeitlich entkoppelt zur Bereitstellung von End- oder Nutzenergie eingesetzt werden können. [2]

Die vier Teilprozesse einer thermochemischen Umwandlung in der Gasatmosphäre sind in Abbildung 3 dargestellt und werden im Folgenden näher erläutert. Grundsätzlich wird der biogene Festbrennstoff unter Wärmeaufnahme erhitzt und die dabei entstehenden Umwandlungsprodukte mit Sauerstoff unter Wärmeabgabe oxidiert. Die in der festen Biomasse gespeicherte Energie wird somit in Form von thermischer Energie freigesetzt. [2]

Tabelle 3: Qualitätsrelevante Eigenschaften biogener Festbrennstoffe bezogen auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften [2]

Qualitätsmerkmal	wichtige Auswirkungen
Stückigkeit (Abmessung, Geometrie)	Zuordnung zu mechanischen Systemen und Feuerungsanlagentypen, Aufbereitungsbedarf, Zündfähigkeit, Trocknungsvermögen
Größenverteilung / Feinanteil	Störungen in Förderelementen, Rieselfähigkeit, Brückenbildungseigung, Belüftungs- und Trocknungseigenschaften, Staubentwicklung, Explosionsgefahr, Selbstentzündung
Brückenbildungseigung	Fließfähigkeit, Störungen bei Umschlagprozessen und Lagerentnahme
Schütt- bzw. Lagerdichte	Energieeintrag in Feuerung, Lager- und Transportaufwendungen, Leistung der Förderelemente, Vorratsbehältergröße
Rohdichte (Teilchendichte)	Schütt- und Lagerdichte, pneumatische Fördereigenschaften, Brenneigenschaften (spezifische Wärmeleitfähigkeit usw.)
Abriebsfestigkeit	Feinanteil (Staubentwicklung, Entmischung)

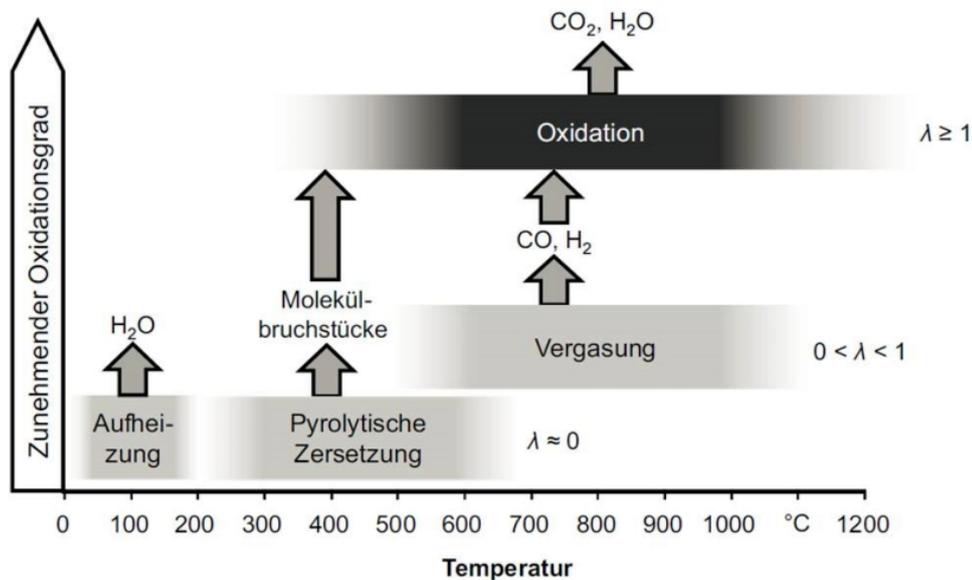


Abbildung 3: Ablauf der thermochemischen Umwandlung in Luftatmosphäre [2]

1.3.1 Aufheizung

Freies und in den Biomassezellen gebundenes Wasser entweicht durch endotherme Erhitzung des Brennstoffes auf 98 °C - 103 °C, bis der vollständig trockene Brennstoff zurück bleibt [2].

1.3.2 Pyrolytische Zersetzung

Durch weitere Wärmezufuhr beginnt bei 150 °C - 220 °C die pyrolytische Zersetzung, weitgehend ohne Reaktion mit der umgebenden Gasatmosphäre. Dabei werden organische Makromoleküle, aus denen feste Biomasse zusammengesetzt ist, aufgebrochen, irreversibel zerstört und kleine Molekülbruchstücke verlassen in Form von Gasen und Dämpfen die Brennstoffpartikel. Bei ungefähr 500 °C ist die pyrolytische Zersetzung abgeschlossen und lässt Koks zurück. [2]

Reaktionskinetik. Nach dem vereinfachten kinetischen Schema für die wärmeinduzierte Zersetzung von Biomasse laufen parallel drei Reaktionen ab, die abhängig von der Temperatur die

Anteile der Hauptprodukte maßgeblich beeinflussen. Bei niedrigen Temperaturen entsteht vor allem Holzkohle, außerdem werden Kohlenstoffdioxid und Wasser freigesetzt. Bei mittlerer Temperatur entstehen aus Zellulose und Hemizellulose flüssige Produkte und bei höherer Temperatur vorwiegend Gase wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Methan. Je nach gewünschtem Verhältnis von Gasen, Flüssigkeiten und Koks werden daher unterschiedliche Prozessbedingungen für die pyrolytische Zersetzung gewählt: [2]

- Zur Herstellung von Holzkohle und torrefizierter Biomasse werden niedrige Temperaturen, geringe Aufheizraten und vergleichsweise lange Verweilzeiten bei End- bzw. Reaktionstemperatur gewählt.
- Zur Maximierung der Ausbeute an Pyrolyse- oder Biorohöl, also zur Herstellung von flüssigen Produkten, werden Temperaturen von 450 °C - 600 °C, hohe Aufheizraten und kurze Verweilzeiten der gas- und dampfförmigen Produkte gewählt.
- Zur Vergasung werden Temperaturen von über 800 °C, hohe Aufheizraten und lange Verweilzeiten gewählt, um die entstandenen flüssigen Pyrolyseprodukte zunehmend in gasförmige Produkte aufzuspalten.

1.3.3 Vergasung

Wird dem zurückbleibenden Koks aus der pyrolytischen Zersetzung Luft mit einer Luftüberschusszahl λ zwischen 0 und 1 zugeführt, beginnt bei entsprechend hohen Temperaturen die Vergasung zur Erzeugung von Produktgasen. Nach diesem endothermen Prozessschritt können die Produkte als Brenngase weiter aufoxidiert werden. Bei der Vergasung laufen viele chemische Reaktionen gleichzeitig ab, einige davon sind in Tabelle 4 angeführt. [2]

Tabelle 4: Auszug wichtiger auftretender Vergasungsreaktionen mit ihren Reaktionsenthalpien bei 298 K und 1123 K [2]

Vergasungsreaktionen		ΔH_R [kJ/mol]	
		298 K	1123 K
<i>heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen</i>			
vollständige Kohlenstoffoxidation	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (4)	- 393,4	- 394,9
partielle Kohlenstoffoxidation	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ (5)	- 110,5	- 87,6
Wasser-Gas-Shift-Reaktion	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (6)	+ 131,3	+ 135,7
Boudouard-Reaktion	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (7)	+ 172,4	+ 169,4
hydrierende Vergasung	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ (8)	- 74,9	- 89,8
<i>homogene Gasphasen-Reaktionen</i>			
Wasser-Gas-Shift-Reaktion	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (9)	- 41,2	- 33,6
Dampfreformierung von Methan	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ (10)	+ 206,2	+ 226,8
Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen	$C_m H_n + m H_2O \rightarrow m CO + (m + \frac{1}{2} n) H_2$ (11)		

Die Energiebilanz der Vergasungsreaktion ist, wie bereits erwähnt, endotherm. Die vollständige und partielle Oxidation des Kohlenstoffs nach den Gleichungen 4 und 5 sind exotherm und treten dann auf, wenn Sauerstoff verfügbar ist. Der Großteil der brennbaren Gase wird allerdings durch endotherme Reduktionsreaktionen nach den Gleichungen 6 bis 8 gebildet. Die homogenen Gasphasenreaktionen bestimmen die Produktgaszusammensetzung maßgeblich und sind abhängig

von den Temperatur- und Druckbedingungen sowie der Art und Menge des eingesetzten Vergasungsmittels. [2]

Wärmeeinbringung. Je nach Art der Wärmeeinbringung wird prinzipiell zwischen auto- und allothermer Vergasung unterschieden. Wird die Wärme direkt durch eine Teilverbrennung des biogenen Festbrennstoffes während der Vergasung zur Verfügung gestellt, findet eine autotherme Vergasung statt. Bei der allothermen Vergasung wird die Wärme über Wärmeübertrager oder umlaufendes Bettmaterial indirekt zugeführt. [2]

Vergasungsmedien. Luft, Dampf und Sauerstoff sind als Vergasungsmedien von technischer Bedeutung und beeinflussen die Eigenschaften des entstehenden Produktgases maßgeblich. Sowohl bei Luft als auch bei Sauerstoff treten exotherme Oxidationsreaktionen nach den Gleichungen 4 und 5 auf und stellen die für die endothermen Vergasungsreaktionen erforderliche Wärme zur Verfügung. Die Luft- bzw. Sauerstoffvergasung ist somit ein autothermer Prozess. Der Unterschied und wesentliche Nachteil der Luftvergasung liegt in der Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff. Der Nachteil der Sauerstoffvergasung hingegen ist die fehlende Wirtschaftlichkeit bei kleineren Anlagen. Bei der Dampfvergasung wird kein freier Sauerstoff zugeführt, sondern der feste Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff nach Gleichung 6 umgewandelt. Außerdem laufen die Boudouard-Reaktion nach Gleichung 7 und die homogene Wasser-Gas-Shift-Reaktion nach Gleichung 9 ab. Ein weiterer Unterschied ist die allotherme Vergasung aufgrund fehlender Teilverbrennung des Einsatzstoffes und die daraus folgende Wärmeeinbringung. [2]

Reaktionskinetik. Die Vergasung des aus der pyrolytischen Zersetzung zurückbleibenden Koks läuft im Wesentlichen in den folgenden sechs Teilschritten ab. Der langsamste Teilschritt, abhängig von den Stofftransport- bzw. Reaktionsbedingungen, bestimmt dabei die Geschwindigkeit der gesamten Feststoffvergasung. [2]

- Stofftransport der gasförmigen Reaktionspartner in die Reaktionszone
- Diffusion durch die Gasgrenzschicht zur Oberfläche des Kokspartikels
- Diffusion in die Poren des Kokspartikels
- Reaktion des Vergasungsmittels mit dem Koks
- Diffusion der verdampfbaren gasförmigen Vergasungsprodukte aus den Poren
- Diffusion der flüchtigen Produkte durch die Grenzschicht nach außen und Stofftransport der Vergasungsprodukte aus der Reaktionszone

1.3.4 Oxidation

Zur Oxidation der bisher entstandenen Zwischenprodukte muss mindestens so viel Luft zugeführt werden, dass der Brennstoff vollständig aufoxidiert werden kann. Außerdem ist für die Verbrennung das 3-T-Kriterium von wesentlicher Bedeutung, welches wie folgt beschrieben wird: [2]

- Temperature: Die Temperatur muss für die Oxidationsreaktionen hoch genug sein.
- Turbulence: Die Verbrennungsgase müssen mit der Verbrennungsluft bzw. dem Oxidationsmittel gut durchmischt sein.
- Time: Die Zeit muss für den vollständigen Ablauf der Oxidationsreaktionen ausreichend sein.

Die Oxidation selbst ist stark exotherm und stellt bei der Verbrennung die thermische Energie bereit, die zur Umsetzung der vorangegangenen drei Phasen benötigt wird. Die Oxidationsreaktionen, die bei der Verbrennung von Festbrennstoffen auftreten können, sind in Tabelle 5

angeführt. Dabei treten im Glutbett der Feuerung die heterogenen Oxidationsreaktionen aus Tabelle 4 auf und die nachfolgende Oxidation in der Gasphase läuft als homogener Prozess ab. Anzumerken ist, dass die vollständige und partielle Oxidation des Kohlenstoffs nach den Gleichungen 4 und 5 aus Tabelle 4 bei Verfügbarkeit von Sauerstoff auftreten und somit mögliche Reaktionen der Vergasung und der Oxidation sind. [2]

Tabelle 5: Oxidationsreaktionen in Verbrennungsanlagen und ihre Reaktionsenthalpien bei 298 K und 1123 K [2]

Oxidationsreaktionen	ΔH_R [kJ/mol]	
	298 K	1123 K
<i>homogene Gasphasen-Reaktionen</i>		
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ (12)	- 282,9	- 366,8
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (13)	- 241,8	- 224,1
$CH_4 + 2 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O$ (14)	- 808,2	- 801,0
$C_m H_n + (m + \frac{1}{4} n) O_2 \rightarrow m CO_2 + (\frac{1}{2} n) H_2O$ (15)		

Reaktionskinetik. Wie bei der Vergasung laufen die Vorgänge bei der heterogenen Oxidation im Wesentlichen in den folgenden Teilschritten ab [2]:

- Stofftransport der gasförmigen Reaktionspartner in die Reaktionszone
- Diffusion durch die Gasgrenzschicht zur Oberfläche des Brennstoffpartikels
- Diffusion in die Poren des Brennstoffpartikels
- Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Feststoff und Wärmefreisetzung
- Diffusion der verdampfbaren gasförmigen Produkte aus den Poren
- Diffusion der flüchtigen Produkte durch die Grenzschicht
- Reaktion der flüchtigen Produkte mit Sauerstoff in der Reaktionszone und Stofftransport der Produkte aus der Reaktionszone

1.3.5 Stoffe aus der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe

Bei der vollständigen Verbrennung biogener Festbrennstoffe entstehen unter Freisetzung von Wärme, wie in Abbildung 3 ersichtlich, vor allem die gasförmigen Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser. Außerdem bilden sich aus den nicht verbrennbaren Brennstoffbestandteilen Asche und Staubpartikel. Abhängig von der Art der thermochemischen Umwandlung können weitere gasförmige, feste oder flüssige Stoffe gebildet werden, die mit dem Abgas bzw. der Asche ausgetragen werden. Die Asche aus technischen Anlagen zur Energieumwandlung kann generell in die drei unterschiedlichen Fraktionen Grob- und Rostasche, Zyklonasche sowie Feinstflugasche eingeteilt werden. Die gemischte Grob- und Zyklonasche enthält dabei ungefähr 80 % - 95 % der gesamten durch den Brennstoff zugeführten Menge der Pflanzennährstoffe Magnesium, Kalzium und Phosphor, die in Kapitel 1.2.2 bereits näher behandelt wurden. Dadurch ist die typische Verwertung von Biomasseaschen die Nutzung als Sekundärrohstoff mit düngender und bodenverbessernder Wirkung in der Land- und Forstwirtschaft. Bezüglich der Kaliumverfügbarkeit sind Biomasseaschen mit Handelsdüngern vergleichbar und vor allem für den Einsatz in chloridempfindlichen Kulturen geeignet, wenn diese eine Erhöhung des pH-Wertes vertragen.

Anzumerken ist, dass Magnesium häufig in Kaliumdüngern enthalten ist. Als Phosphatdünger sind Holz- und Rindenaschen nur zur sogenannten Erhaltungsdüngung geeignet. Eine bessere Phosphorverfügbarkeit zeigen hingegen Strohaschen. [2]

Phosphor ist eine nicht erneuerbare begrenzte Ressource, die als essentieller Nährstoff für das Wachstum von Organismen unverzichtbar ist und nicht durch andere Elemente ersetzt werden kann. Die Nachfrage an der Rückgewinnung von Phosphor wird daher, vor allem im Bezug auf die Schonung der natürlichen Lagerstätten, den weltweit steigenden Phosphorbedarf, die wirtschaftliche und handelspolitische Unabhängigkeit sowie die Vermeidung von Umweltschäden, immer größer. Der umfangreiche Artikel von Tan and Lagerkvist gibt einen Überblick über die Rückgewinnung von Phosphor aus der Biomasseasche durch unterschiedliche Auslaugtechnologien. Als vielversprechende Methoden werden die chemische Extraktion und die biologische Auslaugung angeführt. Die Extraktion im überkritischen Zustand erwies sich als gute Vorbehandlungsmethode. Die Kosten im Vergleich mit den anderen Auslaugtechnologien sind allerdings erheblich höher. [8]

1.4 Wirbelschichttechnik

Wird ein zylindrischer Behälter mit porösem Boden und körnigem Gut mit einem Fluid von unten nach oben durchströmt, dann können sich je nach Fluidgeschwindigkeit verschiedene Zustände einstellen, die in Abbildung 4 dargestellt sind. Bei geringer Fluidgeschwindigkeit stellt sich ein Festbett (fixed bed) ein. Durch Erhöhung der Geschwindigkeit beginnt sich das Festbett auszudehnen und die Partikel beginnen sich zu bewegen, da der Lockerungspunkt (minimum fluidization) erreicht wurde. Bei weiterer Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit stellt sich vorwiegend bei Flüssigkeiten eine homogene (smooth fluidized bed) und bei Gasen eine blasenbildende Wirbelschicht (bubbling fluidized bed) ein. Wirbelschichten können in einem weiten Geschwindigkeitsbereich, bis zur Schwebegeschwindigkeit, aufrecht erhalten werden. Bevor diese erreicht wird stellen sich turbulente Wirbelschichten (turbulent fluidized bed) ein. Oberhalb der Schwebegeschwindigkeit ist das Gebiet des pneumatischen Transportes (pneumatic transport) angesiedelt. [9]

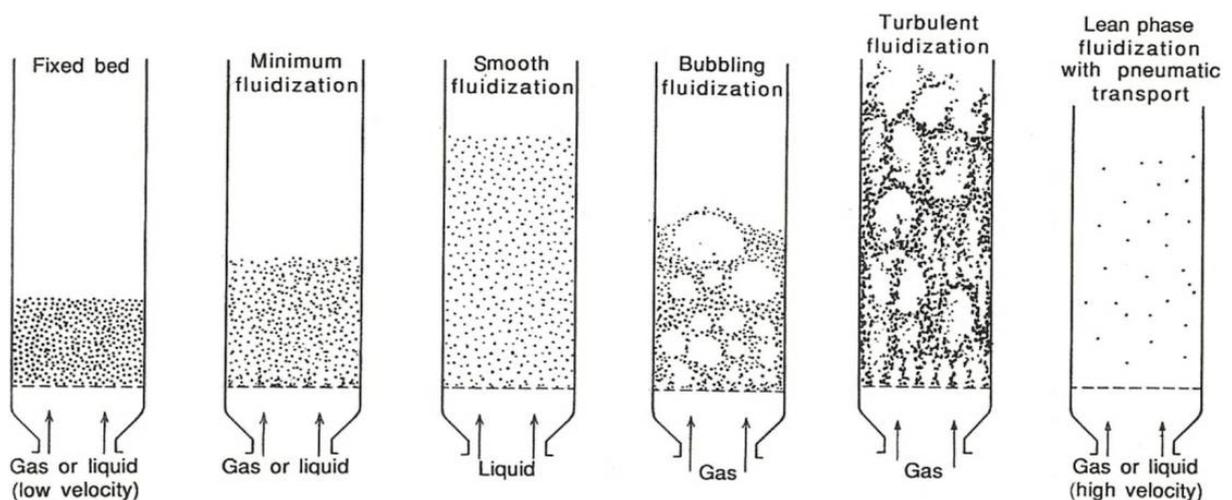


Abbildung 4: Zustandsformen von Wirbelschichten [9]

1.4.1 Wirbelschichtfeuerung

Für biogene Festbrennstoffe hat die direkte Verbrennung in Feuerungen die bis heute größte Bedeutung unter den Energieumwandlungsprozessen und -verfahren. Verbrennungsanlagen werden

zur Produktion von Wärme eingesetzt, die weiters als Sekundär-, Nutz- oder Endenergie verwendet werden kann. Durch die vollständige Oxidation eines biogenen Festbrennstoffes entstehen Abgase und Asche unter Energiefreisetzung. In der Feuerungstechnik wird zwischen hand- und automatisch beschickten Anlagen unterschieden, wobei letztere aufgrund der Forderung nach rationelleren und automatisierbaren Betriebsabläufen sowie größeren thermischen Leistungen bevorzugt eingesetzt werden. [2]

Abhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen den Brennstoffpartikeln und der Verbrennungsluft werden automatisch beschickte Feuerungsanlagen in Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromfeuerungen unterteilt. Der wesentliche Vorteil der Wirbelschichtfeuerungen ist die reduzierte Bildung gasförmiger Schadstoffe aufgrund vergleichsweise niedriger Verbrennungstemperaturen sowie gleichmäßiger Reaktionsbedingungen in der gesamten Wirbelschicht und dem daraus folgenden guten Gasausbrand. Durch die Zugabe von Kalzium-basierten Additiven werden außerdem die in der Verbrennung entstandenen Schwefel-, Fluor- und Chlorverbindungen einfach eingebunden. Wirbelschichtfeuerungen werden lediglich durch das Ascheschmelzverhalten sowie die einsetzbare Stückgröße des Brennstoffes eingeschränkt, bezüglich Brennstoffart, Ascheanteil und Wassergehalt weisen sie allerdings die größte Brennstoffflexibilität auf. [2]

Bei der Wirbelschichtfeuerung besteht das Bettmaterial zum Großteil aus einem inerten Material, meist Quarzsand, das nicht an der Verbrennung teilnimmt. Das restliche Bett mit bis zu 3 Gew.-% ist Brennstoff. Durch Düsen im Anströmboden wird teilweise vorgewärmte Luft in den Reaktor eingblasen und versetzt die Teilchen in einen Schwebезustand. Das Bettmaterial nimmt die freigesetzte Verbrennungswärme auf und eine homogene Temperaturverteilung in der gesamten Wirbelschicht wird sichergestellt. Abhängig vom Strömungszustand sind zwei Wirbelschichtformen von großtechnischer Bedeutung, die im Folgenden näher erläutert werden und in Abbildung 5 dargestellt sind. [9]

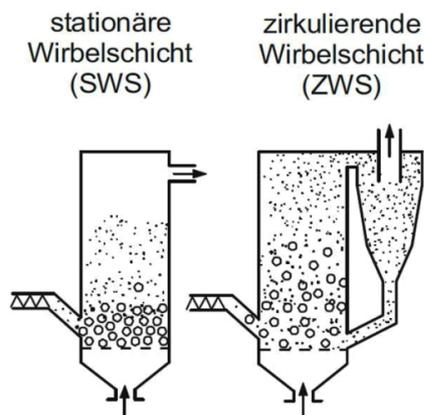


Abbildung 5: Typen der Wirbelschichtfeuerung [2]

Stationäre Wirbelschichtfeuerungen werden mit Gasgeschwindigkeiten von 1 m/s - 2 m/s betrieben und halten dadurch das Bettmaterial mit einem mittleren Durchmesser von 0,7 mm - 1 mm in Schwebelage. Bei aschereichen Brennstoffen wird das Bettmaterial zunehmend mit Asche sowie bei direkter Entschwefelung zusätzlich mit Kalkstein bzw. Dolomit und dem Entschwefelungsprodukt durchsetzt. Die verwendeten Schütthöhen des Bettmaterials liegen bei 0,7 m - 1 m. Der Freiraum darüber soll einen unzulässig hohen Austrag an Bettmaterial verhindern und noch nicht vollständig ausgebrannte gasförmige Bestandteile nachverbrennen. Der Einsatzbereich von stationären Wirbelschichtfeuerungen liegt für Brennstoffe bis 100 mm Stückgröße bei einer thermischen Leistung von 5 MW - 50 MW. [2]

Zirkulierende Wirbelschichtfeuerungen werden mit Gasgeschwindigkeiten von 5 m/s - 10 m/s betrieben und weisen einen annähernd konstanten Druckabfall auf. Dadurch erfolgt ein partieller Austrag von Brennstoffpartikel und Bettmaterial, mit einem mittleren Durchmesser von 250 μm , der nach Trennung vom Gasstrom zurückgeführt wird. Zirkulierende Wirbelschichtfeuerungen sind somit durch eine relativ dichte Zone im unteren Reaktorbereich und einer Zone mit geringer Suspensionsdichte im oberen Teil gekennzeichnet. Ihr Einsatzbereich liegt für Brennstoffe bis 60 mm Stückgröße bei einer thermischen Leistung von 30 MW - 100 MW. Die zirkulierende Wirbelschichtfeuerung wird aufgrund hoher Wärme- und Stoffaustauschraten nicht nur zur Kohleverbrennung sondern vorwiegend für die energetische Nutzung von biogenen Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen aller Art verwendet. [2]

1.4.2 Wirbelschichtvergasung

Neben der „klassischen“ Verbrennung kann feste Biomasse in einen Sekundärenergieträger umgewandelt werden, der räumlich und zeitlich getrennt in End- bzw. Nutzenergie vollständig oxidiert werden kann [2]. Die erste großtechnische Anwendung war eine Kohlevergasung von Fritz Winkler im Jahr 1922 und die erste Vergasungsanlage wurde im Jahr 1926 bei BASF im Werk Leuna in Betrieb genommen [9]. Den idealen Vergaser für die verfügbaren Biomassefraktionen gibt es bisher noch nicht, deswegen muss die Vergasung entsprechend der angestrebten Verwendung durchgeführt werden. Generell wird zwischen Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser sowie einstufigen oder zwei- und mehrstufigen Verfahren unterschieden. [2]

Der wesentliche Vorteil der Wirbelschichtvergasung im Vergleich mit anderen Vergasungstypen ist die Temperaturkonstanz und die leichte Regelbarkeit. Außerdem eignet sie sich aufgrund guter Wärmeübertragungseigenschaften ausgezeichnet für die allotherme Vergasung. Die Aufenthaltszeit des biogenen Festbrennstoffes im Vergasungsreaktor wird durch die intensive Wärmeübertragung vom Bettmaterial an die Brennstoffpartikel sowie die Strömungsführung auf wenige Minuten begrenzt und ermöglicht dadurch auch bei kleineren Reaktorabmessungen einen hohen Stoffumsatz. [2]

Bei der Wirbelschichtvergasung wird das inerte Bettmaterial, meist Quarzsand, durch das Vergasungsmittel oder das Trägergas aufgewirbelt. Die einzelnen Teilreaktionen der thermochemischen Umsetzung laufen im gesamten Vergasungsreaktor, in dem eine weitgehend gleichmäßige, gut regelbare Temperatur von 700 °C - 900 °C herrscht, parallel ab. Da das Produktgas den Vergasungsreaktor mit hohen Temperaturen verlässt, werden zur Wärmerückgewinnung meist Wärmeübertrager nachgeschaltet. Abhängig vom Strömungszustand sind generell drei Wirbelschichtformen von großtechnischer Bedeutung, die im Folgenden näher erläutert werden und in Abbildung 6 dargestellt sind. [9]

Stationäre Wirbelschichtvergasungen werden mit einer Gasgeschwindigkeit zwischen der Lockerungs- und der Schwebegeschwindigkeit betrieben und halten dadurch das Bettmaterial mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 mm - 1 mm in Schwebelage. Es stellt sich ein klar erkennbares Wirbelbett mit einer Höhe von 1 m - 2 m ein. Im Freiraum darüber reagieren die austretenden Gase aufgrund der hohen Temperaturen sowohl in Form von homogenen als auch heterogenen Vergasungsreaktionen weiter. Je größer die Verweilzeit der Gase im Freiraum ist, desto geringer ist der Teergehalt des Produktgases. Der Einsatzbereich von stationären Wirbelschichtvergasungen liegt für Brennstoffe von 1 mm - 70 mm Stückgröße bei einer thermischen Leistung bis 50 MW. Sie sind vor allem als Versuchsanlagen sowie Laboranlagen zur Untersuchung der Vergasungsgrundlagen weit verbreitet. Die wesentlichen Nachteile liegen allerdings in der notwendigen und technisch aufwändigen Wärmerückgewinnung sowie in der Bildung von Ascheagglomeraten bei biogenen Brennstoffen mit niedriger Ascheerweichungstemperatur. [2]

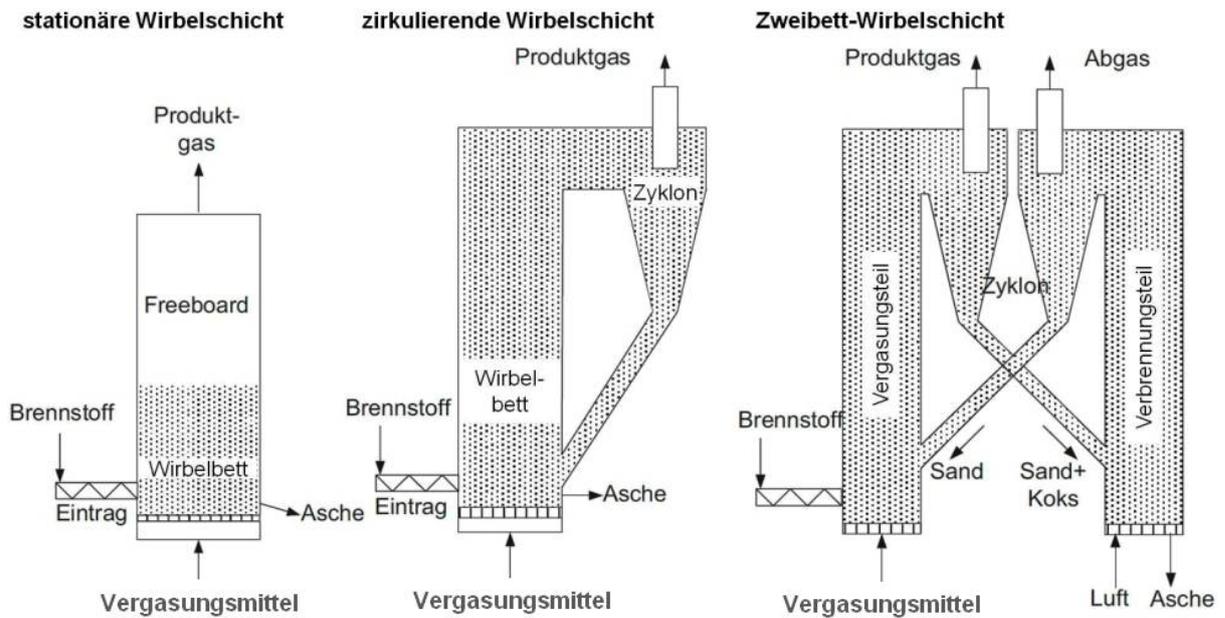


Abbildung 6: Typen der Wirbelschichtvergasung [2]

Zirkulierende Wirbelschichtvergasungen werden mit einer Gasgeschwindigkeit über der Schwebegeschwindigkeit betrieben, wodurch das Wirbelbett, mit einem mittleren Durchmesser des Bettmaterials von 0,2 mm - 0,4 mm, über den gesamten Vergasungsreaktor ausgedehnt wird. Dadurch erfolgt ein Austrag von Brennstoffpartikel und Bettmaterial, der nach Trennung vom Gasstrom zurückgeführt wird. Zirkulierende Wirbelschichtvergasungen sind somit durch eine relativ dichte Zone im unteren Reaktorbereich und einer dünnen Zone im oberen Teil gekennzeichnet. Ihr Einsatzbereich liegt für Brennstoffe von 1 mm - 50 mm Stückgröße mit einer thermischen Leistung von 10 MW - 100 MW. Die Anwendungen der zirkulierenden Wirbelschichtvergasungen sind daher die Wärmeerzeugung in Biomasse-Wirbelschichtvergasungsanlagen, Zufuierung des produzierten Produktgases zu vorhandenen Kohlekraftwerken sowie Stromerzeugung aus Biomasse mittels der Integrated Gasification Combined Cycle-Technologie. [2]

Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungen werden zur Erzielung eines hochwertigen Produktgases angewendet und bestehen meist aus einer Wirbelschicht zur Dampfvergasung, wobei die für die Vergasungsreaktionen benötigte Wärme in einer parallel betriebenen Verbrennungswirbelschicht erzeugt wird. Der Wärmetransport in die Vergasungswirbelschicht erfolgt entweder durch ein umlaufendes Wärmeträgermedium oder mit Hilfe eines Hochtemperatur-Wärmeübertragers. [2] Die erste Anlage in Güssing, Österreich, die nach dem Prinzip der Zweibett-Wirbelschichtvergasung mit umlaufendem Bettmaterial arbeitet, wurde im Jahr 2001 mit einer thermischen Leistung von 8 MW in Betrieb genommen. Das Grundprinzip ist in Abbildung 7 dargestellt. Diese besteht aus einer stationären Wirbelschicht für die endotherme Vergasung sowie einer zirkulierenden Wirbelschicht für die exotherme Verbrennung, die miteinander verbunden sind und somit das Bettmaterial in Umlauf bringen. [10] Weitere Anlagen, die nach diesem Prinzip arbeiten, wurden im Jahr 2007 in Oberwart, Österreich mit einer thermischen Leistung von 8,5 MW und im Jahr 2011 in Senden, Deutschland mit 15 MW in Betrieb genommen [11].

1.5 Brennstoffe

Biomasse, wie in Kapitel 1.2 bereits definiert, kann abhängig von ihrer Herkunft und ihren Eigenschaften in unterschiedliche Hauptgruppen unterteilt werden. Nach Vassilev et al. wird Biomasse abhängig von der biologischen Vielfalt, Herkunft und Quelle in die sechs Hauptgruppen Holz

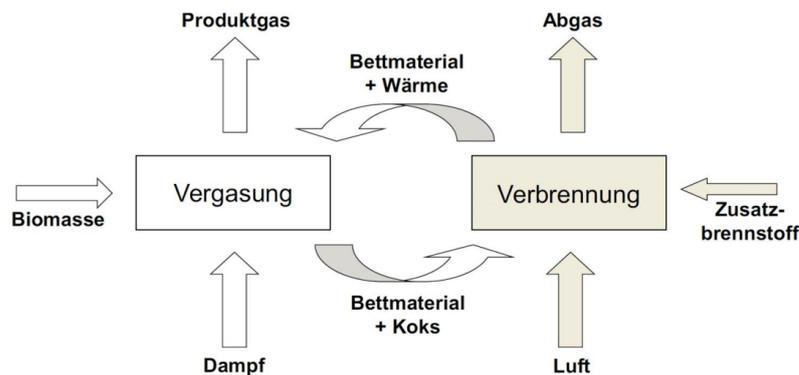


Abbildung 7: Grundprinzip einer Zweibett-Wirbelschicht mit umlaufendem Wärmeträger [2]

und holzartige Biomasse, halmgutartige und landwirtschaftliche Biomasse, aquatische Biomasse, tierische und menschliche Biomasseabfälle, kontaminierte und industrielle Biomasseabfälle sowie Mischungen dieser Gruppen unterteilt [12]. Im Folgenden werden diese Hauptgruppen näher erläutert und anschließend die, für die Wirbelschichttechnik, relevanten Brennstoffe aufgegriffen:

- Die Gruppe der Holz und holzartigen Biomasse umfasst Stängel, Zweige, Laub, Rinde, Schnitzel, Pellets, Briketts sowie Sägemehl von weichem oder hartem Nadel- oder Laubholz. Diese Gruppe zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an Wasser, flüchtigen Bestandteilen, Mangan sowie Kalzium- und Magnesiumoxid aus. Holz und holzartige Biomasse besitzt allerdings generell einen geringen Gehalt an Asche, Stickstoff, Schwefel, Chlor sowie Silizium-, Phosphor- und Schwefeltrioxid.
- Halmgutartige und landwirtschaftliche Biomassen beinhalten Gräser und Blumen, Stroh sowie andere Rückstände. Beispiele für Gräser und Blumen sind Bambus, Miscanthusgras, Ruthenhirse, Schilfrohr sowie Timothygras. Gerste, Mais, Raps, Sonnenblumen und Weizen sind Beispiele für Stroh. Zu den Rückständen zählen unter anderem Bagasse, Früchte, Hülsen, Kerne und Samen. Diese Gruppe zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Sauerstoff sowie Kaliumoxid aus. Halmgutartige und landwirtschaftliche Biomasse besitzt allerdings generell einen geringen Gehalt an Kohlen- und Wasserstoff sowie Kalziumoxid.
- Die Gruppe der aquatischen Biomasse umfasst vor allem Meeres- oder Süßwasseralgen, Makro- oder Mikroalgen sowie Seetang oder Seegras.
- Zu den tierischen und menschlichen Biomasseabfällen zählen vor allem Hühnermist, Knochen und verschiedene Abfälle. Diese Gruppe zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor sowie Kalzium-, Phosphor-, Schwefeltri- und Natriumoxid aus. Tierische und menschliche Biomasseabfälle besitzen allerdings generell einen geringen Gehalt an Wasser, flüchtigen Bestandteilen, Sauerstoff und Mangan sowie Silizium-, Aluminium-, Magnesium-, Eisen(III)- und Titandioxid.
- Kontaminierte und industrielle Biomasseabfälle beinhalten unter anderem Altpapier, Klärschlamm, Krankenhausabfälle, Papierschlamm und Siedlungsabfälle. Diese Gruppe zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor sowie Aluminium-, Eisen(III)- und Titandioxid aus. Kontaminierte und industrielle Biomasseabfälle besitzen allerdings generell einen geringen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Kaliumoxid und Phosphoroxid.

Ein Überblick der qualitätsrelevanten Eigenschaften biogener Festbrennstoffe mit ihren jeweiligen Auswirkungen bezogen auf die chemisch-stofflichen, brennstofftechnischen sowie physika-

lich-mechanischen Eigenschaften wurde bereits in Kapitel 1.2 näher erläutert. Für die Anwendung von Brennstoffen ist daher die Identifizierung und Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von wesentlicher Bedeutung, da diese die Eigenschaften, Qualität, Anwendungsmöglichkeiten und die damit verbundenen Umweltprobleme der jeweiligen Brennstoffe definiert [12]. Aus diesem Grund werden in den nachfolgenden Tabellen 6 und 7 die Elementar- sowie Ascheanalysen ausgewählter Brennstoffe der drei Hauptgruppen Holz und holzartige Biomasse, halmgutartige und landwirtschaftliche Biomasse sowie Biomasseabfälle zusammengefasst und im Folgenden näher behandelt.

Tabelle 6: Elementaranalyse ausgewählter Brennstoffe mit Wassergehalt (W), flüchtigen Bestandteilen (F), gebundenem Kohlenstoff (fC) und Aschegehalt (A) [12]

	W	F	fC	A	C	O	H	N	S	Cl
	Gew.-%		Gew.-%, trocken							
<i>Holz und holzartige Biomasse</i>										
Fichtenholz	6,70	81,20	18,30	0,50	52,30	41,20	6,10	0,30	0,10	0,01
Kieferschnitzel	7,60	72,40	21,60	6,00	52,80	40,50	6,10	0,50	0,09	0,06
Ahornrinde	8,40	76,60	19,40	4,00	52,00	41,30	6,20	0,40	0,11	-
Buchenrinde	8,40	73,70	18,50	7,80	51,40	41,80	6,00	0,70	0,11	-
Fichtenrinde	8,40	73,40	23,40	3,20	53,60	40,00	6,20	0,10	0,10	0,03
Kiefferrinde	4,70	73,70	24,40	1,90	53,80	39,90	5,90	0,30	0,07	0,01
Waldrückstände	56,80	79,90	16,90	3,20	52,70	41,10	5,40	0,70	0,10	0,03
<i>halmgutartige und landwirtschaftliche Biomasse</i>										
Gerstenstroh	11,50	76,20	18,50	5,30	49,40	43,60	6,20	0,70	0,13	0,27
Maisstroh	7,40	73,10	19,20	7,70	48,70	44,10	6,40	0,70	0,08	0,64
Weizenstroh	10,10	74,80	18,10	7,10	49,40	43,60	6,10	0,70	0,17	0,61
<i>tierische und menschliche Biomasseabfälle</i>										
Hühnermist	9,30	47,80	14,40	37,80	60,50	25,30	6,80	6,20	1,20	0,50
<i>kontaminierte und industrielle Biomasseabfälle</i>										
Klärschlamm	6,40	48,00	5,70	46,30	50,90	33,40	7,30	6,10	2,33	0,04

1.5.1 Holz

Der am häufigsten verwendete Biomassebrennstoff ist Holz und zwar Stammholz. Der Einsatz von Holz ist vor allem durch Verfügbarkeit und Kosten, seltener aufgrund verbrennungsbedingter Probleme wie Schlackebildung oder Korrosion, begrenzt [13]. Abhängig von der Art des Holzes ergeben sich sowohl bei den Elementar- als auch Ascheanalysen in den Tabellen 6 und 7 unterschiedliche Werte. Generell ist aber klar ersichtlich, dass Holz relativ geringe Mengen an Stickstoff, Schwefel und Chlor enthält. Nach Obernberger et al. enthalten Nadel- und Laubhölzer sogar den geringsten Stickstoffgehalt im Vergleich mit Rinde, Waldrückständen oder Stroh [14]. Holz zeichnet sich aber vor allem durch seinen geringen Aschegehalt aus. Im Vergleich zur Asche von halmgutartiger Biomasse enthält Holz asche allerdings im Allgemeinen höhere Schwermetallkonzentrationen aufgrund niedriger pH-Werte, höherer Schwermetallablagerungen sowie der höheren Lebensdauer von Biomasse in Wäldern [14]. Holz besitzt außerdem einen hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen.

Tabelle 7: Ascheanalyse ausgewählter Brennstoffe [12]

	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
	Gew.-%, trocken									
<i>Holz und holzartigen Biomasse</i>										
Fichtenholz	49,30	17,20	9,60	1,90	9,40	1,10	8,30	2,60	0,50	0,10
Kieferschnitzel	68,18	7,89	4,51	1,56	7,04	2,43	5,45	1,19	1,20	0,55
Ahornrinde	8,95	67,36	7,03	0,79	3,98	6,59	1,43	1,99	1,76	0,12
Buchenrinde	12,40	68,20	2,60	2,30	0,12	11,50	1,10	0,80	0,90	0,10
Fichtenrinde	6,13	72,39	7,22	2,69	0,68	4,97	1,90	1,88	2,02	0,12
Kieferrinde	9,20	56,83	7,78	5,02	7,20	6,19	2,79	2,83	1,97	0,19
Waldrückstände	20,65	47,55	10,23	5,05	2,99	7,20	1,42	2,91	1,60	0,40
<i>halmgutartige und landwirtschaftliche Biomasse</i>										
Gerstenstroh	50,78	9,89	28,18	2,97	0,67	2,87	0,95	2,22	1,39	0,08
Maisstroh	49,95	14,73	18,53	2,42	5,06	4,49	2,53	1,84	0,16	0,29
Weizenstroh	50,35	8,21	24,89	3,54	1,54	2,74	0,88	4,24	3,52	0,09
<i>tierische und menschliche Biomasseabfälle</i>										
Hühnermist	5,77	56,85	12,19	15,40	1,01	4,11	0,45	3,59	0,60	0,03
<i>kontaminierte und industrielle Biomasseabfälle</i>										
Klärschlamm	33,28	13,04	1,60	15,88	12,91	2,49	15,70	2,05	2,25	0,80

Kern et al. untersuchten in einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung der Technischen Universität Wien vor allem den Einfluss der unterschiedlichen Positionen der Holzzufuhr auf die Prozessleistung. Bei der Zugabe von Holz direkt in die blasenbildende Wirbelschicht ergaben sich niedrigere Teergehalte und höhere Wasserstoffgehalte. Andererseits führte die Holzzufuhr von oben auf die Wirbelschicht zu einer signifikant höheren Produktgasmenge. [15] Da Holz der am häufigsten verwendete Biomassebrennstoff in der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung ist, finden sich in der Literatur sonst vor allem Vergleiche mit anderen Brennstoffen, um diese besser beurteilen zu können. [25], [26], [27]

1.5.2 Rinde

Ähnlich zu Holz, ergeben sich bei Rinde abhängig von der Art des Baumes sowohl bei den Elementar- als auch Ascheanalysen in den Tabellen 6 und 7 unterschiedliche Werte. Außerdem sind auch bei Rinde relativ geringe Mengen an Stickstoff, Schwefel und Chlor klar ersichtlich. Allerdings liegt der Stickstoffgehalt im Vergleich mit Holz, wie bereits erwähnt, höher [14]. Der Gehalt an Asche liegt deutlich über dem von Holz. Die Asche selbst enthält allerdings ebenfalls höhere Schwermetallkonzentrationen, die sich auf die Ascheverwertung und Partikelemissionen auswirken [14].

1.5.3 Waldrückstände

Waldrückstände sind kostengünstige Holzrohstoffe. Sie enthalten abgeschnittene Wurzeln, Äste und Baumkronen von Laub- oder Nadelbäumen sowie zahlreiche Verunreinigungen, die nicht außer Acht gelassen werden dürfen. In der Elementaranalyse der Tabelle 6 ist ersichtlich, dass Waldrückstände durch einen hohen Wassergehalt charakterisiert sind, der allerdings sehr variabel sein kann.

Waldrückstände als Brennstoff in Wirbelschichtverbrennung und -vergasung finden allerdings noch sehr selten Anwendung. Die Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung in Senden, Deutschland ist das erste Kraftwerk, das Waldrückstände zusammen mit Holzschnitzeln als Biomassebrennstoff einsetzt. Höhere Mengen an Verunreinigungen aus den Waldrückständen, wie Quarz- und Feldspatpartikel, wurden nachgewiesen und sind vor allem bezüglich der Agglomeration, Verschlackung und Ablagerung ein Problem. Außerdem wiesen die Waldrückstände verglichen mit den Holzschnitzeln einen hohen Kaliumgehalt auf, der zur Reduktion des Ascheschmelzpunktes führt. Für die Optimierung des Kraftwerkes ist daher die Vermeidung von Ablagerungen und damit die Verlängerung der Betriebszeiten, wie die Kontrolle von Temperaturniveaus und eine bessere Verwaltung von anorganischen Strömen, von wesentlicher Bedeutung. [11]

1.5.4 Stroh

Abhängig von der Art des Strohs, ähnlich wie bei Holz und Rinde, ergeben sich sowohl bei den Elementar- als auch Ascheanalysen in den Tabellen 6 und 7 unterschiedliche Werte. Zum Unterschied zu Holz und Rinde kann Stroh, aber auch Getreide, Gräser und Körner, relativ hohe Konzentrationen an Stickstoff, Schwefel und Chlor enthalten [14]. Dies wirkt sich, wie in Tabelle 1 aus Kapitel 1.2.2 ersichtlich, vor allem auf die NO_x - und SO_x -Emissionen sowie die Korrosion aus. Außerdem besitzt Stroh einen relativ hohen Aschegehalt. Im Vergleich zur Asche von Holz enthält Strohasche niedrige Konzentrationen an Kalzium, allerdings hohe Kalium- und Siliziumkonzentrationen [14], die zur Erniedrigung des Ascheschmelzpunktes und dadurch zu Verschlackungsproblemen bei der thermochemischen Umsetzung führen.

Stroh als Brennstoff in der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung wird in der Literatur häufig mit Holz und Rinde verglichen und aufgrund seines niedrigen Ascheschmelzpunktes meist als Mischung mit Holz verwendet. Der umfangreiche Artikel von Werther et al. gibt einen Überblick über das Energiepotential von landwirtschaftlichen Rückständen, den Verbrennungsprozess selbst sowie die damit verbundenen Probleme des niedrigen Ascheschmelzpunktes und den Emissionseigenschaften. Eine zweistufige Verbrennung wird als mögliche Lösung des niedrigen Ascheschmelzpunktes vorgeschlagen. Dabei wird die Vergasung bei niedriger Temperatur durchgeführt und ein Teil der anfallenden Asche entfernt. Die vollständige Verbrennung erfolgt anschließend mit Sekundärluft. [16]

Mit der Verbrennung von ausgelaugtem Reisstroh und unbehandeltem Stroh in einem Wirbelschichtreaktor befassten sich Bakker et al. und zeigten, dass ausgelaugtes Stroh zu einer stabilen Verbrennung ohne Agglomeration von Bettmaterial und Brennstoffasche führt. Die Verbrennung von unbehandeltem Stroh hingegen verursachte instabile Verbrennungstemperaturen, Agglomeration und Defluidisierung des Wirbelschichtbettes. [17]

Calvo et al. untersuchten die Durchführbarkeit und Betriebsleistung der Reisstrohvergasung in einem atmosphärischen Wirbelschichtreaktor. Die zuvor erwähnten Agglomerationsprobleme wurden, anstatt des normalen Aluminiumoxid-Silikat-Sandes, durch eine Mischung von Aluminiumoxid-Silikat-Sand und Magnesiumoxid als Bettmaterial vermieden. [18]

1.5.5 Hühnermist

Hühnermist ist ein heterogener Brennstoff, der aus Einstreumaterial, Ausscheidungen, Abfällen und Federn besteht. Der Einsatz als Biomassebrennstoff ist allerdings durch die Transportkosten begrenzt [19]. Die Elementar- und Ascheanalyse von Hühnermist in den Tabellen 6 und 7 zeigen, verglichen mit Holz und holzartiger Biomasse sowie halmgutartigen und landwirtschaftlichen Biomassen, einen geringen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und dafür einen hohen Aschegehalt. Der größte Teil der Verbrennung findet aufgrund des geringen Gehaltes an gebundenem Kohlenstoff allerdings in der Gasphase statt [19].

Da das Hauptaugenmerk von Hühnermist allerdings in der Verbrennung nahe der Geflügelproduktion selbst liegt, wird bezüglich der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung noch wenig geforscht. Der Artikel von Kelleher et al. gibt einen Überblick über die drei Möglichkeiten der Entsorgung von Hühnermist, nämlich die Kompostierung, die anaerobe Gärung und die Verbrennung. Ein wesentlicher Vorteil der Verbrennung von Hühnermist ist, dass sich in den gasförmigen Produkten lediglich Spuren von Stickstoff und Schwefel befinden und somit zu einer Verringerung von NO_x - und SO_2 -Emissionen führen. [19]

Mit der Verbrennung von Hühnermist in einem Wirbelschichtreaktor befassten sich Abelha et al. und stellten die Anreicherung von Kalium, Chlor und Schwermetallen in der Flugasche fest. Außerdem konnten mit der Ausrichtung der Sekundärluft geringe NO_x -, N_2O und SO_2 -Emissionen erreicht werden. [20]

Pandey et al. untersuchten die Auswirkungen von Begasungsmitteln sowie den Zusatz von Kalkstein auf die Hühnermistvergasung in einem blasenbildenden Wirbelschichtreaktor und kamen zu der Erkenntnis, dass Hühnermist als alternative Energiequelle Potential für Vergasungsprozesse hat [21].

1.5.6 Klärschlamm

Bei der Behandlung von Abwasser in Abwasserreinigungsanlagen fällt durch Sedimentation Klärschlamm an. Abwasser kann generell organische, anorganische und toxische Substanzen sowie krankheitserregende Mikroorganismen enthalten. In der Elementar- und Ascheanalyse der Tabellen 6 und 7 ist klar ersichtlich, dass Klärschlamm ähnlich wie Hühnermist einen geringen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und dafür einen hohen Aschegehalt besitzt. Trotz des hohen Stickstoffgehaltes ist die Klärschlammverbrennung durch niedrige NO_x -Emissionen gekennzeichnet [22]. Vor allem Aluminium- und Eisen(III)-oxid sind verglichen mit den anderen ausgewählten Brennstoffen sehr hoch.

Da die thermochemische Umwandlung von Klärschlamm einen wesentlichen Einfluss auf die Reduzierung von Umweltbelastungen bei der Klärschlamm Entsorgung und Abfalldéponien aufweist, wird auch im Bereich der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung von Klärschlamm geforscht. Werther and Ogada publizierten einen umfangreichen Artikel über die Bildung, Behandlung und Entsorgung von Klärschlamm sowie Technologien zur thermischen Behandlung und den genauen Verbrennungsmechanismen. Außerdem werden in diesem Artikel die Umweltaspekte bei der Verbrennung von Klärschlamm thematisiert. Das Problem der Aschenentsorgung und Auswaschung von Schwermetallen, die in Form von Hydroxiden, Karbonaten, Phosphaten, Silikaten und Sulfaten vorliegen, kann bei der Hochtemperaturverbrennung und Vergasung reduziert werden. Das Problem der Schwermetalle bleibt in konventionellen Etage- und Wirbelschichtöfen allerdings noch ungelöst. [22]

Mit der Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm in einem Wirbelschichtreaktor befassten sich Hartman et al.. Dabei wurde der Einfluss der Betttemperatur sowie des Luftüberschusses auf CO -, NO_x -, N_2O -Emissionen untersucht. Auch in diesem Artikel wird auf das Problem der Schwermetalle in der Bett- und Flugasche hingewiesen. [23]

Petersen and Werther untersuchten die Klärschlammvergasung in einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf den Einfluss des Luftverhältnisses, der Vergasungstemperatur, der Brennstoffzufuhr und der Fluidisierungsgeschwindigkeit gelegt. Eine Luftüberschusszahl λ von 0,3 und hohe Temperaturen bei der Klärschlammvergasung lieferten die beste Gaszusammensetzung. Die Vergasungstemperatur ist allerdings aufgrund der Gefahr des Schmelzens und der Agglomeration begrenzt. Außerdem wird eine Brennstoffzufuhr in der Nähe der Steigrohrunterkante für eine optimale Vermischung der Brennstoffpartikel empfohlen. [24]

1.5.7 Vergleiche von Brennstoffen in einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung der Technischen Universität Wien

Mit dem Einfluss des Teergehaltes und der Gaszusammensetzung unterschiedlicher Brennstoffe und Bettmaterialien befassten sich Pfeifer et al.. Außerdem wurde der Einfluss von Betriebsparametern, wie der Wassergehalt des Brennstoffes und das Verhältnis von Dampf zu Brennstoff, auf das Produktgas untersucht. Als Brennstoffe wurden Holzpellets, Holzschnitzel, Rinde, Weidenholzschnitzel, Holz-Stroh-Mischungen, Klärschlamm, Braunkohle, eine Holz-Kohle-Mischung sowie Kohle eingesetzt und die daraus folgende Produktgaszusammensetzung bei 850 °C dokumentiert. Es konnten bis auf Stroh, aufgrund des hohen Aschegehaltes und den daraus folgenden niedrigen Ascheschmelzpunktes, alle Brennstoffe ohne Probleme eingesetzt werden. Für die unterschiedlichen Brennstoffe ergeben sich ungefähr die gleichen Gaszusammensetzungen, wobei generell höhere Wassergehalte sowie Dampf-Brennstoff-Verhältnisse zu niedrigen Kohlenwasserstoffen und Teergehalten führen, die Gesamteffizienz der Anlage aber verringern. [25]

Wilk et al. untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Brennstoffe auf den Teergehalt und die Gaszusammensetzung bei 850 °C. Als Brennstoffe wurden Weichholzpellets, Holzhackschnitzel aus der Forstwirtschaft, Rinde und Holzabfälle eingesetzt. Im Vergleich mit Weichholzpellets und Holzhackschnitzel aus der Forstwirtschaft ergibt sich bei der Vergasung von Holzabfällen eine andere Produktgaszusammensetzung, die unter anderem mehr Schadstoffe enthält und dadurch eine Anpassung der Gasreinigung erfordert. [26]

Der Einfluss unterschiedlicher Brennstoffe auf den Teergehalt sowie die Gaszusammensetzung bei 800 °C - 810 °C wurde von Schmid et al. untersucht. Als Brennstoffe wurden Weichholz, Hartholz, eine Holz-Stroh-Mischung sowie Klärschlamm eingesetzt. Reines Stroh wurde aufgrund seines Ascheschmelzpunktes auch in dieser Arbeit nicht verwendet, sondern eine Mischung aus 40 % Stroh und 60 % Holz. Die Holz-Stroh-Mischung und Klärschlamm zeigen im Vergleich mit Weich- und Hartholz einen geringeren Teergehalt, da die Teerumwandlung durch einen erhöhten Aschegehalt der Brennstoffe deutlich verbessert wird. [27]

1.6 Bettmaterialien

Für die Wirbelschichtfeuerung und -vergasung wird, wie in Kapitel 1.4 bereits erwähnt, ein Bettmaterial benötigt, um Schwankungen der Brennstoffqualitäten auszugleichen und dadurch gleichmäßige Reaktionsbedingungen in den Wirbelschichtreaktoren zu erreichen. Bei der Wirbelschichtvergasung selbst wird vorwiegend ein katalytisch aktives Bettmaterial eingesetzt, um die primär gewünschten Vergasungsreaktionen zu fördern [2]. Außerdem wird die Nachfrage an alternativen Bettmaterialien, vor allem im Bezug auf schwermetallfreie Bettmaterialien zur Reduzierung der Entsorgungskosten und weiteren Verwendung der Asche, immer größer [11]. Auf der Suche nach alternativen Bettmaterialien spielen die Hitzebeständigkeit, mechanische Stabilität, Verfügbarkeit und Kosten eine wesentliche Rolle [28].

Relevante Bettmaterialien für die Wirbelschichttechnik sind daher der kommerziell verwendete inerte Quarz, der katalytisch aktive Olivin und Kalkstein sowie der in großen Mengen vorkommende Feldspat, als alternatives Bettmaterial. Diese werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften, Kristallographie und Einsatzgebiete im Folgenden näher behandelt.

1.6.1 Quarz

Quarz zählt mit 12,60 Massen-%, neben den Gruppen der Feldspäte sowie Pyroxene, Amphibole und Olivin, zu den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralen der Erdkruste und besitzt eine relativ hohe Härte (Mohshärte 7) sowie weitgehend chemische Beständigkeit. Die mengenmäßig wichtigsten Quarzrohstoffe sind hochwertige Industriesande mit über 98 % Siliziumdioxid. [29]

Das Siliziumdioxid-System besteht aus 15 Modifikationen kristalliner und amorpher Kieselsäure. Die wichtigste Modifikation bezüglich des natürlichen Vorkommens und der technischen Nutzung ist der triagonale Tiefquarz, aufgebaut aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern, die über Sauerstoffbrücken ein dreidimensionales Netzwerk bilden und in Abbildung 8 links dargestellt ist. Bei 573°C wandelt sich dieser durch Aufweitung der Bindungswinkel reversibel in hexagonalen Hochquarz um. Die schematische Struktur und Morphologie des hexagonalen Hochquarz ist in Abbildung 8 rechts dargestellt. Generell sind Umwandlungen in andere Modifikationen durch den Einfluss der Temperatur für den technischen Einsatz von Siliziumdioxid-Rohstoffen von wesentlicher Bedeutung, da teilweise mit signifikanten Volumenänderungen gerechnet werden muss. Der Austausch von Silizium durch andere Elemente / Ionen ist aufgrund des kleinen Ionenradius von Si^{4+} und der hohen Valenz gering. Trotzdem konnten bisher Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} und Ti^{4+} in Quarz nachgewiesen werden. [29]

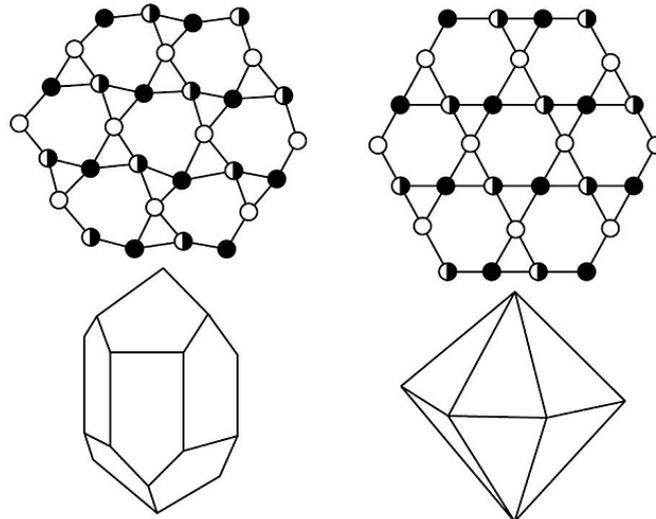


Abbildung 8: Schematische Struktur und Morphologie von Tief- (links) und Hochquarz (rechts) [29]

Wichtige Einsatzgebiete von Quarzsanden sind die Herstellung von Gussformen in der Gießereiindustrie, Produktion von Silikatgläsern, aber auch die Herstellung von Siliziumdioxid-Gelen, Silikonen, Silizium-Legierungen, Feuerfest-Materialien sowie Cristobalit und Quarzmehl [29].

1.6.2 Olivin

Olivin zählt mit 26 Massen-%, neben den Gruppen der Feldspäte, zu den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralen der Erdkruste und ist ein wichtiger Mineralbestandteil von Peridotiten, wobei Dunit das einzige monomineralische Olivin-Gestein ist [29]. Der Olivin-Gruppe gehören die rhombischen Minerale Forsterit Mg_2SiO_4 , Tephroit Mn_2SiO_4 und Fayalit Fe_2SiO_4 sowie die Mischkristalle Olivin $(\text{Mg,Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ an, wobei Forsterit vor allem in basischen und Fayalit in quarzführenden Magmatiten zu finden ist. [30]

Olivin $(\text{Mg,Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$, ein Inselsilikat, besitzt eine Mohshärte von 6,5 - 7 und besteht aus einer Mischung von zwei Teilen $(\text{Mg,Fe,Mn})\text{O}$ und einem Teil SiO_2 . In der orthorhombischen Struktur, die in Abbildung 9 dargestellt ist, sind die SiO_4 -Tetraeder nicht direkt miteinander verbunden. Die Metalle Eisen, Magnesium und Mangan sind oktaedrisch verzerrt koordiniert. [30]

Wichtige Einsatzgebiete von Olivin sind in der Eisen- und Stahlindustrie als Schlackebildner sowie als Gießereisand, Bestandteil von Feuerfest-Steinen und als Abrasivmaterial. Anzumerken ist, dass industriell genutzter Olivin meist ungefähr 50 % Magnesiumoxid-Anteil enthält. [29] Außerdem wird Olivin als Bettmaterial in den Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungsanlagen aus Kapitel 1.4.2 eingesetzt. Einerseits dient es als umlaufender Wärmeträger zwischen Verbrennungs-

und Vergasungsreaktor, andererseits wirkt Olivin als Katalysator bezüglich der Teerreduktion. [11]

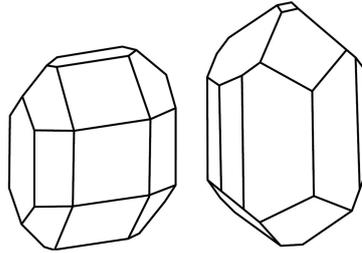


Abbildung 9: Orthorhombische Struktur von Olivin [30]

1.6.3 Kalziumoxid / Calcit

Calcit und Aragonit CaCO_3 sind, wie Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ und Magnesit MgCO_3 , von den ungefähr 60 in der Natur auftretenden Karbonaten als gesteinsbildende Minerale von Bedeutung. Sie treten in magmatischen, metamorphen und Sedimentgesteinen auf. Der Unterschied von Calcit und Aragonit liegt im Kristallsystem, wobei letzteres ein orthorhombisches und Calcit ein trigonales Kristallsystem besitzt. [29]

Bei einer Temperatur von 900°C und einem CO_2 -Partialdruck von $101,3\text{ kPa}$ erfolgt die thermische Zersetzung von Calcit in Kalziumoxid und Kohlendioxid nach Gleichung 16 [31]. Anzumerken ist, dass durch den Austritt von Kohlendioxid die Masse des Bettmaterials nach der Kalzinierung signifikant kleiner ist [32].



Der Schmelzpunkt von Kalziumoxid liegt bei 2580°C . Im Gegensatz zu Calcit besitzt Kalziumoxid selbst ein kubisches Kristallsystem sowie eine Härte von 2 - 3 und liegt damit deutlich unter den hier behandelten Bettmaterialien Quarz, Olivin und Feldspat in der Mohs'schen Härteskala. [31] Anzumerken ist, dass Kalziumoxid daher für die Verwendung als Bettmaterial in den derzeitigen Zweibett-Wirbelschichtvergasungen zu weich ist, da beim Einsatz von Zyklonen als Partikelabscheider die Abrasion der Partikel zu groß ist [33]. Als mögliche Lösung werden von Kuba et al. Schwerkraftabscheider vorgeschlagen [33] und von Schmid umgesetzt [34].

Wichtige Einsatzgebiete von Kalziumoxid sind in der chemischen Industrie, der Metallurgie oder der Baustoffindustrie, wobei jeweils unterschiedliche Anforderungen, wie eine hohe chemische Reinheit oder niedrige Gehalte an Schwefel-, Siliziumdioxid- sowie Magnesiumoxid-Verunreinigungen an Kalziumoxid gestellt werden [29].

1.6.4 Feldspat

Feldspäte zählen mit 60 Massen-% zu den mengenmäßig häufigsten gesteinsbildenden Mineralen der Erdkruste, die sich bis zu 60 % in Magmatiten, 30 % in metamorphen Gesteinen und 10 % in Sedimentgesteinen aufteilen [29]. Mit einer Härte von 6 liegen Feldspäte in der Mohs'schen Härteskala unter Quarz und Olivin [30].

Feldspäte sind monokline (ungeordnete) und trikline (geordnete) Tektosilikate, deren Struktur aus TO_4 -Tetraedern besteht, die über Eckenverknüpfungen zu einem dreidimensionalen Anionengerüst verbunden sind. Das T-Symbol steht für das tetraedrisch koordinierte Atom Si^{4+} oder Al^{3+} . Die idealisierte Struktur ist in Abbildung 10 dargestellt. In natürlichen Feldspäten besetzen bevorzugt Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ und Na^+ die unregelmäßigen Hohlräume im Tetraedergerüst, wobei sich die meisten Feldspäte dem System K-Na-Ca zuordnen lassen. [29] Die wichtigsten Feldspäte

sind Kalium-Feldspat bzw. Orthoklas KAlSi_3O_8 , Albit NaAlSi_3 und Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Anzumerken ist, dass Orthoklas und Albit ihre anfangs triklinen Symmetrie bei erhöhter Temperatur in eine monokline verändern. Dabei ist Mikroklin die Tief- und Sanidin die Hochtemperaturform vom Orthoklas. Albit wird lediglich in Tief- und Hochalbit unterschieden. [30] Umfangreiche Substitutionen sind in natürlichen Feldspäten auf allen strukturellen Positionen möglich. Eisen, Gallium, Germanium und Phosphor auf der Tetraeder-Position sowie Cäsium, Lithium, Mangan, Rubidium oder Strontium auf der Kationen-Position konnten bisher nachgewiesen werden. [29]

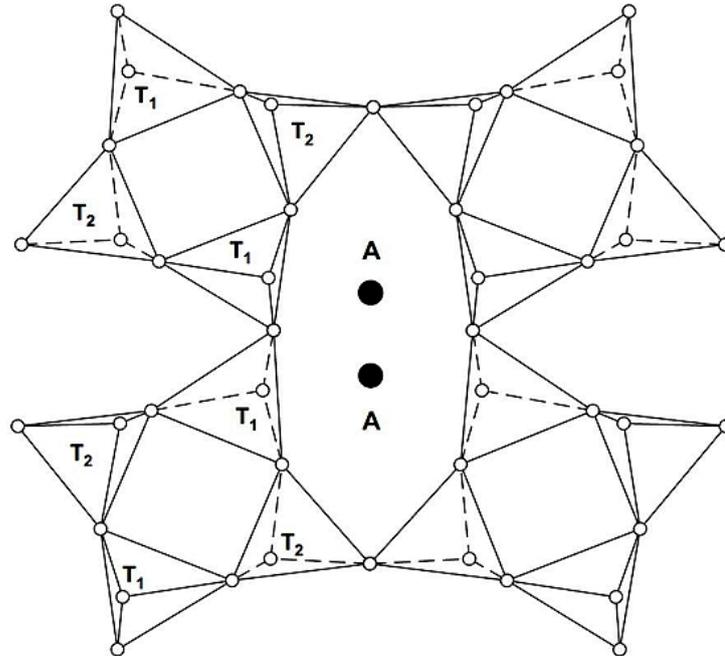


Abbildung 10: Idealisierte Struktur von Feldspat mit wechselnder Orientierung und großen Kationen (A) in strukturellen Hohlräumen [29]

Wichtige Einsatzgebiete von Feldspäten sind in der Keramikindustrie als Flussmittel, der Glasindustrie als Aluminiumrohstoff, aber auch in der Elektro-, Schleifmittel- und chemischen Industrie sowie Eisen- und Stahlindustrie. Für den Einsatz von Feldspat in den unterschiedlichen industriellen Bereichen spielt vor allem die chemische Zusammensetzung, wie das $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis, eine wesentliche Rolle. [29]

1.7 Aschechemie

In den Kapiteln 1.5 und 1.6 wurden wesentliche Brennstoffe und Bettmaterialien näher erläutert. Um auf die Interaktionen zwischen der Brennstoffasche und dem Bettmaterial in Wirbelschichten näher eingehen zu können, muss die Aschebildung zuerst genauer betrachtet werden.

Die wichtigsten aschebildenden Elemente in der Biomasse sind Kalium, Magnesium, Natrium, Kalzium, Phosphor, Schwefel, Silizium, Chlor und Aluminium. Boström et al. unterscheiden bei der Aschebildung primäre und sekundäre Reaktionen, um die Eigenschaften der aschebildenden Elemente in ein konzeptionelles Modell zu bringen. Für die Übertragung des Modells in die Praxis müssen vor allem die physikalischen Eigenschaften der Anlage, wie Prozesstemperatur, Verweilzeit, Luftzufuhr und Rauchgasgeschwindigkeiten, berücksichtigt werden. [35]

1.7.1 Primärreaktionen

Die Primärreaktionen geben die Sauerstoffaffinität der aschebildenden Elemente an und liefern dadurch wichtige Informationen über die thermische Stabilität der Primär- bzw. Ausgangspro-

dukte [35]. Dazu ist in Abbildung 11 die Stabilität ΔG für die wichtigsten Oxide als Funktion der Temperatur ΔT dargestellt.

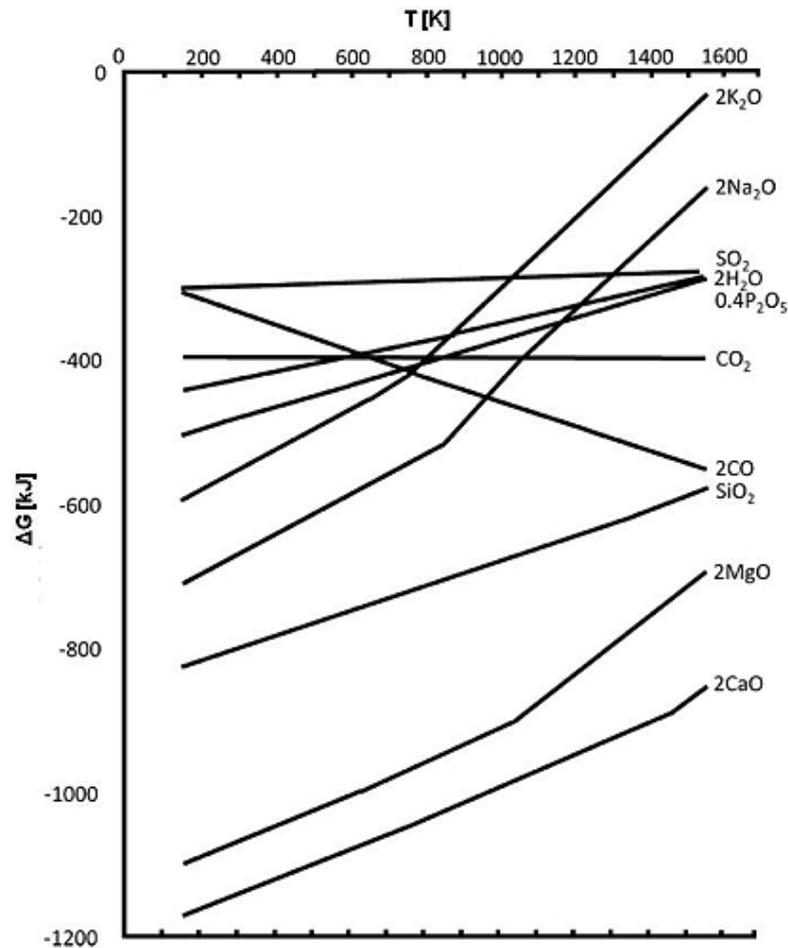


Abbildung 11: Thermodynamische Stabilität als Funktion der Temperatur der wichtigsten Oxide [35]

Die höchste Stabilität zeigen Magnesium und Kalzium, weshalb angenommen werden kann, dass sie bereits als Oxid in der Biomasse vorliegen. Bei der thermochemischen Umwandlung wird Magnesium- und Kalziumoxid als Feststoffpartikel im μ -Bereich freigesetzt. Auch Silizium zeigt eine stärkere Affinität zu Sauerstoff und wird als Feststoffpartikel freigesetzt. Gasförmiges Siliziummonoxid kann allerdings bei sehr hohen Temperaturen und einer reduzierten Atmosphäre entstehen. Phosphor liegt in vollständig oxidierte Form in der Biomasse vor und wird bei der thermochemischen Umwandlung als gasförmiges Reduktionsprodukt freigesetzt. Wie in Abbildung 11 ersichtlich bilden die Alkalimetalle Kalium und Natrium weniger stabile Oxide. Anfangs können sie mit Wasserdampf zu stabileren, leicht flüchtigen Hydroxiden reagieren und bei höheren Verbrennungstemperaturen sogar zu Metalldampf reduziert werden. Schwefel zeigt eine geringe Affinität zu Sauerstoff und wird dadurch als fester oder gasförmiger Schwefel bei der thermochemischen Umwandlung freigesetzt. Chlor besitzt im Allgemeinen relativ schwache Oxide und wird gasförmig freigesetzt, um mit Wasserdampf weiter zu Chlorwasserstoff zu reagieren. [35]

Boström et al. schließen aufgrund der höheren Flüchtigkeit von Phosphor, Schwefel und Chlor auf eine höhere Reaktivität, die zu einer weitgehenden Verdampfung dieser Elemente führt. Die Erdalkalimetalle Kalzium und Magnesium sowie Silizium weisen hingegen die geringste Reaktivität auf und reagieren schnell mit anderen reaktiven aschebildenden gasförmigen oder flüssigen Elementen. [35]

1.7.2 Sekundärreaktionen

Die Sekundärreaktionen sind die wesentlichen aschebildenden Reaktionen und in Tabelle 8 dargestellt, wobei die Reaktivität der basischen und sauren Verbindungen von oben nach unten sinkt. Anzumerken ist, dass die angeführte Reihenfolge bei Verbrennungstemperatur allerdings abhängig von der Temperatur variieren kann. [35]

Tabelle 8: Primärprodukte der aschebildenden Elemente bei Verbrennungstemperatur vorliegend in den Aggregatzuständen flüssig (fl), fest (f) und gasförmig (g) in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität [35]

basische Verbindungen	saure Verbindungen
KOH (fl, g) (K_2O)	P_2O_5 (g)
NaOH (fl, g) (Na_2O)	SO_2 (g) / SO_3 (g)
CaO (f)	SiO_2 (f)
MgO (f)	HCl (g) (Cl_2)
H_2O (g)	CO_2 (g)
	H_2O (g)

Das konzeptionelle Modell geht davon aus, dass zuerst Kalium-Verbindungen gebildet werden, die entweder als feste ternäre Phosphate in der Bodenrasche verbleiben, bei niedrigeren Temperaturen kondensieren oder bei höheren Temperaturen in das Rauchgas freigesetzt werden. Vorzugsweise werden allerdings geschmolzene Kalium-Silikat-Partikel gebildet. Diese können aggregieren und zur Schlackebildung führen, aber auch mit Erdalkalioxiden reagieren. Durch eine mögliche Verdrängung von Kalium durch Magnesium und Kalzium in der Schmelze, kann die Schlackebildung verringert werden. Anzumerken ist, dass Karbonate vorwiegend erst bei einem Überschuss an basischen Verbindungen gebildet werden. [35]

1.7.3 Experimentelle Untersuchungen zum Vergleich des konzeptionellen Modells

Experimentelle Untersuchungen von Holz und holzartiger sowie landwirtschaftlicher Biomasse in Bezug auf aschebedingte Probleme, wie die Verschlackung und Feinpartikelbildung, wurden von Boström et al. durchgeführt und mit dem zuvor aufgestellten Modell verglichen. Die Asche von Holz und holzartiger Biomasse enthält die zwei häufigen Minerale Quarz und Feldspat, die abhängig von der Asche entweder signifikant zur Schlackebildung beitragen oder nicht reaktiv sind. Erdalkalisilikate sind praktisch immer in der Restasche von Holz und holzartiger Biomasse vorhanden und verringern dadurch die Schlackebildung. Die Asche landwirtschaftlicher Biomasse mit geringem Siliziumgehalt wird vor allem von Phosphaten dominiert. Außerdem ist anzumerken, dass der steigende Ascheschmelzpunkt von Silikaten bei Phosphaten nicht bestätigt werden kann. [35] Bei Waldrückständen wird die thermochemische Umwandlung durch einen relativ niedrigen Kaliumgehalt und hohen Kalziumgehalt bestimmt. Die Asche wird durch Erdalkalioxide, Karbonate sowie Silikate charakterisiert, wobei der Feinstaub aus Kaliumchlorid und -sulfat besteht. Die thermochemische Umwandlung von Weizenstroh wird durch einen hohen Gehalt an Kalium, Kalzium, Silizium und Chlor bestimmt. Auch bei Weizenstroh besteht der Feinstaub aus Kaliumchlorid und -sulfat. [36]

1.8 Asche - Bettmaterial - Interaktionen

Generell bilden sich bei den Interaktionen zwischen Brennstoffasche und Bettmaterial Schichten auf den Partikeloberflächen des Bettmaterials, die sich unterschiedlich auf den Prozess auswirken [11]. Das Hauptproblem bei der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung ist die Defluidisierung aufgrund Agglomeration, wobei unabhängig von der Betriebsart die gleichen Agglomerationstendenzen und Schichtbildungsmechanismen auftreten [37]. Bei der Untersuchung zahlreicher Proben

aus Labor- sowie Industriewirbelschichtreaktoren konnten zwei wesentliche Arten der Agglomeration, die in Abbildung 12 dargestellt sind, festgestellt werden. Durch partielle Defluidisierung des Wirbelschichtbettes und lokale Spitzentemperaturen ist auch eine Kombination der beiden Agglomerationsarten möglich. [38]

- Die schichtinduzierte Agglomeration wird durch die Bildung von Schichten auf den Partikeloberflächen initiiert. Der erste Schritt der Schichtbildung beruht auf der Bildung von niedrig schmelzenden kaliumreichen Silikaten und der anschließenden Diffusion von Kalzium in die Schmelze. Die Agglomeration entsteht aufgrund von Sintern durch viskoses Fließen und bestimmten kritischen Bedingungen, wie die Schichtdicke und / oder der Temperatur. Diese Art der Agglomeration wird häufig in Industriewirbelschichtreaktoren mit Holz und holzartiger Biomasse beobachtet. Die Brennstoffasche besitzt häufig hohe Molanteile von Kalzium und Kalium sowie niedrige Molanteile von Silizium und Phosphor. [39]
- Die schmelzinduzierte Agglomeration wird durch direkte Adhäsion der Partikel des Bettmaterials mit einer Schmelze der Brennstoffasche hervorgerufen. Die Schmelze der Brennstoffasche bei Brennstoffen mit hohen Molanteilen von Kalium und Silizium, wie Stroh, entsteht durch niedrig schmelzende kaliumreiche Silikate. Die Schmelze bei Brennstoffen mit hohen Molanteilen von Magnesium bzw. Kalzium, Kalium und Phosphor, wie landwirtschaftliche Rückstände, entsteht hingegen durch Kalium-Kalzium- bzw. Magnesium-Phosphate. [39]

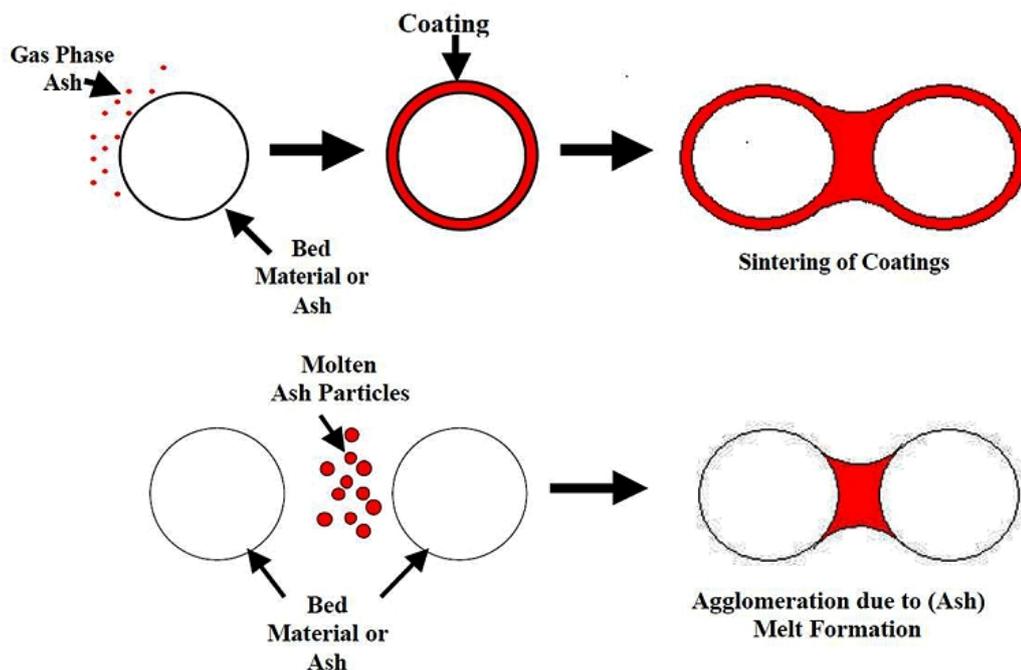


Abbildung 12: Agglomeration des Bettmaterials durch Schichtbildung (oben) oder Schmelzbildung von Asche (unten) [38]

Die Schichtbildung in Zweibett-Wirbelschichtvergasungen führt neben der Agglomeration durch kalziumreiche Schichten an den Partikeloberflächen auch zu einer katalytischen Aktivität bezüglich der Teerreduktion [11]. Im Vergleich mit Quarz und Olivin zeigen charakteristische Größen, wie die Produktgaszusammensetzung und -ausbeute, die Teerzusammensetzung und der Teergehalt, der Wasserumsatz sowie die Abweichung vom CO-Shift Gleichgewicht, dass Kalziumoxid die höchste katalytische Aktivität aufweist. [40] Nicht-katalytische Bettmaterialien können allerdings durch eine kalziumreiche Schicht auf der Partikeloberfläche eine zufriedenstellende katalytische Aktivität bezüglich der Teerreduktion aufweisen. [11]

Die Bildungsmechanismen der Schichten auf den Partikeloberflächen selbst sind abhängig vom jeweiligen Bettmaterial und werden im Folgenden näher erläutert. Anzumerken ist, dass die Zusammensetzung der Schichten auf den Partikeloberflächen sowohl vom Brennstoff als auch vom Bettmaterial abhängig ist, die der äußeren Schicht allerdings hauptsächlich vom Brennstoff [37].

1.8.1 Quarz

Die zeitabhängige Schichtbildung auf Quarzpartikeln während der Wirbelschichtverbrennung von Holz und holzartiger Biomasse in einem blasenbildenden sowie zirkulierenden Reaktor wurde von He et al. untersucht. Zur Erstellung eines Schemas der Schichtbildung wurden die Quarzpartikel nach einem Tag sowie ungefähr einer und zwei Wochen analysiert. Der erste Schritt der Schichtbildung auf Quarzpartikeln beruht auf der Reaktion von Kalium-Verbindungen, die zur Bildung von niedrig schmelzenden kaliumreichen Silikaten führt. Die Dicke der gesamten Schicht nimmt mit der Prozesszeit zu und wird durch Diffusion von Kalzium in die Schmelze induziert. Weiters werden hoch schmelzende Kalziumsilikate gebildet. [41]

Die Schichten der Quarzpartikel einer blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung sind in Abbildung 13 dargestellt. Anzumerken ist, dass bereits nach dem ersten Tag bei den gesamten Quarzpartikel eine Schichtbildung beobachtet wird. Eine Unterscheidung zwischen innerer und äußerer Schicht ist allerdings erst nach dem dritten Tag möglich. Die homogene innere Schicht der Quarzpartikel wird durch Kalzium und Silizium charakterisiert, wobei der Kalziumgehalt mit der Prozesszeit zunimmt. Die heterogene äußere Schicht besteht hingegen vor allem aus Kalzium, Silizium und Magnesium. [41]

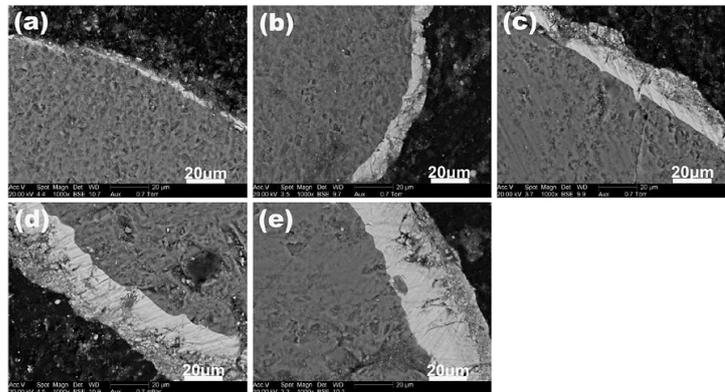


Abbildung 13: Schichten der Quarzpartikel einer blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung nach 1 Tag (a), 3 Tagen (b), 5 Tagen (c), 13 Tagen (d) und 23 Tagen (e) [41]

Die Schichten der Quarzpartikel einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung sind in Abbildung 14 dargestellt. Zusätzlich zu der inneren und äußeren Schicht kann eine graue innere Schicht mit Rissen direkt an den Quarzpartikeln in der Nähe von relativ dünnen inneren Schichten oder Rissen beobachtet werden. Diese graue innere Schicht wird von Silizium, Kalium und Kalzium dominiert. Außerdem wird beobachtet, dass der Gehalt an Kalium und Kalzium mit der Prozesszeit zunimmt, während der Siliziumgehalt unabhängig von der Prozesszeit konstant bleibt. [41]

Die zeitabhängige Bildung der zuvor erwähnten inneren Schicht mit Rissen direkt an den Quarzpartikeln während der Wirbelschichtverbrennung von Holz und holzartiger Biomasse in einem blasenbildenden sowie zirkulierenden Reaktor wurde von He et al. untersucht. Zur Erstellung eines Schemas der Schichtbildung, welches in Abbildung 15 dargestellt ist, wurden die Quarzpartikel nach einem Tag sowie ungefähr einer und zwei Wochen analysiert. Dies führte zu folgenden drei Phasen: [42]

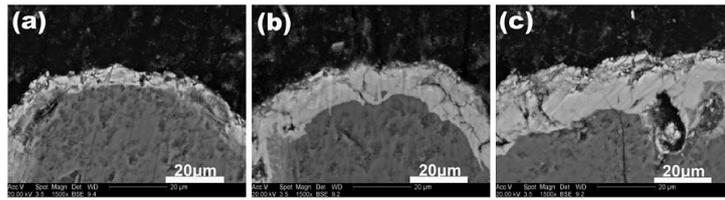


Abbildung 14: Schichten der Quarzpartikel einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung nach 3 Tagen (a), 4 Tagen (b) und 5 Tagen (c) [41]

- Phase 1: Auf der Oberfläche des Quarzpartikels bildet sich bereits nach weniger als einem Tag eine dünne innere Schicht aus.
- Phase 2: Nach einigen Tagen können spannungsinduzierte Risse im Quarzpartikel durch einen einzelnen Riss in der inneren Schicht entstehen. Durch diese Risse können gasförmige Kalium-Verbindungen diffundieren und Kaliumsilikate ausgebildet werden. Weiters diffundiert und reagiert Kalzium zu alkalisilikatreichen Risschichten.
- Phase 3: Wenn sich die Risse weiter ausbreiten, kann ein Teil des Quarzpartikels wegbrechen, wodurch ein großer Teil der Risschichten frei liegt und Kalium weiter in den Kern des Quarzpartikels diffundieren kann. Es wird eine alkalisilikatreiche Schmelze gebildet und kann damit zur Zerkleinerung des Quarzpartikels führen.

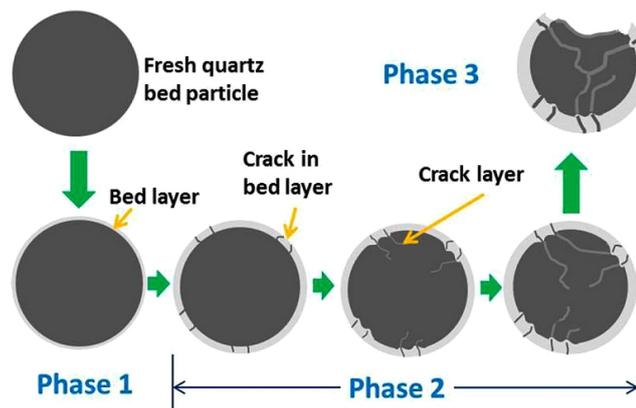


Abbildung 15: Schema der Schichtbildung von Quarz während der Wirbelschichtverbrennung [42]

Bei der Analyse der Quarzpartikel in einer blasenbildenden sowie zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung wurde festgestellt, dass die Dicke der dünnen inneren Schicht sowie die Anzahl und Dicke der Risse mit der Prozesszeit zunimmt. Allerdings ist die Dicke der äußeren Schicht bei den Quarzpartikeln der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung dünner. Die Quarzpartikel bestehen vor allem aus Silizium, aber auch Kalium, Natrium und Kalzium. Die dünne innere Schicht wird von Kalzium und Silizium dominiert. Höhere Konzentrationen an Kalium und Silizium finden sich allerdings in den Rissen selbst. [42]

1.8.2 Olivin

Die zeitabhängige Schichtbildung auf Olivinpartikeln in einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung mit Holz und holzartiger Biomasse wurde von Kuba et al. untersucht. Zur Erstellung eines Schemas der Schichtbildung wurden die Olivinpartikel nach einigen Stunden und Tagen sowie ungefähr einer und zwei Wochen analysiert. Der erste Schritt der Schichtbildung auf Olivinpartikeln beruht auf einer Feststoffreaktion zwischen Kalziumoxid und Olivin, bei der Mg^{2+} oder Fe^{2+} durch Ca^{2+} ersetzt wird. Durch diesen Substitutionsmechanismus, der

in Abbildung 16 dargestellt ist, wird Ca^{2+} in die Kristallstruktur von Olivin eingebaut und bildet ein Kalzium-Magnesium-Silikat. Fe^{2+} wird gegenüber Mg^{2+} statistisch häufiger ersetzt und daher zuerst substituiert. Sobald sich also eine kalziumreiche Schicht um das Olivinpartikel bildet wird in der Schmelze eine Eisenanreicherung beobachtet. Die anschließende Substitution von Mg^{2+} durch Ca^{2+} führt zur Unterscheidung zwischen innerer und äußerer Schicht, aber auch zur Rissbildung senkrecht zur Partikeloberfläche. [43]

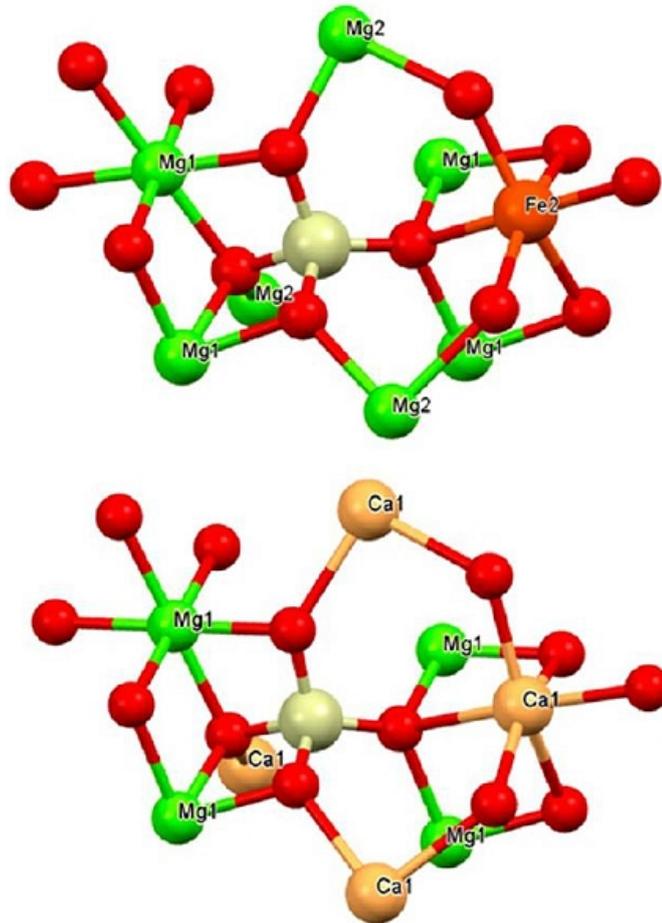


Abbildung 16: Substitutionsmechanismus in der Kristallstruktur von Olivin zu Kalzium-Magnesium-Silikat [43]

Die Querschnitte der Olivinpartikel einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sind in Abbildung 17 dargestellt. Anzumerken ist, dass bereits nach vier bis acht Stunden für einen kleinen Teil, aber erst nach 16 Stunden für den größten Teil der Olivinpartikel eine Schichtbildung beobachtet wird. In dieser Schicht können keine signifikanten Mengen von Kalium nachgewiesen werden. Eine Unterscheidung zwischen innerer und äußerer Schicht ist allerdings erst nach einem Tag möglich, wobei die innere Schicht durch Kalzium charakterisiert wird und die äußere Schicht einen höheren Magnesiumgehalt besitzt. Generell ist ersichtlich, dass die Dicke der äußeren Schicht mit der Prozesszeit zunimmt. Die innere Schicht zeigt dieses Schichtwachstum mit der Prozesszeit nicht, allerdings teilt sich diese nach ungefähr sieben Tagen in zwei Zonen. Die innere Zone umgibt die Olivinpartikel direkt und ist im Vergleich zur äußeren Zone heller. Außerdem weisen Olivinpartikel nach einer langen Prozesszeit Risse entweder senkrecht oder parallel zur Partikeloberfläche auf. Letztere sind vor allem in der äußeren Schicht kontinuierlich verteilt. [43]

1.8.3 Kalziumoxid

Calcit wird, wie bereits in Kapitel 1.6.3 erwähnt, bei einer Temperatur von $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem CO_2 -Partialdruck von $101,3\text{ kPa}$ in Kalziumoxid und Kohlendioxid thermisch zersetzt. Aus die-

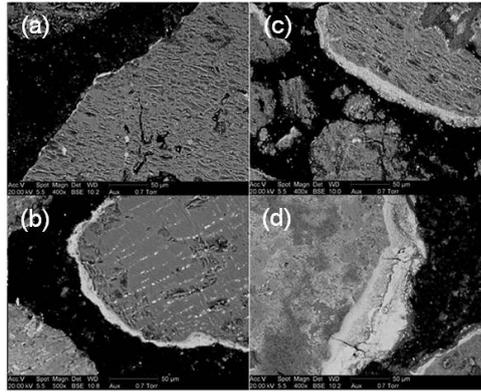


Abbildung 17: Querschnitte der Olivinpartikel einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung nach 8 Stunden (a), 1 Tag (b), 2 Tagen (c) und 7,5 Tagen (d) [43]

sem Grund werden im Folgenden nur die Interaktionen zwischen Brennstoffasche und Kalziumoxid in der Wirbelschicht näher behandelt. Eine umfassende Literaturrecherche hat allerdings ergeben, dass Bildungsmechanismen von Schichten auf Kalziumoxidpartikel während der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung noch nicht untersucht wurden.

Aufgrund der, wie bereits erwähnten, hohen katalytischen Aktivität bezüglich der Teerreduktion wird Kalziumoxid vor allem als Additiv bei der Wirbelschichtvergasung verwendet [11]. In der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung von phosphor- und kaliumhaltigen Brennstoffen wird Kalziumoxid ebenfalls als Additiv verwendet, um Agglomeration und die Bildung von Schlacke zu verringern bzw. verhindern. Die Zugabe von Kalziumoxid bewirkt eine generelle Erhöhung der Kalziumkonzentration und dadurch eine Bildung von hoch schmelzenden Kalziumphosphaten anstelle der niedrig schmelzenden Kaliumphosphate. Außerdem bildet Kalziumoxid Schichten um Quarz, verhindert dadurch die Reaktion mit Kaliumphosphaten und die daraus resultierende Bildung von niedrig schmelzenden Kaliumsilikaten. [44]

In einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung der Technischen Universität Wien wurde Kalziumoxid erstmals als Bettmaterial eingesetzt und mit Olivin verglichen. Als Brennstoffe kamen Holz und Braunkohle zum Einsatz. Die Anlage wurde zuvor, aufgrund der in Kapitel 1.6.3 bereits erwähnten Problematik der hohen Partikelabrasion von Kalziumoxid, mit zwei Schwerkraftabscheidern und nachfolgenden Zyklonen umgebaut. Im Vergleich mit Olivin liefert Kalziumoxid höhere Gehalte an Wasserstoff und Kohlendioxid. Gleichzeitig wird der Gehalt an Kohlenmonoxid, Teer und Staub im Produktgas durch Kalziumoxid reduziert. [45]

Weitere Versuche in dieser Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung mit anthropogenem Müll und Reststoffen aus der Agrarindustrie wurden im Bezug auf die Schichtbildung und Agglomeration untersucht. Als Bettmaterialien kamen Mischungen von Kalk mit Quarz oder Olivin zum Einsatz. Für Kalziumoxid selbst werden quantitativ weder Schichtbildungs- noch Agglomerationstendenzen festgestellt. Allerdings werden die Interaktionen mit anderen Bettmaterialien durch das Kalziumpotential erhöht. [46]

1.8.4 Kalium-Feldspat

Kalium-Feldspat bzw. Orthoklas zählt, wie bereits in Kapitel 1.6.4 erwähnt, zu den mengenmäßig häufigsten Feldspäten. Aus diesem Grund wird dieser in der Wirbelschicht bevorzugt eingesetzt und im Folgenden nur die Interaktionen zwischen Brennstoffasche und Kalium-Feldspat näher behandelt.

Die zeitabhängige Schichtbildung auf Kalium-Feldspatpartikeln während der Wirbelschichtverbrennung von Holz und holzartiger Biomasse in einem blasenbildenden sowie zirkulierenden Re-

aktor wurde von He et al. untersucht. Zur Erstellung eines Schemas der Schichtbildung, welches in Abbildung 18 dargestellt ist, wurden die Kalium-Feldspatpartikel nach einem Tag sowie ungefähr einer und zwei Wochen analysiert. Dies führte zu folgenden drei Phasen: [47]

- Phase 1: Geschmolzene Kaliumsilikate aus der umgebenden Brennstoffasche haften an den Kalium-Feldspatpartikeln. Kalzium-Verbindungen diffundieren anschließend in diese Schmelze und bilden eine nach innen wachsende innere Schicht, die durch Kalzium, Silizium und Aluminium charakterisiert wird. Magnesium- und Kalzium-Verbindungen, die am Kalium-Feldspatpartikel ohne Diffusion anhaften, bilden die Hauptbestandteile einer sehr dünnen äußeren Schicht.
- Phase 2: Durch die kontinuierliche Diffusion von Ca^{2+} in die Schmelze der Kaliumsilikate verschwindet diese und Ca^{2+} bildet nach ungefähr drei Tagen eine erkennbare äußere Schicht.
- Phase 3: Nach einer Prozesszeit von zwei Wochen erfolgt die Schichtbildung auf dem Kalium-Feldspatpartikel nur mehr sehr langsam, da die Diffusionsstrecke für Ca^{2+} in der inneren Schicht immer größer geworden ist.

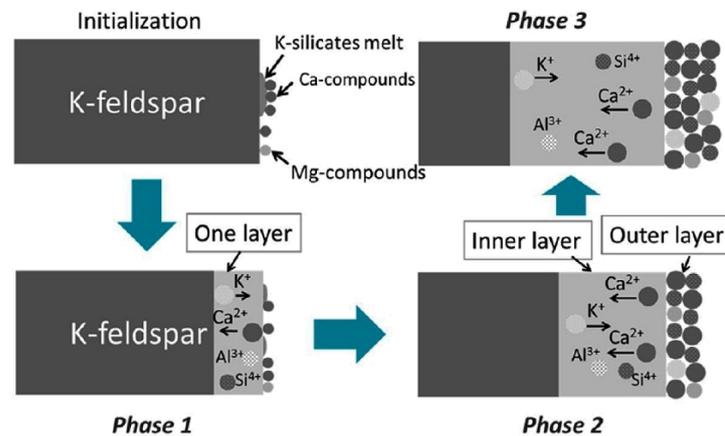


Abbildung 18: Schema der Schichtbildung von Kalium-Feldspat während der Wirbelschichtverbrennung [47]

Bei der Analyse der Kalium-Feldspatpartikel in einer blasenbildenden sowie zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung wurde von He et al. festgestellt, dass die Dicke der gesamten Schicht mit der Prozesszeit zunimmt und ältere Kalium-Feldspatpartikel eine eindeutige innere und äußere Schicht aufweisen. Allerdings ist die Schichtdicke, vor allem die der äußeren Schicht, bei den Kalium-Feldspatpartikeln der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung dünner. [47]

Die Querschnitte der Kalium-Feldspatpartikel einer blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung sind in Abbildung 19 dargestellt. Anzumerken ist, dass bereits nach dem ersten Tag bei den gesamten Kalium-Feldspatpartikeln eine Schichtbildung beobachtet wird. Eine Unterscheidung zwischen innerer und äußerer Schicht ist allerdings erst nach dem dritten Tag möglich. Ab diesem Zeitpunkt können auch Risse in der homogenen inneren Schicht der Kalium-Feldspatpartikel entstehen, die durch Kalzium, Silizium und Aluminium charakterisiert wird. Die heterogene äußere Schicht besteht hingegen vor allem aus Kalzium, Silizium und Magnesium. In Richtung der äußeren Schicht steigt die Konzentration von Kalzium, während die Konzentrationen von Kalium, Silizium und Aluminium sowie das molare Verhältnis von Kalium und Aluminium sinken. Dies deutet darauf hin, dass im Kalium-Feldspatpartikel K^+ durch Ca^{2+} ersetzt wird. Das molare Verhältnis von Silizium und Aluminium bleibt unabhängig von der Prozesszeit in der inneren Schicht konstant. Außerdem ist anzumerken, dass in der äußeren Schicht selbst nahezu konstante Konzentrationsgradienten beobachtet werden. [47]

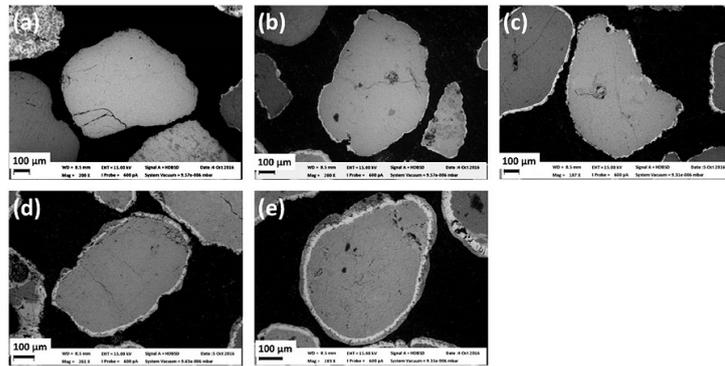


Abbildung 19: Querschnitte der Kalium-Feldspatpartikel einer blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung nach 1 Tag (a), 3 Tagen (b), 5 Tagen (c), 13 Tagen (d) und 23 Tagen (e) [47]

Die Querschnitte der Kalium-Feldspatpartikel einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung sind in Abbildung 20 dargestellt. Ähnlich wie bei der blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung wird eine Schichtbildung bereits nach dem ersten Tag bei den gesamten Kalium-Feldspatpartikeln beobachtet. Eine Unterscheidung zwischen innerer und äußerer Schicht ist allerdings erst nach dem fünften Tag möglich. Ab diesem Zeitpunkt können Risse in der inneren Schicht der Kalium-Feldspatpartikel entstehen, die durch Kalzium, Silizium und Aluminium charakterisiert wird, wobei der Kalziumgehalt mit der Prozesszeit ansteigt. Anzumerken ist, dass auch bei der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung das molare Verhältnis von Silizium und Aluminium unabhängig von der Prozesszeit in der inneren Schicht konstant bleibt. Das molare Verhältnis von Kalium und Aluminium hingegen sinkt in Richtung der äußeren Schicht und deutet dadurch auf eine Substitution von K^+ im Kalium-Feldspatpartikel durch Ca^{2+} hin. [47]

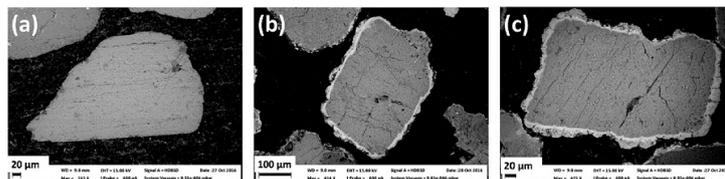


Abbildung 20: Querschnitte der Kalium-Feldspatpartikel einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung nach 1 Tag (a), 5 Tagen (b) und 11 Tagen (c) [47]

1.9 Ausblick und Ziele

Mit dieser Arbeit soll der Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie die Brennstoff- und Bettmaterialzusammensetzung, bei der thermochemischen Umwandlung auf die Agglomeration und Schichtbildung untersucht und untereinander verglichen werden. Interaktionen zwischen Brennstoffasche und Bettmaterial sind im Hinblick auf die Optimierung von Wirbelschichtprozessen, aber auch auf die Wertstoffrückgewinnung der entstandenen Asche von wesentlicher Bedeutung. Dazu werden Proben des Bettmaterials einer Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab und einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDRS) analysiert. Im Rahmen der Analyse sollen neue Mechanismen bezüglich Schichtbildung und Agglomeration festgestellt bzw. die bereits vorhandene Literatur bestätigt werden. Ein weiteres Ziel dieser Diplomarbeit ist die Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab.

Die Mechanismen bezüglich Schichtbildung und Agglomeration mit Holz und holzartiger Biomasse als Brennstoff sind bereits sehr gut erforscht. Die relevanten Brennstoffe dieser Arbeit sind daher Rinde und Stroh als Beispiele für Reststoffe der Papierindustrie und der landwirt-

schaftlichen Produktion, aber auch Hühnermist als Beispiel für tierische Biomasseabfälle. Alle drei Brennstoffe, allen voran Hühnermist, besitzen einen deutlich höheren Aschegehalt als Holz und erhöhen dadurch die Interaktionen zwischen Brennstoffasche und Bettmaterial.

Die relevanten Bettmaterialien dieser Arbeit sind der kommerziell verwendete inerte Quarz, der katalytisch aktive Kalkstein und der in großen Mengen vorkommende Kalium-Feldspat, als alternatives Bettmaterial. Die katalytische Aktivität ist zur Förderung der gewünschten Vergasungsreaktionen von wesentlicher Bedeutung. Außerdem wird die Nachfrage an alternativen Bettmaterialien, vor allem im Bezug auf schwermetallfreie Bettmaterialien zur Reduzierung der Entsorgungskosten und weiteren Verwendung der Asche, immer größer.

2 Methoden

In diesem Kapitel werden alle notwendigen Vorbereitungen für die Versuchsdurchführung und anschließenden Analysen angeführt. Außerdem werden die verwendeten Wirbelschichtreaktoren sowie Analysegeräte kurz beschrieben und die Versuchsdurchführung sowie Analyse selbst näher erläutert.

2.1 Brennstoffvorbereitung

In Kapitel 1.5 wurden bereits wesentliche Brennstoffe für die Anwendung in der Wirbelschicht näher behandelt. Die in dieser Arbeit verwendeten Brennstoffe sind Weichholz (WH), Rindenmulch (RM), Rinde (R), Hühnermist (HM), eine Mischung von Rinde und Hühnermist (RH) sowie eine Mischung von Rinde, Hühnermist und Stroh (RHS). Der Brennstoff Rinde kam sowohl bei der später erklärten Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab als auch bei der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung zur Anwendung. Alle anderen Brennstoffe wurden nur in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung verwendet.

Die Ergebnisse der Elementar- sowie Röntgenfluoreszenzanalyse der verwendeten Brennstoffe sind für die Abschätzung der Aschemenge und -zusammensetzung durch thermochemische Umwandlung von wesentlicher Bedeutung und den Tabellen 9 und 10 zu entnehmen. Anzumerken ist, dass in Tabelle 10 nur diejenigen aschebildenden Elemente in Form von Oxiden angeführt sind, die mit einem Anteil von 0,1 Gew.-%, trocken in mindestens einem der verwendeten Brennstoffe enthalten ist.

Tabelle 9: Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe

	Einheit	WH	RM	R	HM	RH	RHS
Wassergehalt	Gew.-%	7,2	11,90	8,20	9,10	9,50	9,30
Aschegehalt	Gew.-%,tr.	0,2	7,30	8,10	25,40	13,00	12,53
C	Gew.-%,tr.	50,7	52,70	48,42	38,04	46,30	45,32
H	Gew.-%,tr.	5,9	5,00	5,57	4,87	5,18	5,46
N	Gew.-%,tr.	0,2	0,24	0,37	4,11	1,72	1,29
S	Gew.-%,tr.	0,0	0,02	0,03	0,33	0,19	0,13
Cl	Gew.-%,tr.	0,0	0,03	0,03	0,50	0,21	0,15
flüchtige Bestandteile	Gew.-%,tr.	85,4	63,20	72,20	67,70	68,80	69,90
oberer Heizwert	kJ/kg, tr.	20248	20140	19400	14970	18240	17980
unterer Heizwert	kJ/kg, tr.	18943	19040	18180	13900	17100	16780

Die Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab ist für Brennstoffe in Pelletform der Größenklassen D06 und D08 mit einem Durchmesser von 6 mm bzw. 8 mm \pm 1,0 mm und einer Länge von 3,15 mm - 40 mm ausgelegt [48]. Die Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sieht eine Partikelgröße des Brennstoffes ebenfalls in Pelletform bis 40 mm Länge vor [49].

Zur optimalen Brennstoffzufuhr in beiden Wirbelschichtreaktoren muss der jeweilige Brennstoff daher mit der CF-420 Hammermühle von Cissonius GmbH gemahlen, pelletiert sowie getrocknet werden. Zur Herstellung der Pellets wird der PP-200 Pelletpresse von Cissonius GmbH aus Abbildung 21 der Brennstoff über den Trichter zugeführt und durch Druck- und Temperaturerhöhung zu Pellets mit einem Durchmesser von 6 mm verpresst. Dieser Vorgang wird je nach Feuchtigkeitsgehalt des jeweiligen Brennstoffes mehrmals wiederholt. Anschließend werden die Pellets unter atmosphärischen Bedingungen weiter vorgetrocknet und für die Lagerung in Plastik-

gefäße umgefüllt. Anzumerken ist, dass der Brennstoff Weichholz für die Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung bereits pelletiert gekauft wurde.

Tabelle 10: Röntgenfluoreszenzanalyse der verwendeten Brennstoffe

	Einheit	WH	RM	R	HM	RH	RHS
ZrO ₂	Gew.-%, tr.	0,02	0,11	0,08	-	0,06	0,04
SrO	Gew.-%, tr.	0,47	0,11	0,20	0,04	0,04	0,08
ZnO	Gew.-%, tr.	0,59	0,42	0,59	0,44	0,34	0,27
CuO	Gew.-%, tr.	0,11	0,19	0,17	0,11	0,08	0,07
NiO	Gew.-%, tr.	0,02	0,15	0,06	0,02	0,01	0,20
Fe ₂ O ₃	Gew.-%, tr.	0,91	7,93	6,21	0,79	2,88	2,56
MnO	Gew.-%, tr.	5,44	0,62	2,51	0,29	0,61	0,40
Cr ₂ O ₃	Gew.-%, tr.	0,02	0,58	0,09	0,02	0,05	0,09
TiO ₂	Gew.-%, tr.	0,12	1,05	1,35	0,06	0,36	0,36
CaO	Gew.-%, tr.	55,16	11,60	20,24	25,97	39,95	30,24
K ₂ O	Gew.-%, tr.	13,40	2,41	3,29	6,64	22,97	7,65
Cl	Gew.-%, tr.	0,01	0,61	0,60	4,09	0,32	0,50
SO ₃	Gew.-%, tr.	2,95	3,21	2,09	7,70	2,53	3,11
P ₂ O ₅	Gew.-%, tr.	3,07	2,70	3,08	31,86	12,79	10,78
SiO ₂	Gew.-%, tr.	6,62	43,95	37,68	5,66	7,95	29,83
Al ₂ O ₃	Gew.-%, tr.	1,63	18,07	10,76	1,57	3,03	6,10
MgO	Gew.-%, tr.	8,35	3,67	7,12	10,32	4,45	5,18
Na ₂ O	Gew.-%, tr.	1,07	2,60	3,81	4,37	1,57	2,47



Abbildung 21: PP-200 Pelletpresse von Cissonius GmbH [50]

2.2 Bettmaterialvorbereitung

In Kapitel 1.6 wurden bereits wesentliche Bettmaterialien für die Anwendung in der Wirbelschicht näher behandelt. Die in dieser Arbeit verwendeten Bettmaterialien sind zwei verschie-

dene Arten von Kalziumoxid sowie Kalium-Feldspat. Das Bettmaterial Kalium-Feldspat kam sowohl bei der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab als auch bei der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung zur Anwendung. Alle anderen Bettmaterialien wurden nur in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung verwendet.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse nach DIN 51001 sind Tabelle 11 zu entnehmen. Anzumerken ist, dass diese Werte Richtwerte mit vorkommens- und produktionsbedingter Toleranz sind.

Tabelle 11: Chemische Analyse der verwendeten Bettmaterialien

	Einheit	CaO (KSW)	CaO (KS01)	Kalium-Feldspat
CaO	Gew.-%	54,3	51,7	0,03
MgO	Gew.-%	0,7	3,6	0,01
SiO ₂	Gew.-%	0,5	0,1	65,70
Al ₂ O ₃	Gew.-%	0,3	0,1	17,90
Fe ₂ O ₃	Gew.-%	0,2	0,1	0,04
TiO ₂	Gew.-%	-	-	0,03
Na ₂ O	Gew.-%	-	-	0,84
K ₂ O	Gew.-%	-	-	14,74
P ₂ O ₅	Gew.-%	-	-	0,09
BaO	Gew.-%	-	-	0,33
OI	Gew.-%	44,0	44,4	0,25

Die Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab ist für Bettmaterialien mit einer Partikelgröße von 350 μm - 450 μm ausgelegt [48]. Die Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sieht eine Partikelgröße des Bettmaterials von 200 μm - 800 μm vor [32].

Zum optimalen Einsatz in der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab wird daher ein geeigneter Trennschnitt im Intervall von 315 μm - 400 μm gewählt [46]. Dafür wird ein entsprechender Siebturm auf der Vibrationsmaschine von Retsch GmbH gespannt und die gewünschte Fraktion extrahiert. Für einen genaueren Trennschnitt wird dieser Vorgang einmal wiederholt und anschließend für die Lagerung in Plastikgefäße umgefüllt. Die Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung erlaubt zwar eine höhere Flexibilität bezüglich der Partikelgrößen des Bettmaterials, für die Versuche mit Kalium-Feldspat wird allerdings nur die Fraktion unter 400 μm eingesetzt.

2.3 Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab

Ein Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab zur kontinuierlichen Verbrennung von Biomassepellets wurde an der Technischen Universität Wien geplant und gebaut sowie erste Versuche durchgeführt [48]. Anzumerken ist, dass der Temperatursensor T8, wie im Funktionsschema der Anlage in Abbildung 22 dargestellt, nicht benutzt wurde. Außerdem wurde der Temperatursensor T7 mit einem Drucksensor im Wirbelschichtreaktor ausgetauscht und statt dem Temperatursensor T4 eine Abgassonde inklusive Filter zur Messung von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan, Wasserstoff und Sauerstoff angeschlossen.

Bei Verwendung der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab muss während der gesamten Versuchsdurchführung aufgrund der Abhitze der Transformatoren für eine ausreichende Belüftung des Schaltschranks gesorgt werden. Außerdem sind die Maximaltemperaturen folgender Bauteile zu beachten [48], wodurch gegebenenfalls die Brennstoffzufuhr gestoppt werden muss und die Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab abkühlen kann:

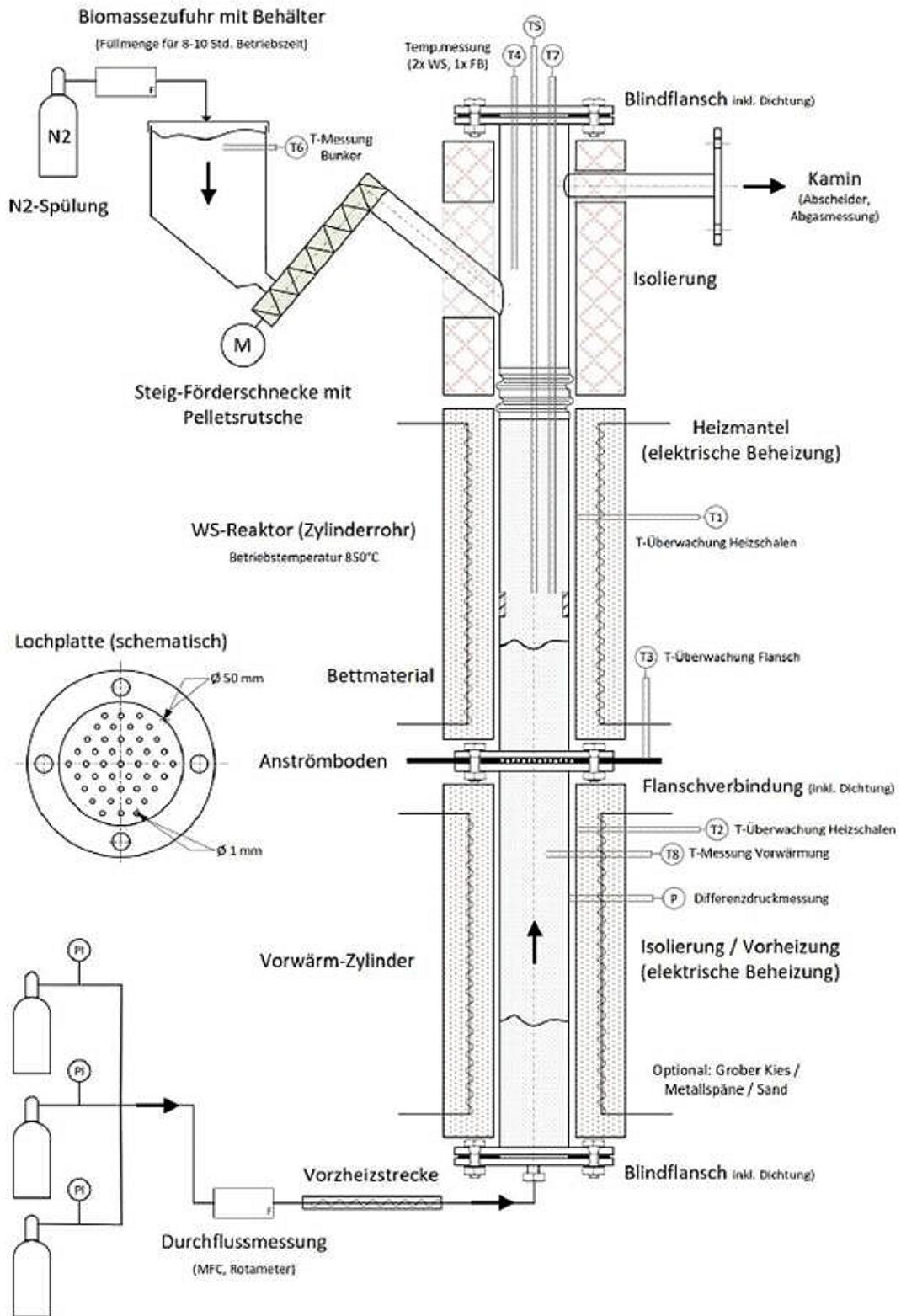


Abbildung 22: Funktionsschema des Wirbelschichtreaktors im Labormaßstab [48]

- Temperatursensor T1 und T2 der Heizmäntel: < 1150 °C
- Temperatursensor T3 der Flanschdichtung: < 900 °C
- Messstellenverschraubungen aller Temperatur- und Drucksensoren: < 650 °C
- Gehäusetemperatur des Antriebsmotors vom Schneckenförderer: < 70 °C

Bevor allerdings mit der Versuchsdurchführung gestartet werden kann, müssen einige charakteristische Parameter definiert werden. Der notwendige Volumenstrom für die Fluidisierung ergibt sich aufgrund des minimal erforderlichen Sauerstoffbedarfs für eine vollständige Verbrennung des verwendeten Brennstoffes sowie der Lockerungs- bzw. Schwebegeschwindigkeit des jeweiligen Bettmaterials. Dadurch ergab sich für die Fluidisierung ein möglicher Volumenstrom von 36 Nl/min - 50 Nl/min [46]. Die eingesetzte Brennstoffmenge ist abhängig von der einzustellenden Fördermenge, der Verbrennungsdauer sowie dem Ziel eine ausreichende Aschemenge sicherzustellen und wurde mit 1,5 kg Brennstoffrockensubstanz festgelegt [46]. Die Regelung des Schneckenförderers und die damit einstellbare Fördermenge der Biomasse erfolgt über einen Frequenzumrichter, der für jeden Brennstoff neu kalibriert werden muss. Für die zuvor festgelegte Brennstoffmenge ergab sich mit einer Einstellung von 0,5 Hz eine Versuchszeit von 212 Minuten und entspricht 463 g Brennstoff pro Stunde.

Zur Inbetriebnahme der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab wird der Kamin-Abzug eingeschaltet und ein mobiles Gasmessgerät neben der Apparatur positioniert. Der Druckluftminderer wird auf einen Betriebsdruck von 5 bar/ü und die Fluidisierung mit dem gewünschten Volumenstrom am Rotameter von 36 Nl/min - 40 Nl/min eingestellt. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Fluidisierung und das Tragen des Bettmaterials zu gewährleisten, wird diese durch den Anströmboden mit 31 Löchern und einem Durchmesser von 1 mm zugeführt. Zum Einfüllen des Bettmaterials wird der Temperaturfühler kurzzeitig ausgebaut und mit Hilfe eines Pulvertrichters 50 g Kalium-Feldspat in den Wirbelschichtreaktor, ein Edelstahlrohr mit 53,1 mm Durchmesser und 335 mm Höhe, eingefüllt. Anschließend wird der Brennstoffbunker mit 6 mm Rindenpellets im Überschuss befüllt, um eine Prozessdauer von mehreren Stunden zu ermöglichen. Danach wird zur Vermeidung eines eventuellen Rückbrandes über die Zufuhrstrecke in den Brennstoffbunker die Stickstoffspülung im Brennstoffbunker aktiviert.

Für die Aufheizung des Wirbelschichtreaktors werden die Haupt-Stromversorgung und Vorwärmheizmanschette mit der gewünschten Temperatur von 150 °C eingeschaltet. Die PID-Regler der Heizmäntel werden mit einem maximalen Temperaturunterschied von 100 °C sukzessive erhöht bis eine gewünschte Temperatur des Wirbelschichtreaktors von 650 °C erreicht wird. Sobald beide Filter der Abgassonde grün leuchten, wird über den Bypass der Gaspumpe ein Teilstrom entnommen, um den Verbrennungsvorgang zu kontrollieren und auf stabile Bedingungen während der Versuchsdurchführung zu achten.

Mit dem Erreichen einer Temperatur von 650 °C im Wirbelschichtreaktor wird der Schneckenförderer für die Biomassezufuhr gestartet, in dem über den Frequenzumrichter 0,5 Hz eingestellt werden und die Vorwärmheizmanschette deaktiviert. Wie in Kapitel 1.3.1 bereits erläutert wird der Biomassebrennstoff anfangs aufgeheizt. Um dadurch ein mögliches Sinken der Temperatur im Wirbelschichtreaktor zu vermeiden, müssen die Heizmäntel bis zum Beginn der Verbrennung aktiviert bleiben. Dies ist am sinkenden Sauerstoffgehalt und gleichzeitig steigendem Kohlenstoffmonoxidgehalt, die sich allerdings schnell wieder einpendeln, ersichtlich. Die vollständige Verbrennung selbst erfolgt bei einer Temperatur von 700 °C - 900 °C im Wirbelschichtreaktor und soll durch möglichst geringe Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gekennzeichnet sein.

Mit dem Ende der Versuchsdurchführung werden der Frequenzumrichter des Schneckenförderers sowie die Haupt-Stromversorgung ausgeschaltet. Die Stickstoffspülung und Fluidisierung werden für mindestens drei bis vier Stunden aufrecht gehalten, um lokale Überhitzung der Heizschalen oder der Stahlkonstruktion zu verhindern und eine optimale Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Nach Erreichen einer Temperatur von 200 °C im Wirbelschichtreaktor kann die Fluidisierung abgeschaltet werden.

2.4 Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Eine Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung wurde an der Technischen Universität Wien geplant und gebaut [34]. Das Funktionsschema der Anlage ist in Abbildung 23 dargestellt.

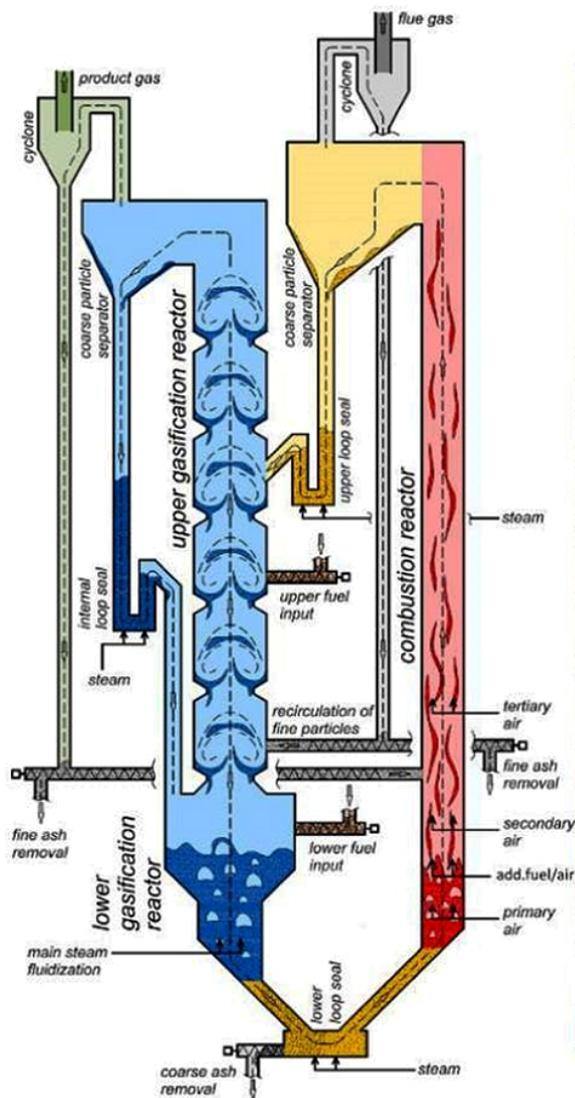


Abbildung 23: Funktionsschema der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung [34]

Ein Kontrollraum, über den die Zufuhr von Dampf, Verbrennungsluft, Stickstoff sowie Erdgas für die Nachbrennkammer eingestellt wird, gewährleistet eine sichere Umgebung während der Versuchsdurchführung. Über ein Prozessleitsystem werden die Brennstoff- bzw. Biomassezufuhr gesteuert. Außerdem gibt das System Auskunft über die jeweiligen Temperaturen und Drücke sowie einen Überblick über die Kühlzyklen während der gesamten Versuchsdurchführung. Der genaue Massenfluss der Biomasse, des Produkt- und Abgasstroms sowie die Produkt- und Rauchgaszusammensetzung werden ebenfalls aufgezeichnet. [32]

Anzumerken ist, dass die Versuchsdurchführung selbst nicht Gegenstand dieser Arbeit war. Nachfolgend wird daher lediglich nur ein kurzer Überblick der Versuchsdurchführung gegeben, welche in vier Abschnitte unterteilt werden kann [32]:

- Die erste Aufheizphase beider Reaktoren auf eine Temperatur von 450 °C erfolgt mit elektrischen Heizelementen und dauert bis zu fünf Stunden. Die zugeführten Luftströme werden außerdem elektrisch auf eine Temperatur von 620 °C erhitzt.

- Die zweite Aufheizphase auf eine Temperatur von über 850 °C erfolgt in Kombination mit Weichholzpellets zusammen mit Heizöl und dauert bis zu drei Stunden. Die Temperatur von über 850 °C ist von wesentlicher Bedeutung, da ansonsten bei Umschaltung der Fluidisierung mit Dampf die Temperaturen in beiden Reaktoren sinken.
- Der eigentliche Vergasungsprozess erfolgt mit Dampf als Fluidisierungsmittel. In dieser Phase stellt sich eine annähernd konstante Temperatur von 850 °C - 950 °C ein.
- Die Abkühlungsphase beginnt mit dem Abschalten des Schneckenförderers für die Biomassezufuhr und der Heizölaufuhr. Obwohl die Fluidisierung mit Dampf für das Abkühlen effektiver wäre als Luft, wird aus Sicherheitsgründen auf Luft umgeschaltet, um noch verbleibenden Kohlenstoff zu verbrennen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Analyse der Bettmaterialproben nach den Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungsversuchen. Aus diesem Grund beschränken sich die im Folgenden und in Kapitel 3 angegebenen Betriebsparameter auf eine schematische Darstellung der jeweiligen Versuchsdurchführung sowie die Zusammensetzung und Menge der Bettmaterialien und Brennstoffe. Ein Überblick der wichtigsten Betriebsparameter ist Tabelle 12 zu entnehmen. Anzumerken ist, dass der dreistündige Aufheizvorgang mit Weichholzpellets in dieser Tabelle nicht angeführt ist. Mit Ausnahme des fünften Versuches wurde dieser allerdings bei jedem der Prozesse durchgeführt. Außerdem wurden in Versuch 3 die Brennstoffe Rindenmulch und Rinde nacheinander und nicht als Mischung zugeführt.

Tabelle 12: Betriebsparameter der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungsprozesse

Parameter		1	2	3	4	5
Laufzeit	min	165	275	240 120	175	115
<i>Bettmaterial</i>						
Art	-	Kalium-Feldspat	CaO (KSW)	CaO (KSW)	CaO (KS01) Kalium-Feldspat	CaO (KS01) Kalium-Feldspat Bettmaterial aus 4
Menge	kg	70,0	80,0	70,0	9,0 71,2	1,0 4,0 75,2
<i>Biomasse</i>						
Art	-	RHS	R	RM R	RH	HM
Menge	kg/h	24,8	22,2	25,3 23,0	25,9	31,0

2.4.1 Versuch 1: RHS mit Kalium-Feldspat

Als Bettmaterial wurden 70,0 kg Kalium-Feldspat eingesetzt. Nach der ersten elektrischen sowie einer dreistündigen Aufheizphase mit Weichholzpellets und Heizöl erfolgte der eigentliche Vergasungsprozess mit einer Mischung von Rinde, Hühnermist und Stroh als Brennstoff. Nach der geplanten Prozesszeit wurde die Abkühlungsphase gestartet.

2.4.2 Versuch 2: R mit Kalziumoxid

Als Bettmaterial wurden 80,0 kg Kalziumoxid (KSW) eingesetzt. Der Einsatz des Kalziumoxids in Form von Calcit wurde bereits in Kapitel 1.6.3 erwähnt. Nach der ersten elektrischen sowie einer dreistündigen Aufheizphase mit Weichholzpellets und Heizöl erfolgte der eigentliche Vergasungsprozess mit Rinde als Brennstoff. Nach der geplanten Prozesszeit wurde die Abkühlungsphase gestartet.

2.4.3 Versuch 3: RM / R mit Kalziumoxid

Als Bettmaterial wurden 70,0 kg Kalziumoxid (KSW) eingesetzt. Der Einsatz des Kalziumoxids in Form von Calcit wurde bereits in Kapitel 1.6.3 erwähnt. Nach der ersten elektrischen sowie einer dreistündigen Aufheizphase mit Weichholzpellets und Heizöl erfolgte der erste Vergasungsprozess mit Rindenmulch als Brennstoff. Der zweite Vergasungsprozess mit Rinde als Brennstoff erfolgte unmittelbar danach. Nach der geplanten Prozesszeit wurde die Abkühlungsphase gestartet.

2.4.4 Versuch 4: RH mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat

Als Bettmaterial wurden 9,0 kg Kalziumoxid (KS01) und 71,2 kg Kalium-Feldspat eingesetzt. Der Einsatz des Kalziumoxids in Form von Calcit wurde bereits in Kapitel 1.6.3 erwähnt. Nach der ersten elektrischen sowie einer dreistündigen Aufheizphase mit Weichholzpellets und Heizöl erfolgte der eigentliche Vergasungsprozess mit einer Mischung von Rinde und Hühnermist als Brennstoff. Anstatt der anschließenden Abkühlungsphase wurden 5,0 kg Probe entnommen und die Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für den darauffolgenden Versuch 5 bereitgestellt.

2.4.5 Versuch 5: RH / HM mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat

Die elektrische sowie dreistündige Aufheizphase mit Weichholzpellets und Heizöl war für diesen Versuch nicht notwendig, da dieser Versuch eine Stunde nach Versuch 4 gestartet wurde. Als Bettmaterial wurden zu den 75,2 kg aus Versuch 4 zusätzlich 1,0 kg Kalziumoxid (KS01) und 4,0 kg Kalium-Feldspat eingesetzt. Der Einsatz des Kalziumoxids in Form von Calcit wurde bereits in Kapitel 1.6.3 erwähnt. Nach der geplanten Prozesszeit wurde die Abkühlungsphase gestartet.

2.5 Probenentnahme und -vorbereitung

Nach den Versuchsdurchführungen und der ausreichenden Abkühlung der Anlagen werden die Bettmaterialien für die weitere Analyse entnommen und zur Lagerung in Plastikgefäße umgefüllt. Im Falle der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab erfolgt die Entnahme, wie in Abbildung 22 ersichtlich, beim Anströmboden über eine Flansch-Klemmfunktion mit entsprechenden Flanschdichtungen. Bei der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung wird ein Auslassen des Bettmaterials, wie in Abbildung 23 ersichtlich, an der unteren Verbindung der beiden Wirbelschichtreaktoren ermöglicht.

Um ausreichende Querschnitte der Bettmaterialpartikel für die REM- und EDRS-Analysen zu erhalten müssen die Proben des Bettmaterials zuerst eingebettet und anschließend geschliffen werden.

Bei der Wahl des Einbettmittels muss berücksichtigt werden, dass keine Reaktionen mit dem Bettmaterial selbst stattfinden sollten und dass eine ausreichende Härte für das anschließende Schleifen sowie ein guter Kontrast für die anschließende Analyse erreicht werden. Aus diesem Grund wird als Einbettmittel ViaFix, ein Zwei-Komponenten-Acrylharz mit niedriger Viskosität, gewählt. Es besteht aus einem Pulver und einer Flüssigkeit, die in einem Gewichtsverhältnis von 11 : 9 miteinander vermengt werden. Anzumerken ist, dass das Pulver nicht auf einmal, sondern unter gleichzeitigem Rühren in die Flüssigkeit beigemengt wird bis eine homogene Mischung ohne Blasen entsteht. Da die Polymerisation des Einbettmittels sofort nach dem Mischen der Komponenten beginnt und die Viskosität steigt muss das Einbettmittel schnellstmöglich vergossen werden. Dafür wird zuerst eine geringe Menge in die Einbettform aus Silikonkautschuk gegossen. Anschließend wird das Bettmaterial beigemengt, verrührt und danach das restliche Einbettmittel eingefüllt. Die empfohlene Aushärtezeit von ViaFix beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 20 Minuten. Um Komplikationen beim anschließenden Schleifen zu vermeiden, wurde allerdings eine Aushärtezeit von zwei Stunden gewählt.

Das Schleifen der eingebetteten Bettmaterialien erfolgt mit der Schleifmaschine MetPrep4 von Allied High Tech Products und SiC-Nassschleifpapieren unterschiedlicher Körnung. Es wird mit der größten Körnung begonnen. Anzumerken ist, dass aufgrund des Kalziumoxids in den Proben der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung nur ein trockenes Schleifverfahren möglich war, da sich Kalziumoxid mit Wasser in einer stark exothermen Reaktion zu Kalziumhydroxid umsetzen würde. Dadurch wird nur das eingebettete Bettmaterial aus der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab nass geschliffen und anschließend mit Diamantschleiffolien unterschiedlicher Körnung poliert. Mithilfe eines Lichtmikroskops wird überprüft, ob ausreichende Querschnitte der Bettmaterialpartikel ersichtlich sind.

Für die REM- und EDRS-Analysen müssen die präparierten Proben der Bettmaterialien besputtert werden, um die elektrisch nicht leitenden Oberflächen elektrisch leitfähig zu machen. Eine Aufladung der Proben durch angesammelte Elektronen aus dem Elektronenstrahl des Mikroskops wird dadurch verhindert. Im Sputter Coater Quorum Q150T S von Quorum Technologies wird dazu eine 4 nm dünne Schicht aus Gold und Palladium aufgetragen.

2.6 REM- und EDRS-Analysen

Die Proben der Bettmaterialien wurden mit einem Quanta FEG 250 von FEI Company an der Technischen Universität Wien zuerst mittels REM und EDRS analysiert. Dabei wird ein sehr fein gebündelter Strahl rasterförmig über die Proben geführt und erzeugt Sekundär- und Rückstreuungselektronen sowie Röntgenstrahlungen, die von einem Detektor erfasst werden [51]. Die daraus resultierenden Ergebnisse dienen als Grundlage um Mechanismen bezüglich Schichtbildung und Agglomeration festzustellen.

2.6.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur Abbildung der Oberflächenstruktur wird die REM-Analyse mittels der zuvor erwähnten Sekundärelektronen verwendet [51]. Für ein optimales Resultat der gewünschten Abbildungen werden die Grundeinstellungen aus Tabelle 13 angewendet und anschließend die Schärfe, der Astigmatismus sowie Kontrast und Helligkeit des Detektors angepasst.

Tabelle 13: Grundeinstellungen für die REM- und EDRS-Analysen

Grundeinstellungen	Einheit	REM-Analyse	EDRS-Analyse
Blende	-	3	3
Vergrößerung	x	300 - 400	300 - 400
Beschleunigungsspannung	kV	10	20
Elektronenstrahldurchmesser	-	3,5	3,5 / 5
Fotogröße	px	1536 × 1024	256 × 200
Arbeitsabstand	mm	10 - 11	10

2.6.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDRS)

Zur Charakterisierung der Elementarzusammensetzung wird die EDRS-Analyse mittels der zuvor erwähnten Röntgenstrahlungen verwendet [51]. Für ein optimales Resultat der Bereichsanalysen, Linienprofile und Mappings muss darauf geachtet werden, dass die Zählimpulse pro Sekunde über 10.000 und die Totzeit unter 30 - 40 % liegen. Außerdem werden die Grundeinstellungen aus Tabelle 13 angewendet.

Bereichsanalyse. Von den jeweiligen REM-Abbildungen werden zuerst Bereichsanalysen der einzelnen Partikel mit einem Elektronenstrahldurchmesser von 3,5 durchgeführt. Als Ergebnis werden die vorhandenen Elemente pro Bereichsanalyse in Gewichts- und Atomprozent quantitativ ausgegeben. Dadurch kann die Elementarzusammensetzung der dargestellten Partikel festgestellt werden. Außerdem müssen für die nachfolgenden Linienprofile und Mappings die einzelnen Elemente vor der Analyse bekannt sein und eingegeben werden.

Linienprofil. Zur genaueren Analyse der Partikelschichten und Agglomerationsbereiche werden Linienprofile mit einem Elektronenstrahldurchmesser von 3,5 und einer Linienpunktauflösung von 0,1 μm durchgeführt. Als Ergebnis werden die eingegebenen Elemente pro Linienpunkt qualitativ in Form von Zählimpulsen ausgegeben.

Mapping. Von den jeweiligen REM-Abbildungen werden als letzter Analyseschritt Mappings mit einem Elektronenstrahldurchmesser von 5 durchgeführt. Nach der Erstellung eines Mappings ist der ausgewählte Bereich durch den Detektor zerstört und weitere Analysen daher nicht mehr möglich. Als Ergebnis werden Abbildungen mit der genauen Position der eingegebenen Elemente ausgegeben und die dazugehörigen Gewichts- und Atomprozent der jeweiligen Elemente quantitativ ausgegeben. Von der Software werden dafür alle Pixel mit ähnlichen Atomprozent einer gemeinsamen Phase zugeordnet und eine durchschnittliche Zusammensetzung berechnet [52]. Dies führt dazu, dass möglicherweise unterschiedliche, aber sehr ähnliche Pixel der gleichen Phase zugeordnet werden und muss bei der Analyse der Ergebnisse beachtet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Analyseergebnisse der jeweiligen Bettmaterialpartikel des Versuches in der Wirbelschichtfeuerung und der fünf Versuche in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung bezüglich Agglomeration und Schichtbildung zusammengefasst sowie näher erläutert.

3.1 Wirbelschichtfeuerung: R mit Kalium-Feldspat

Die Temperatur und Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor über die Versuchszeit vom Versuch in der Wirbelschichtfeuerung mit Rinde als Brennstoff und Kalium-Feldspat als Bettmaterial ist in Abbildung 24 dargestellt. Nach ungefähr 50 Minuten zeigt der Sprung in der Druckdifferenz den Start der Biomassezufuhr. Nach weiteren 20 Minuten ist auch ein Sprung der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes im Abgas ersichtlich, die den Start der Verbrennung signalisieren. Der generelle Anstieg der Druckdifferenz über die gesamte Versuchszeit lässt sich auf die immer größer werdende Aschemenge im Wirbelschichtreaktor zurückführen. Durch die Einhaltung der Maximaltemperaturen aus Kapitel 2.3 musste die Biomassezufuhr kurzzeitig nach ungefähr 180, 220 und 260 Minuten für einige Minuten gestoppt werden. Dies führt zu den drei Sprüngen der Temperatur und Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor. Obwohl die Wirbelschichtfeuerung nach ungefähr 300 Minuten nicht gestoppt wurde, sinkt die Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor und deutet auf Defluidisierungsprozesse aufgrund Agglomeration hin.

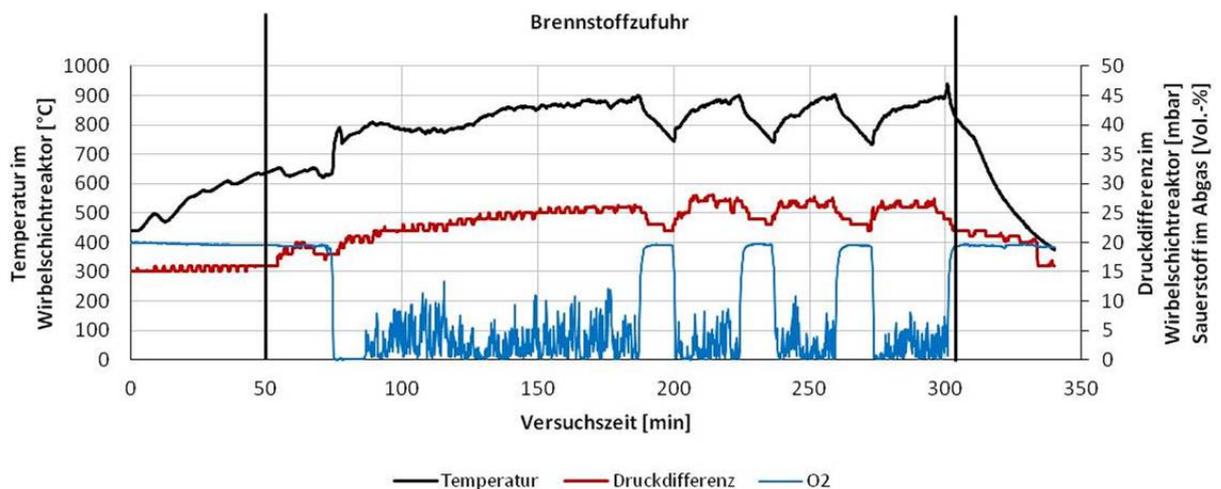


Abbildung 24: Temperatur und Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor über die Versuchszeit vom Versuch in der Wirbelschichtfeuerung

Die wichtigsten Betriebsparameter sind Tabelle 14 zu entnehmen. Anzumerken ist, dass reiner Kalium-Feldspat als Bettmaterial nur in diesem Versuch und Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung aus Kapitel 3.2.1 eingesetzt wurde.

Die jeweiligen Molanteile der aschebildenden Elemente der zugeführten Aschefraktion von Rinde sind in Abbildung 25 dargestellt. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen zeigt die Brennstoffasche von Rinde, die auch in Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung aus Kapitel 3.2.2 eingesetzt wurde, den höchsten Molanteil an Magnesium sowie den geringsten Molanteil an Phosphor.

Zur Untersuchung von Schichtbildung auf Kalium-Feldspatpartikeln wurden drei unterschiedliche REM- und EDRS-Analysen durchgeführt. Da in der für diesen Versuch präparierten Probe viele Agglomerate beobachtet wurden, wird die in Abbildung 26 dargestellte und für diese Analysen charakteristische REM-Abbildung im Folgenden näher erläutert. Die REM-Abbildung zeigt offensichtlich eine Agglomeration zwischen zwei verschiedenen Partikeltypen. Der hohe Siliziumgehalt

und die glattere Oberfläche mit Rissen des rechten Partikels deuten auf einen Quarzpartikel, also eine Verunreinigung von Kalium-Feldspat oder dem Brennstoff, hin. Der etwas niedrigere Siliziumgehalt sowie vorhandenes Kalium, Aluminium und Natrium im linken Partikel zeigen, dass es sich um einen Kalium-Feldspatpartikel (heller, porösere Oberfläche) handelt.

Tabelle 14: Betriebsparameter für den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung

Parameter	Einheit	
Laufzeit	min	212
Verbrennungstemperatur	°C	700 - 900
theoretischer Aschegehalt	%	244
<i>Bettmaterial</i>		
Art	-	Kalium-Feldspat
Menge	kg	0,05
<i>Biomasse</i>		
Art	-	R
Menge	kg/h	0,463

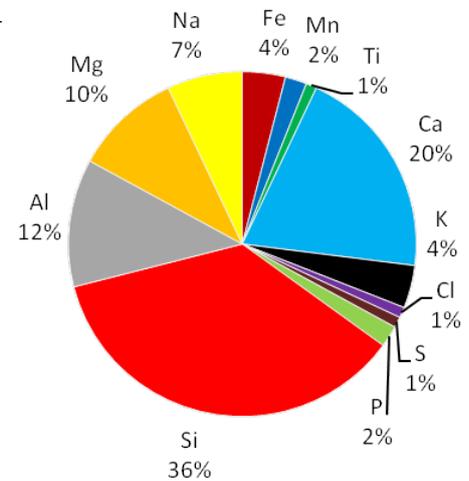


Abbildung 25: Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung

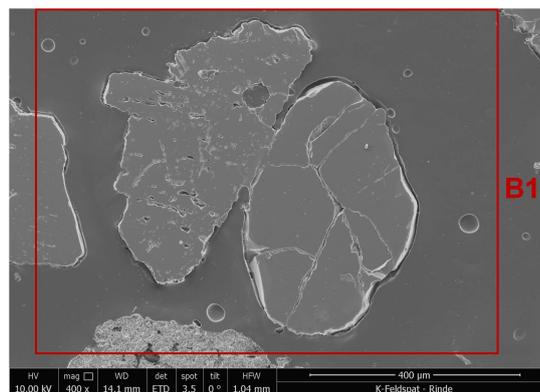


Abbildung 26: REM-Abbildung mit dem analysierten Flächenbereich vom Versuch in der Wirbelschichtfeuerung

Das Mapping von Bereich 1 aus Abbildung 26 liefert folgende Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium und Eisen, die in Abbildung 27 dargestellt sind. Es ist ersichtlich, dass die Schichten auf beiden Partikeltypen nicht durchgängig und wesentlich schwächer auf dem Kalium-Feldspatpartikel sind. Generell werden in den Schichten und im Agglomerationsbereich Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium und Eisen qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche von Rinde aus Abbildung 25. Vor allem Kalzium mit einem Molanteil von 20 % der zugeführten Aschefraktion wird in den Schichten und im Agglomerationsbereich beobachtet.

Die Schicht des Quarzpartikels kann allerdings in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis besteht die innere Schicht des Quarzpartikels aus 62 % Silizium, 19 % Kalzium, 12 % Kalium sowie 7 % an Spurenelementen und entspricht gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung des Agglomerationsbereichs. Die äußere Schicht des Quarzpartikels weist hingegen 44 % Silizium, 25 % Kalzium, 13 % Kalium, 11 % Aluminium sowie 7 % an Spurenelementen auf und entspricht gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung

zung von den Schichten der Kalium-Feldspatpartikel. Die Berücksichtigung der binären Zuordnung jedes einzelnen Pixels in Phasen mit ähnlicher Intensität wurde bereits in Kapitel 2.6.2 erwähnt.

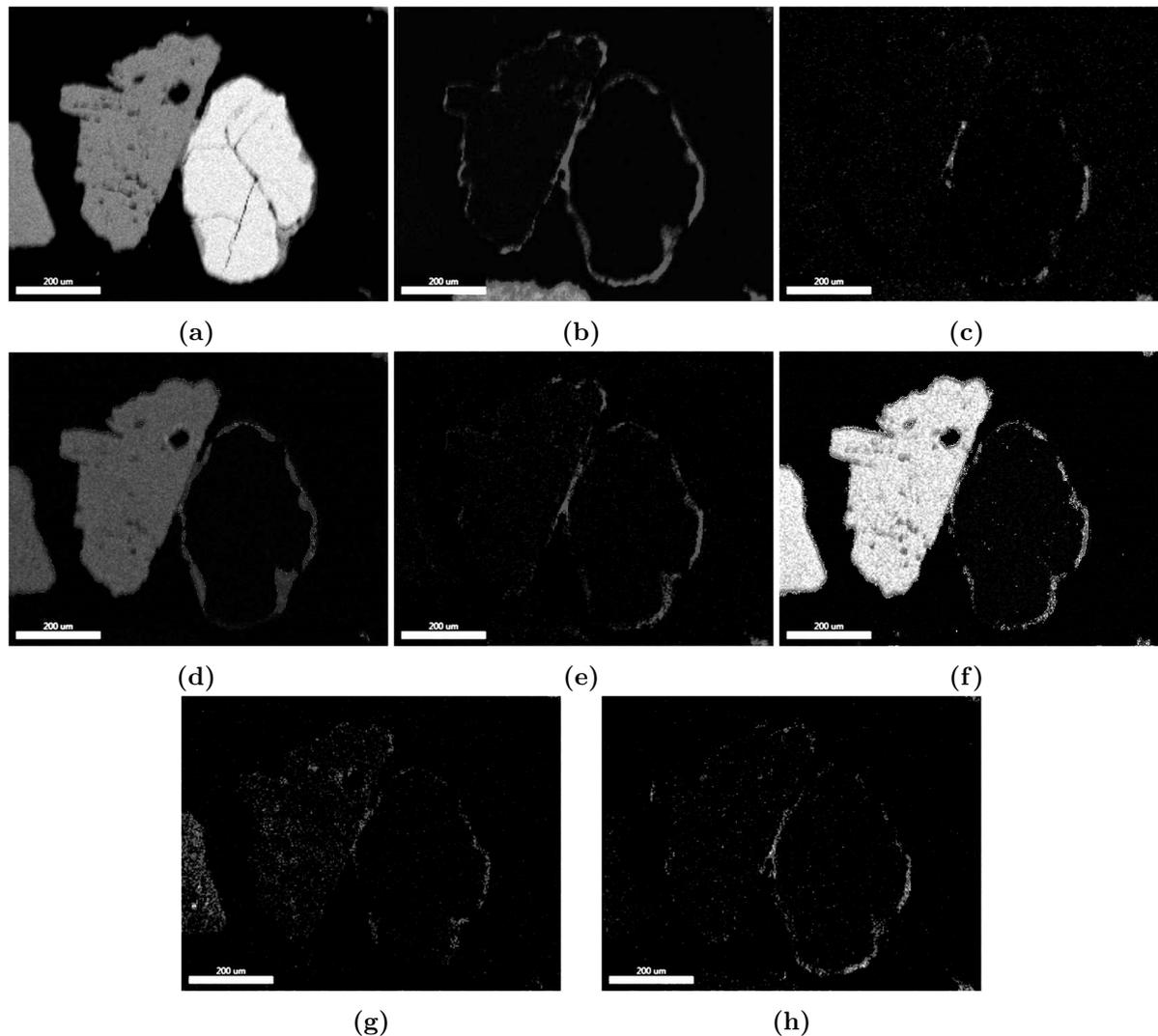


Abbildung 27: EDRS-Abbildungen von Silizium (a), Kalzium (b), Phosphor (c), Kalium (d), Magnesium (e), Aluminium (f), Natrium (g) und Eisen (h) für den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung

3.1.1 Beurteilung der praktischen Anwendung

Zur Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab wurde dieser Versuch mit Rinde als Brennstoff und Kalium-Feldspat als Bettmaterial durchgeführt. Die Versuchsdurchführung selbst und die durchgeführten REM- und EDRS-Analysen zeigen, dass die Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab eine gute Möglichkeit zur Bestimmung von Schichtbildungs- und Agglomerationsmechanismen darstellt.

Das Hauptproblem der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab war die Biomassezufuhr über den Schneckenförderer mit Antriebsmotor. Die Regelung und einstellbare Fördermenge des Schneckenförderers erfolgt über einen Frequenzumrichter. Aufgrund der zu großen Fördermenge des Schneckenförderers musste der Frequenzumrichter niederfrequent eingestellt werden. Dies führte zur Überhitzung und dem vollständigen Versagen des Antriebsmotors. Weitere Versuche in der Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab wurden dadurch verhindert.

In zuvor durchgeführten Testversuchen wurden große Mengen an ausgetragener Brennstoffasche festgestellt. Aus diesem Grund ergab sich in dem durchgeführten Versuch mit Rinde als Brennstoff und Kalium-Feldspat als Bettmaterial der hohe theoretische Aschegehalt von 244 %. Dadurch wurde sichergestellt, dass für die REM- und EDRS-Analysen ausreichend Brennstoffasche mit dem Bettmaterial interagieren konnte. Allerdings sollte aufgrund der ausgetragenen Brennstoffasche, die unter anderem auf die zu große Fördermenge des Schneckenförderers zurückzuführen ist, eine Abgasreinigung zur Partikelabtrennung vorgesehen werden.

Die zu große Fördermenge des Schneckenförderers hatte außerdem, wie in Abbildung 24 ersichtlich, Einfluss auf den für eine vollständige Verbrennung zu geringen Sauerstoffüberschuss von ungefähr 3,5 Vol.-% im Abgas und die nicht konstante Verbrennungstemperatur von 700 °C - 900 °C im Wirbelschichtreaktor. Außerdem musste durch die Einhaltung der Maximaltemperaturen, vor allem der Maximaltemperatur der Flanschdichtung von < 900 °C, die Biomassezufuhr immer wieder gestoppt werden.

3.2 Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

3.2.1 Versuch 1: RHS mit Kalium-Feldspat

Die schematische Versuchsdurchführung von Versuch 1 ist in Abbildung 28 dargestellt. Die wichtigsten Betriebsparameter mit einer Mischung von Rinde, Hühnermist und Stroh als Brennstoff und Kalium-Feldspat als Bettmaterial in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sind Tabelle 15 zu entnehmen. Wie bereits erwähnt, wurde reiner Kalium-Feldspat als Bettmaterial nur in diesem Versuch und dem Versuch in der Wirbelschichtverbrennung aus Kapitel 3.1 eingesetzt.

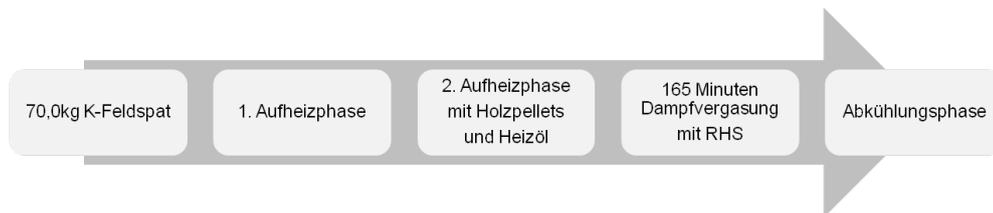


Abbildung 28: Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 1

Die jeweiligen Molanteile der aschebildenden Elemente der zugeführten Aschefraktion von Rinde, Hühnermist und Stroh sind in Abbildung 29 dargestellt. Im Vergleich mit dem Versuch in der Wirbelschichtfeuerung aus Kapitel 3.1 zeigt die Brennstoffasche höhere Molanteile von Kalzium, Kalium und Phosphor sowie geringere Molanteile von Silizium und Aluminium. Anzumerken ist, dass der dreistündige Aufheizvorgang mit Weichholzpellets bezüglich Agglomeration und Schichtbildung aufgrund des geringen Aschegehaltes von Weichholz mit 0,2 % vernachlässigt wird. Generell würde die Beachtung der Aschefraktion der Weichholzpellets zu einem höheren theoretischen Molanteil von Kalzium führen.

Zur Untersuchung von Schichtbildung auf Kalium-Feldspatpartikeln wurden drei unterschiedliche REM- und EDRS-Analysen durchgeführt. Eine für diese Analysen charakteristische REM-Abbildung mit offensichtlich zwei verschiedenen Partikeltypen ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Bereichsanalyse 1 deutet aufgrund des hohen Silizium- und Sauerstoffgehaltes auf einen Quarzpartikel (dunkler, glattere Oberfläche), also eine Verunreinigung von Kalium-Feldspat oder dem Brennstoff, hin. Die Bereichsanalysen 2 und 3 zeigen mit einem etwas geringeren Silizium- und Sauerstoffgehalt sowie vorhandenes Kalium, Aluminium und Natrium, dass es sich um Kalium-Feldspatpartikel (heller, porösere Oberfläche) handelt. Anzumerken ist, dass in allen drei Bereichsanalysen Kohlenstoffverunreinigungen festgestellt wurden. Diese sind, wie in Kapitel 2.5 bereits erwähnt, auf das kohlenstoffreiche Einbettmittel und das anschließend trockene Schleifverfahren zurückzuführen. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff, Sauerstoff und

Silizium sowie durch geringe Mengen an Kalium und Aluminium charakterisiert.

Tabelle 15: Betriebsparameter für Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Parameter	Einheit	
Laufzeit	min	165
Vergasungstemperatur	°C	780
theoretischer Aschegehalt	%	11
<i>Bettmaterial</i>		
Art	-	Kalium-Feldspat
Menge	kg	70,0
<i>Biomasse</i>		
Art	-	RHS
Menge	kg/h	24,8

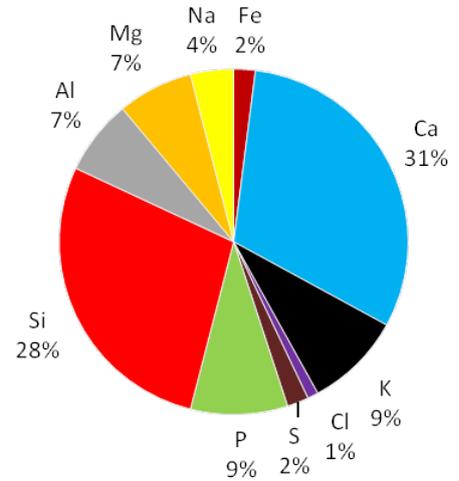


Abbildung 29: Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

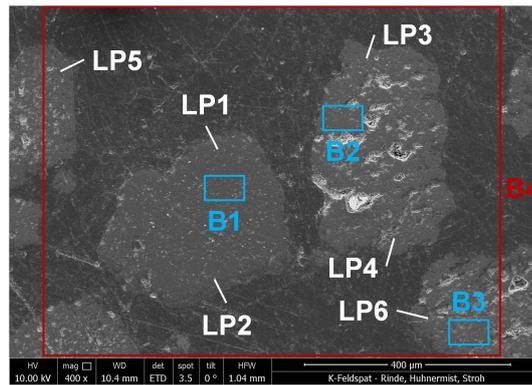


Abbildung 30: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Innerhalb der drei durchgeführten unterschiedlichen EDRS-Analysen wurden gesamt fünf Linienprofile der Quarzpartikel und zwölf Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel erstellt. Wie in Abbildung 30 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse zwei Linienprofile des Quarzpartikels und vier Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel durchgeführt.

Ein für diese Analyse typisches Linienprofil der Quarzpartikel ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Zählimpulse von Silizium liegen im Einbettmittel bei Null und beginnen am Rand des Partikels zu steigen. Während die Zählimpulse von Silizium steigen, sind ein Peak von Kalzium sowie leichte Erhöhungen von Kalium und Phosphor ersichtlich. Außerdem ist zu erkennen, dass, verglichen mit dem Maximum von Kalium, die Maxima von Kalzium und Phosphor weiter außen am Quarzpartikel liegen. Dies deutet auf eine innere und äußere Schicht hin. Vereinzelt Linienprofile zeigen außerdem minimale Erhöhungen von Magnesium, die aufgrund der geringen Zählimpulse pro Linienpunkt allerdings nicht dargestellt sind.

Ein für diese Analyse typisches Linienprofil der Kalium-Feldspatpartikel ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Zählimpulse von Silizium, Aluminium und Kalium beginnen am Rand des Partikels zu sinken und gehen gegen Null sobald das Einbettmittel erreicht wird. Während die Zählimpulse von Silizium, Aluminium und Kalium sinken, sind ein Peak von Kalzium sowie eine leichte Erhöhung von Phosphor ersichtlich. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Maxima von Kalzium und

Phosphor ungefähr an der gleichen Stelle in der Schicht befinden. Vereinzelt Linienprofile zeigen außerdem eine minimale Erhöhung von Magnesium, die aufgrund der geringen Zählimpulse pro Linienpunkt allerdings nicht dargestellt sind.

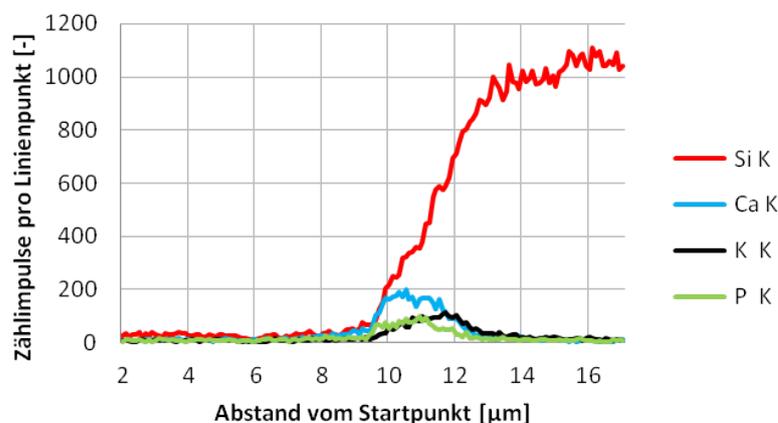


Abbildung 31: Linienprofil 1 des Quarzpartikels von Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

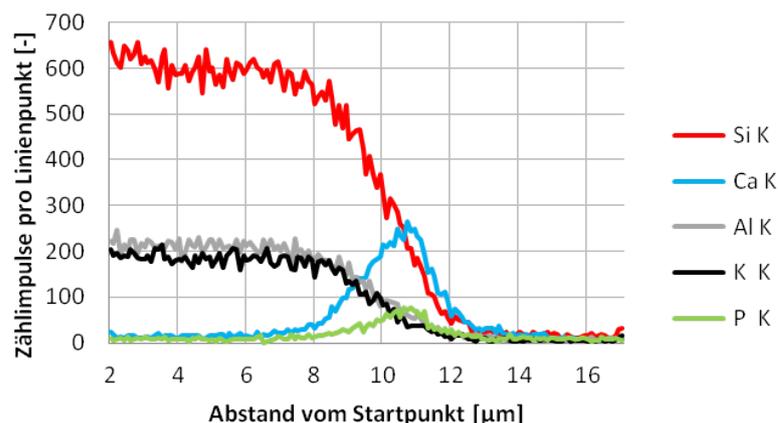


Abbildung 32: Linienprofil 4 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Zur genaueren Untersuchung der Schichtbildung auf Kalium-Feldspatpartikeln und dem Quarzpartikel wurde ein Mapping von Bereich 4 aus Abbildung 30 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium und Natrium sind in Abbildung 33 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Es ist ersichtlich, dass die Schichten beider Partikeltypen nicht durchgängig und wesentlich schwächer auf den Kalium-Feldspatpartikeln sind. Generell werden in den Schichten Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium und Natrium qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche der eingesetzten Mischung von Rinde, Hühnermist und Stroh aus Abbildung 29. Vor allem Kalzium mit einem Molanteil von 31 %, aber auch Phosphor mit einem Molanteil von 9 % der zugeführten Aschefraktion werden in den Schichten beobachtet.

Die Schicht des Quarzpartikels kann allerdings in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden und bestätigt das zuvor dargestellte Linienprofil aus Abbildung 31. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis besteht die innere Schicht des Quarzpartikels aus 50 % Silizium, 19 % Kalzium, 15 % Kalium, 11 % Aluminium sowie 5 % an Spurenelementen und entspricht gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung von den Schichten der Kalium-Feldspatpartikel. Die Be-

rücksichtigung der binären Zuordnung jedes einzelnen Pixels in Phasen mit ähnlicher Intensität wurde bereits in Kapitel 2.6.2 erwähnt. Die äußere Schicht des Quarzpartikels weist hingegen 63 % Kalzium, 18 % Silizium, 8 % Phosphor, 5 % Kalium sowie 6 % an Spurenelementen auf.

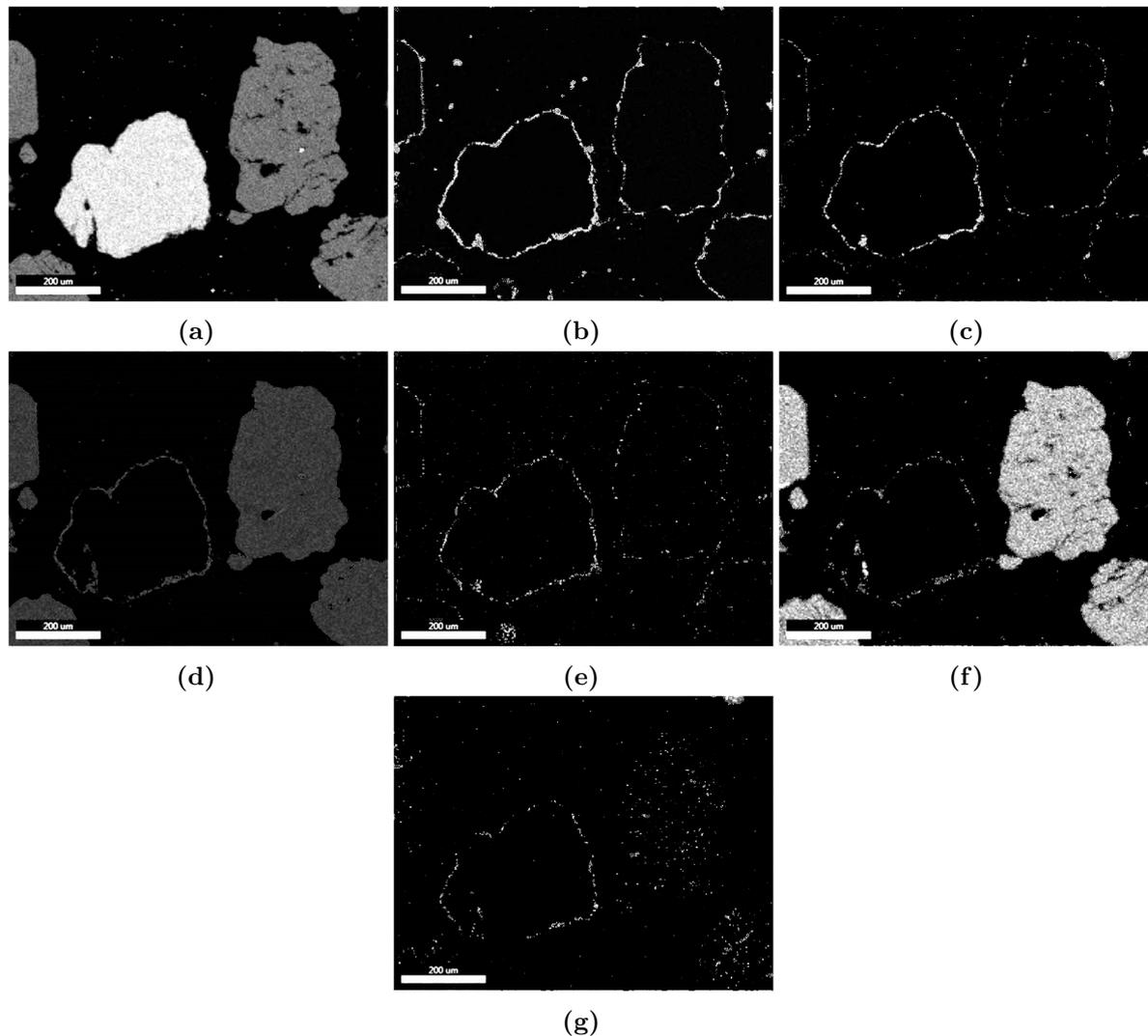


Abbildung 33: EDRS-Abbildungen von Silizium (a), Kalzium (b), Phosphor (c), Kalium (d), Magnesium (e), Aluminium (f) und Natrium (g) für Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Agglomeration

In der für diesen Versuch präparierten Probe wurde keine Agglomeration festgestellt.

3.2.2 Versuch 2: R mit Kalziumoxid

Die schematische Versuchsdurchführung von Versuch 2 ist in Abbildung 34 dargestellt. Die wichtigsten Betriebsparameter mit Rinde als Brennstoff und Kalziumoxid als Bettmaterial in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sind Tabelle 16 zu entnehmen. Anzumerken ist, dass reines Kalziumoxid als Bettmaterial durch den Einbau von zwei Schwerkraftabscheidern sowie nachfolgenden Zyklonen ermöglicht wurde. Außerdem wurde reines Kalziumoxid nur in diesem Versuch und Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung aus Kapitel 3.2.3 eingesetzt.

Die jeweiligen Molanteile der aschebildenden Elemente der zugeführten Aschefraktion von Rinde sind in Abbildung 35 dargestellt. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen zeigt die Brennstoffasche von Rinde, die auch, wie bereits erwähnt, in der Wirbelschichtfeuerung aus Kapitel

3.1 eingesetzt wurde, den höchsten Molanteil an Magnesium sowie den geringsten Molanteil an Phosphor. Die Nichtberücksichtigung des dreistündigen Aufheizvorgangs mit Weichholzpellets bezüglich Agglomeration und Schichtbildung wurde bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

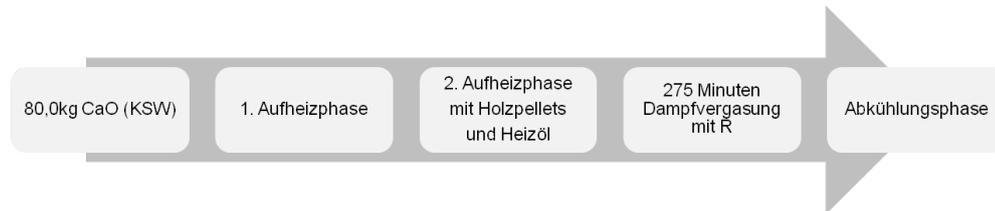


Abbildung 34: Schematische Durchföhrung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 2

Tabelle 16: Betriebsparameter für Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Parameter	Einheit	
Laufzeit	min	275
Vergasungstemperatur	°C	750
theoretischer Aschegehalt	%	9
<i>Bettmaterial</i>		
Art	-	CaO (KSW)
Menge	kg	80,0
<i>Biomasse</i>		
Art	-	R
Menge	kg/h	22,2

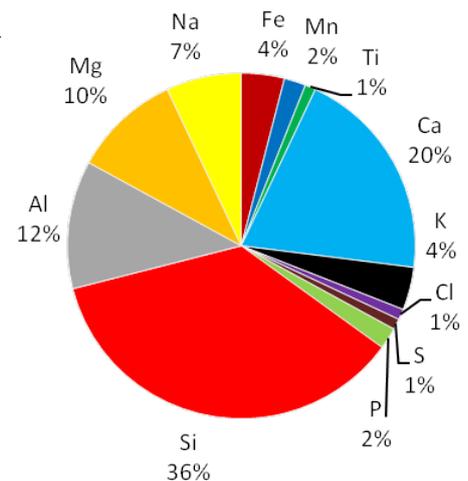


Abbildung 35: Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Zur Untersuchung von Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln wurden vier unterschiedliche REM- und EDRS-Analysen durchgeföhrt. Eine für diese Analysen charakteristische REM-Abbildung ist in Abbildung 36 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Die Bereichsanalysen 1 und 2 deuten aufgrund des hohen Kalzium- und Sauerstoffgehaltes sowie dem Verhältnis von Kalzium zu Sauerstoff mit 7 : 3 in Massenprozent auf Kalziumoxidpartikel hin, da die Massenanteile der Elemente in Kalziumoxid für Kalzium 71 % und für Sauerstoff 29 % betragen. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff, Kalzium und Sauerstoff charakterisiert und bestätigt somit, dass es sich um Kalziumoxidpartikel sowie Einbettmittel und Schleifmaterial handelt. Die vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

Innerhalb der vier durchgeföhrten unterschiedlichen EDRS-Analysen wurden gesamt 17 Linienprofile der Kalziumoxidpartikel erstellt. Wie in Abbildung 36 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse sechs Linienprofile durchgeföhrt.

Ein für diese Analyse typisches Linienprofil der Kalziumoxidpartikel ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Zählimpulse von Kalzium beginnen am Rand des Partikels zu sinken und gehen gegen Null sobald das Einbettmittel erreicht wird. Der kleine Peak von Kalzium im Einbettmittel ab einem Abstand von 16 μm vom Startpunkt lässt sich entweder durch ein unter dem Einbettmittel liegenden Kalziumoxidpartikel erklären oder ist auf Verschleifungen aufgrund des trockenen Schleifverfahrens zurückzuführen. Während die Zählimpulse von Kalzium sinken, ist ein Peak von Magnesium ersichtlich. Vereinzelt zeigen Linienprofile außerdem geringe Erhöhungen von Silizium und Aluminium, die aufgrund der geringen Zählimpulse pro Linienpunkt allerdings nicht

dargestellt sind.

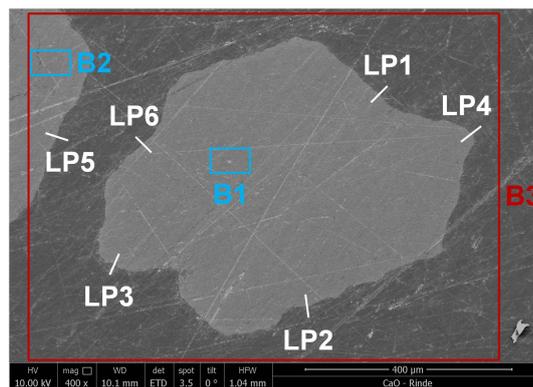


Abbildung 36: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

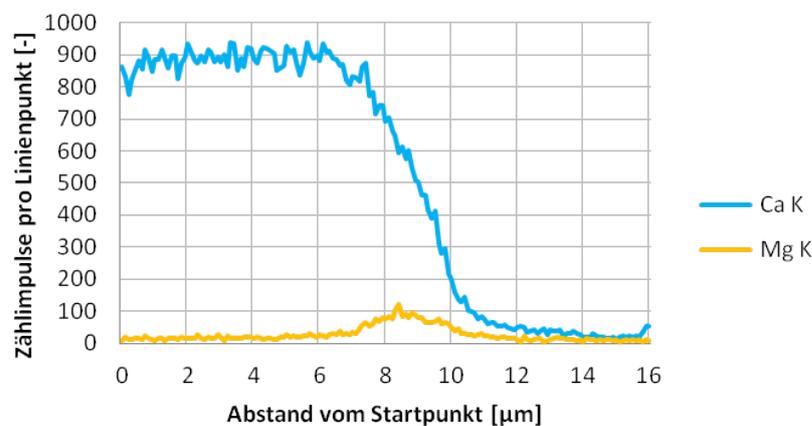


Abbildung 37: Linienprofil 1 des Kalziumoxidpartikels von Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Zur genaueren Untersuchung der Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln wurde ein Mapping von Bereich 3 aus Abbildung 36 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Kalzium, Magnesium und Aluminium sind in Abbildung 38 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Es ist ersichtlich, dass die Schichten an den Kalziumoxidpartikeln nicht durchgängig sind. Generell werden in den Schichten Silizium, Kalzium, Phosphor, Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche von Rinde aus Abbildung 35. Lediglich Kalium und Natrium mit einem gesamten Molanteil von 11 % in der Brennstoffasche konnten nicht nachgewiesen werden. Vor allem Magnesium mit einem Molanteil von 10 %, aber auch Aluminium mit einem Molanteil von 12 % der zugeführten Aschefraktion wird in den Schichten beobachtet. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis bestehen die Schichten aus 82 % Kalzium, 6 % Magnesium, 5 % Silizium sowie 7 % an Spurenelementen. Die EDRS-Abbildung von Silizium ist aufgrund der fehlenden Aussagekraft in Abbildung 38 nicht dargestellt. Die fehlende Aussagekraft von Silizium deutet darauf hin, dass es sich lediglich um Siliziumverunreinigungen und keine Schichtbildung von Silizium auf Kalziumoxidpartikeln handelt. Diese sind, wie in Kapitel 2.5 bereits erwähnt, auf das trockene Schleifverfahren mit SiC-Schleifpapieren zurückzuführen.

Agglomeration

In der für diesen Versuch präparierten Probe wurde keine Agglomeration festgestellt.

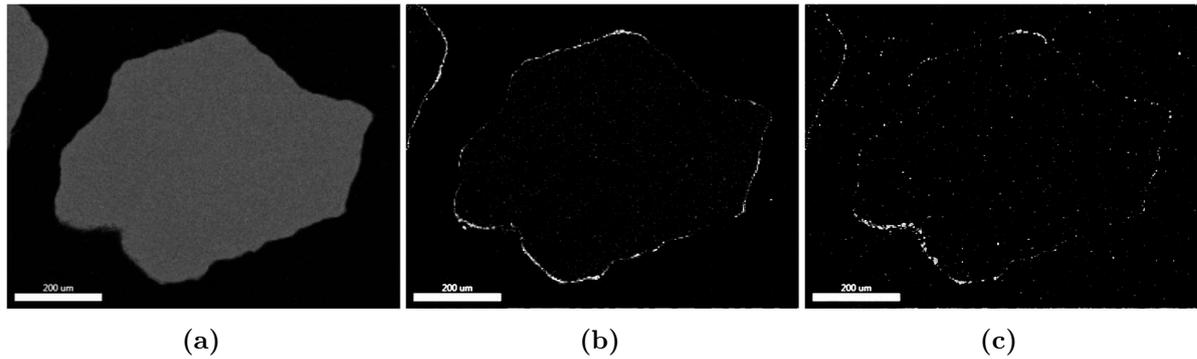


Abbildung 38: EDRS-Abbildungen von Kalzium (a), Magnesium (b) und Aluminium (c) für Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

3.2.3 Versuch 3: RM / R mit Kalziumoxid

Die schematische Versuchsdurchführung von Versuch 3 ist in Abbildung 39 dargestellt. Die wichtigsten Betriebsparameter mit Rindenmulch und später Rindenpellets als Brennstoff und Kalziumoxid als Bettmaterial in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sind Tabelle 17 zu entnehmen. Wie bereits erwähnt, wurde reines Kalziumoxid als Bettmaterial nur in diesem Versuch und Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung aus Kapitel 3.2.2 eingesetzt. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen besitzt dieser mit 360 Minuten die längste Prozesszeit.



Abbildung 39: Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 3

Die jeweiligen Molanteile der aschebildenden Elemente der zugeführten Aschefraktion von Rindenmulch und Rinde sind in Abbildung 40 dargestellt. Anzumerken ist, dass in diesem Versuch die ersten 240 Minuten Rindenmulch als Brennstoff und in den weiteren 120 Minuten Rinde eingesetzt wurde. Im Vergleich mit Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung aus Kapitel 3.2.2, aber auch zu allen anderen Versuchen, zeigt die Brennstoffasche höhere Molanteile von Silizium und Aluminium sowie einen geringeren Molanteil von Kalzium. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen zeigt die Brennstoffasche außerdem die geringsten Molanteile an Phosphor und Kalium. Die Nichtberücksichtigung des dreistündigen Aufheizvorgangs mit Weichholzpellets bezüglich Agglomeration und Schichtbildung wurde bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

Zur Untersuchung von Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln wurden vier unterschiedliche REM- und EDRS-Analysen durchgeführt. Eine für diese Analysen charakteristische REM-Abbildung ist in Abbildung 41 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Die Bereichsanalysen 1 und 2 deuten aufgrund des hohen Kalzium- und Sauerstoffgehaltes sowie dem Verhältnis von Kalzium zu Sauerstoff mit 6 : 4 in Massenprozent auf Kalziumoxidpartikel hin. Die Massenanteile der Elemente in Kalziumoxid wurden bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff, Kalzium und Sauerstoff charakterisiert und bestätigt somit, dass es sich um Kalziumoxidpartikel sowie Einbettmaterial und Schleifmaterial handelt. Die vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

Tabelle 17: Betriebsparameter für Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Parameter	Einheit		
Laufzeit	min	240	120
Vergasungstemperatur	°C	600-700	
theoretischer Aschegehalt	%	14	
<i>Bettmaterial</i>			
Art	-	CaO (KSW)	
Menge	kg	70,0	
<i>Biomasse</i>			
Art	-	RM	R
Menge	kg/h	25,3	23,0

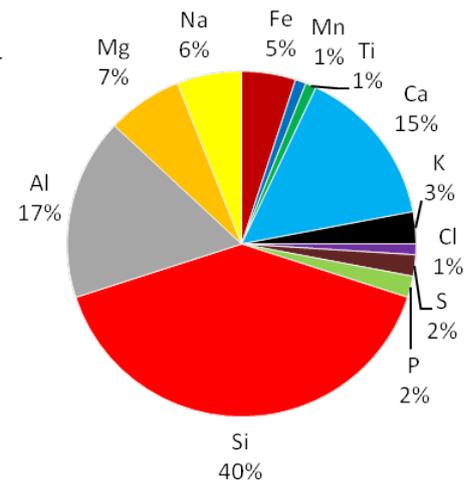


Abbildung 40: Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

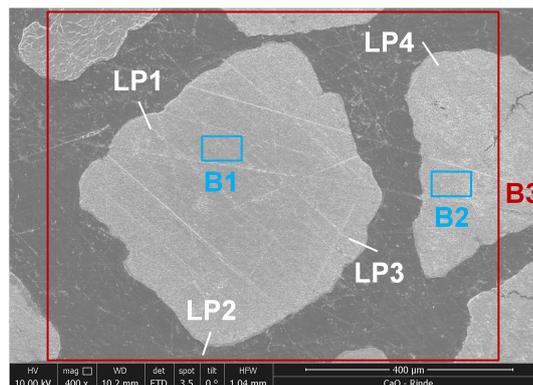


Abbildung 41: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Innerhalb der vier durchgeführten unterschiedlichen EDRS-Analysen wurden gesamt 21 Linienprofile der Kalziumoxidpartikel erstellt. Wie in Abbildung 41 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse vier Linienprofile durchgeführt.

Ein für diese Analyse typisches Linienprofil der Kalziumoxidpartikel ist in Abbildung 42 dargestellt. Die Zählimpulse von Kalzium liegen im Einbettmittel bei Null und beginnen am Rand des Partikels zu steigen. Während die Zählimpulse von Kalzium steigen, ist eine leichte Erhöhung von Magnesium ersichtlich. Die kleinen Peaks von Kalzium bei einem Abstand von $10\ \mu\text{m}$ - $11\ \mu\text{m}$ und $13\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$ ist auf Verschleifungen aufgrund des trockenen Schleifverfahrens zurückzuführen. Vereinzelt Linienprofile zeigen außerdem geringe Erhöhungen von Silizium und Aluminium, die aufgrund der geringen Zählimpulse pro Linienpunkt allerdings nicht dargestellt sind.

Zur genaueren Untersuchung der Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln wurde ein Mapping von Bereich 3 aus Abbildung 41 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Kalzium, Magnesium, Aluminium und Eisen sind in Abbildung 43 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Außerdem deuten die Abbildungen darauf hin, dass es sich im linken oberen Eck um ein Aschepartikel handelt. Das Aschepartikel besteht in absteigender Reihenfolge geordnet aus Kalzium, Silizium, Magnesium, Phosphor, Aluminium und Eisen. Es ist ersichtlich, dass die Schichten an den Kalziumoxidpartikeln nicht durchgängig sind. Generell werden in den Schichten Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Eisen und Man-

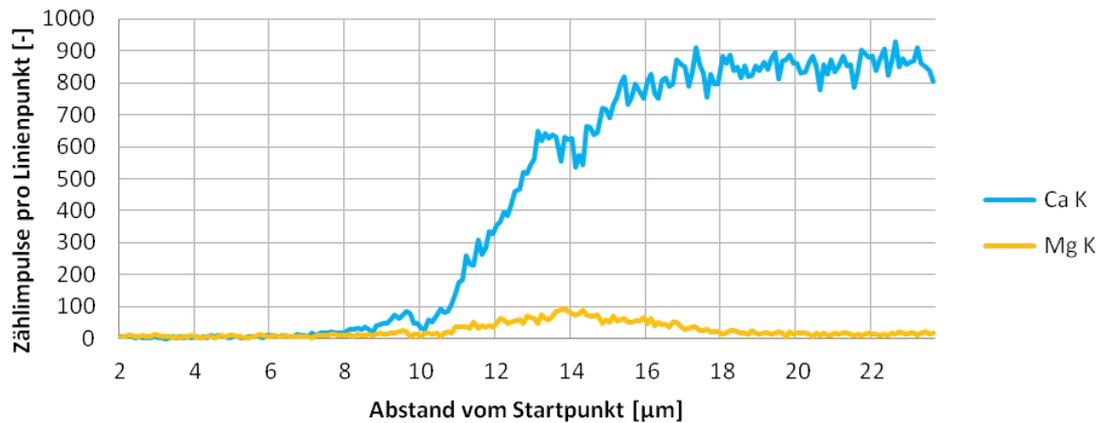


Abbildung 42: Liniensprofil 4 des Kalziumoxidpartikels von Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfergasung

gan qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche der eingesetzten Mischung von Rindenmulch und Rinde aus Abbildung 40. Lediglich Natrium mit einem Molanteil von 6 % in der Brennstoffasche konnte nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass Natrium vorwiegend gasförmig freigesetzt wird. Vor allem Magnesium mit einem Molanteil von 7 %, aber auch Aluminium mit einem Molanteil von 17 % der zugeführten Aschefraktion werden in den Schichten beobachtet.

Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis bestehen die Schichten aus 85 % Kalzium, 6 % Silizium, 5 % Magnesium sowie 4 % an Spurenelementen. Die EDRS-Abbildung von Silizium ist aufgrund der fehlenden Aussagekraft in Abbildung 43 nicht dargestellt. Die vorhandenen Siliziumverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt.

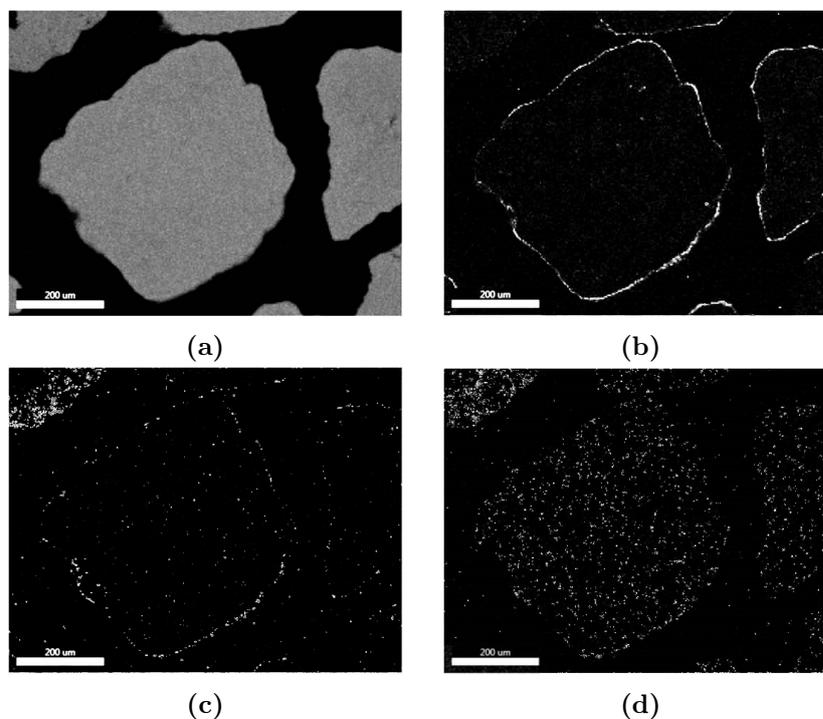


Abbildung 43: EDRS-Abbildungen von Kalzium (a), Magnesium (b), Aluminium (c) und Eisen (d) für Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfergasung

Agglomeration

In der für diesen Versuch präparierten Probe wurde keine Agglomeration festgestellt.

3.2.4 Versuch 4: RH mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat

Die schematische Versuchsdurchführung von Versuch 4 ist in Abbildung 44 dargestellt. Die wichtigsten Betriebsparameter mit einer Mischung von Rinde und Hühnermist als Brennstoff sowie Kalium-Feldspat und Kalziumoxid als Bettmaterial in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sind Tabelle 18 zu entnehmen.

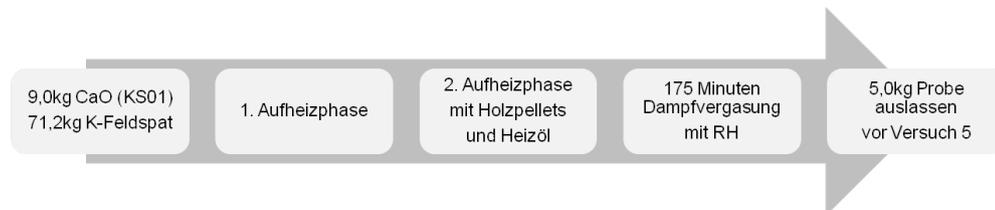


Abbildung 44: Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 4

Tabelle 18: Betriebsparameter für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Parameter	Einheit		
Laufzeit	min	175	
Vergasungstemperatur	°C	780	
theoretischer Aschegehalt	%	11	
<i>Bettmaterial</i>			
Art	-	CaO (KS01)	Kalium-Feldspat
Menge	kg	9,0	71,2
<i>Biomasse</i>			
Art	-	RH	
Menge	kg/h	25,9	

Die jeweiligen Molanteile der aschebildenden Elemente der zugeführten Aschefraktion von Rinde und Hühnermist sind in Abbildung 45 dargestellt. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen zeigt die Brennstoffasche die höchsten Molanteile an Kalzium und Kalium sowie die geringsten Molanteile an Magnesium und Aluminium. Die Nichtberücksichtigung des dreistündigen Aufheizvorgangs mit Weichholzpellets bezüglich Agglomeration und Schichtbildung wurde bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

Zur Untersuchung von Schichtbildung auf den Bettmaterialien wurden drei unterschiedliche REM- und EDRS-Analysen durchgeführt. Eine für diese Analysen charakteristische REM-Abbildung mit offensichtlich zwei verschiedenen Partikeltypen ist in Abbildung 46 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Die Bereichsanalysen 1 und 2 zeigen mit einem hohen Silizium- und Sauerstoffgehalt sowie vorhandenes Kalium, Aluminium und Natrium, dass es sich um Kalium-Feldspatpartikel handelt. Die Bereichsanalyse 3 deutet aufgrund des hohen Kalzium- und Sauerstoffgehaltes sowie dem Verhältnis von Kalzium zu Sauerstoff mit 7:3 in Massenprozent auf ein Kalziumoxidpartikel hin. Die Massenanteile der Elemente in Kalziumoxid wurden bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium sowie durch geringe Mengen an Aluminium, Kalium und Kalzium charakterisiert. Die vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

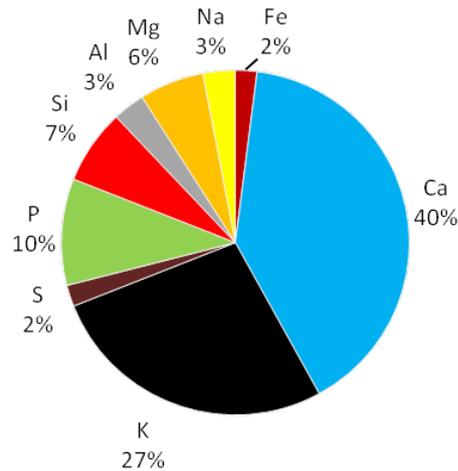


Abbildung 45: Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

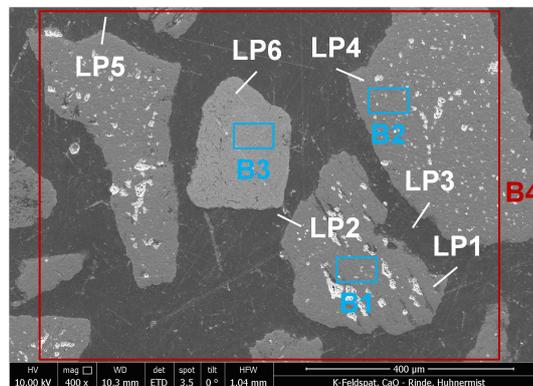


Abbildung 46: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Innerhalb der drei durchgeführten unterschiedlichen EDRS-Analysen wurden 13 Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel und zwei Linienprofile der Kalziumoxidpartikel erstellt. Wie in Abbildung 46 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse fünf Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel und ein Linienprofil des Kalziumoxidpartikels durchgeführt.

Für die Kalziumoxidpartikel konnte keine Schichtbildung durch Linienprofile festgestellt werden. Die Zählimpulse pro Linienpunkt von Silizium, Phosphor, Magnesium und Aluminium sind vorhanden, aber zu gering.

Zwei für diese Analyse typische Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel sind in den Abbildungen 47 und 48 dargestellt. Die Zählimpulse von Silizium, Aluminium und Kalium liegen im Einbettmittel bei Null und beginnen am Rand des Partikels zu steigen. Während die Zählimpulse von Silizium, Aluminium und Kalium in Abbildung 47 steigen, sind ein Peak von Kalzium sowie leichte Erhöhungen von Phosphor und Magnesium ersichtlich. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Maxima von Kalzium, Phosphor und Magnesium ungefähr an der gleichen Stelle in der Schicht befinden. In Abbildung 48 hingegen sind ein Peak von Kalzium und Phosphor sowie eine leichte Erhöhung von Magnesium ersichtlich, während die Zählimpulse von Silizium, Aluminium und Kalium steigen. Außerdem ist zu erkennen, dass, verglichen mit dem Maximum von Magnesium, die Maxima von Kalzium und Phosphor weiter außen am Kalium-Feldspatpartikel liegen. Dies deutet hier auf eine innere und äußere Schicht hin, die allerdings verglichen mit dem Linienprofil aus Abbildung 47 nicht durchgängig sind.

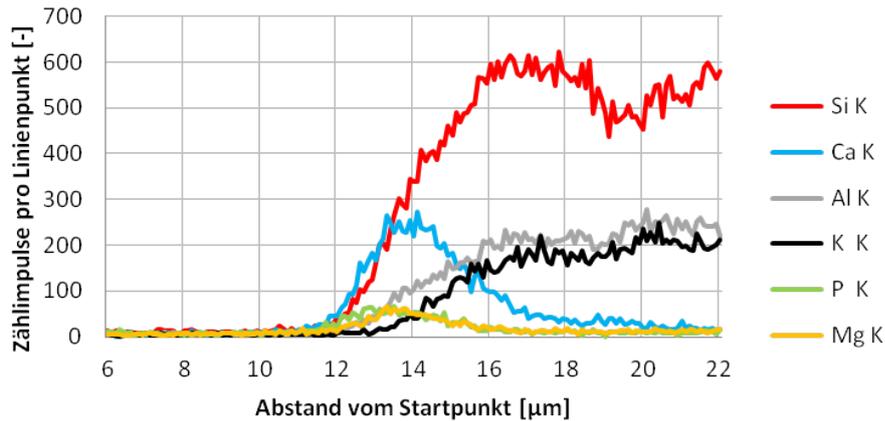


Abbildung 47: Linienprofil 1 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

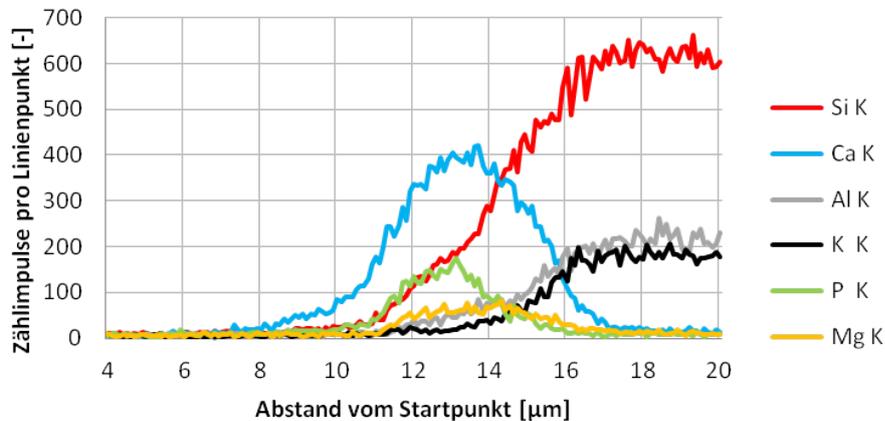


Abbildung 48: Linienprofil 4 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Zur genaueren Untersuchung der Schichtbildung auf den Bettmaterialien wurde ein Mapping von Bereich 4 aus Abbildung 46 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium und Aluminium sind in Abbildung 49 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Es ist ersichtlich, dass die Schichten beider Partikeltypen nicht durchgängig und wesentlich schwächer auf dem Kalziumoxidpartikel sind. Generell werden in den Schichten Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche der eingesetzten Mischung von Rinde und Hühnermist aus Abbildung 45. Vor allem Kalzium mit einem Molanteil von 40 %, aber auch Phosphor und Magnesium mit einem gesamten Molanteil von 16 % der zugeführten Aschefraktion werden in den Schichten beobachtet.

Die Schicht der Kalium-Feldspatpartikel kann allerdings stellenweise in eine innere und äußere unterschieden werden und bestätigt die zuvor dargestellten Linienprofile aus den Abbildungen 47 und 48. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis besteht die innere Schicht der Kalium-Feldspatpartikel aus 44 % Silizium, 22 % Kalzium, 14 % Kalium, 13 % Aluminium sowie 7 % an Spurenelementen. Die äußere Schicht weist hingegen 47 % Kalzium, 24 % Silizium, 12 % Phosphor, jeweils 5 % Magnesium, Aluminium und Kalium sowie 2 % an Spurenelementen auf und entspricht gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung von der Schicht des Kalziumoxid-

partikels. Die Berücksichtigung der binären Zuordnung jedes einzelnen Pixels in Phasen mit ähnlicher Intensität wurde bereits in Kapitel 2.6.2 erwähnt. Anzumerken ist, dass die EDRS-Abbildung von Silizium aus Abbildung 49 darauf hindeutet, dass es sich um, wie in Kapitel 3.2.2 bereits erwähnt, Siliziumverunreinigungen handelt.

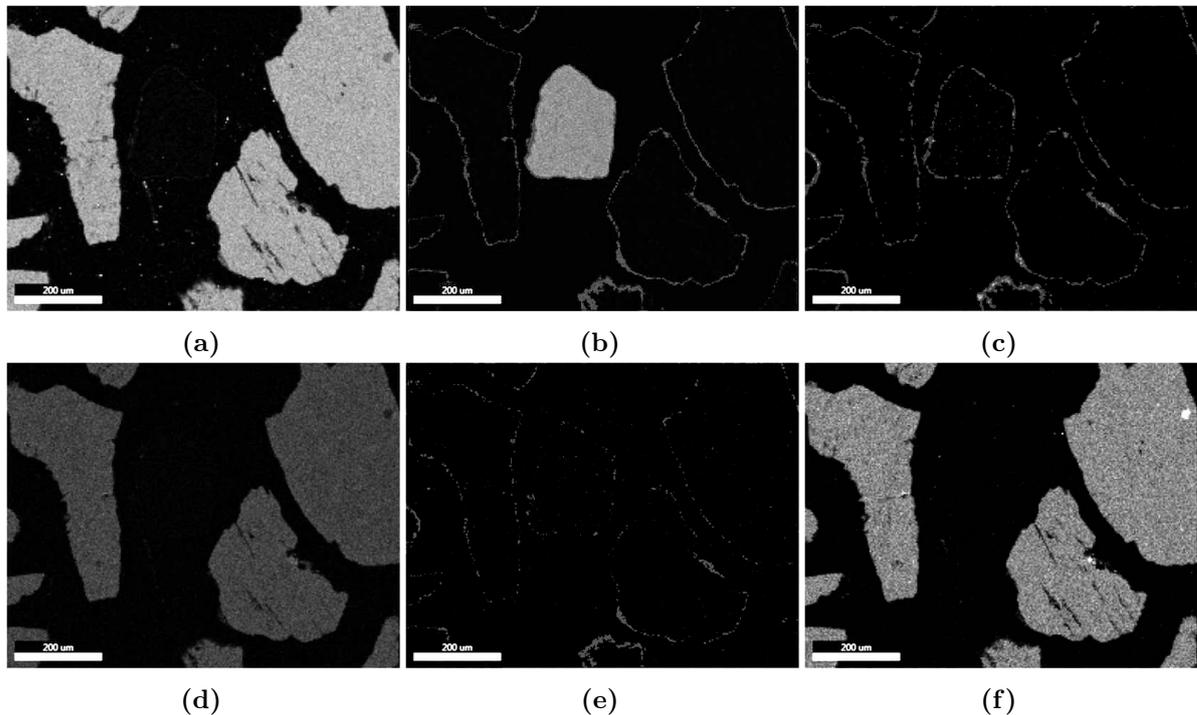


Abbildung 49: EDRS-Abbildungen von Silizium (a), Kalzium (b), Phosphor (c), Kalium (d), Magnesium (e) und Aluminium (f) für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Agglomeration

Da in der für diesen Versuch präparierten Probe vereinzelte Agglomerate beobachtet wurden, wird zur Untersuchung von Agglomeration die in Abbildung 50 dargestellte REM-Abbildung mit offensichtlich zwei verschiedenen Partikeltypen im Folgenden näher erläutert. Der hohe Siliziumgehalt und die Oberfläche mit Rissen deuten auf einen Quarzpartikel, also eine Verunreinigung von Kalium-Feldspat oder dem Brennstoff, im rechten unteren Eck der REM-Abbildung, hin. Die Bereichsanalysen 1 und 2 zeigen mit einem niedrigeren Silizium- und Sauerstoffgehalt sowie vorhandenes Kalium, Aluminium und Natrium, dass es sich um Kalium-Feldspatpartikel handelt. Die vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium sowie durch geringe Mengen an Aluminium, Kalium und Kalzium charakterisiert.

Wie in Abbildung 50 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse zwei Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel und ein Linienprofil im Agglomerationsbereich durchgeführt.

Die zwei Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel entsprechen den, bereits in den Abbildungen 47 und 48, dargestellten typischen Linienprofilen.

Das Linienprofil über den Agglomerationsbereich ist in Abbildung 51 dargestellt. Während die Zählpulse von Silizium, Aluminium und Kalium im Agglomerationsbereich sinken, ist ein Peak von Kalzium ersichtlich. Außerdem ist zu erkennen, dass im Agglomerationsbereich mehr Kalium als Aluminium vorhanden ist.

Zur genaueren Untersuchung der Agglomeration wurde ein Mapping von Bereich 3 aus Abbildung 50 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium und Aluminium sind in Abbildung 52 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Es ist ersichtlich, dass die Schichten beider Partikeltypen nicht durchgängig und

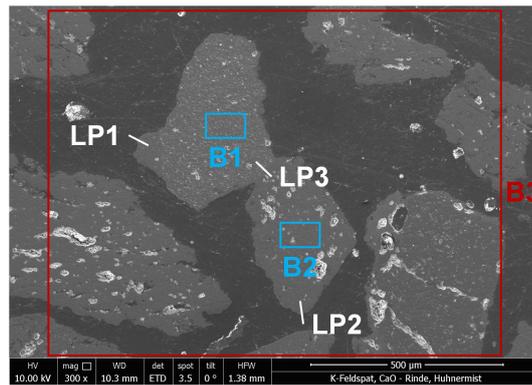


Abbildung 50: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

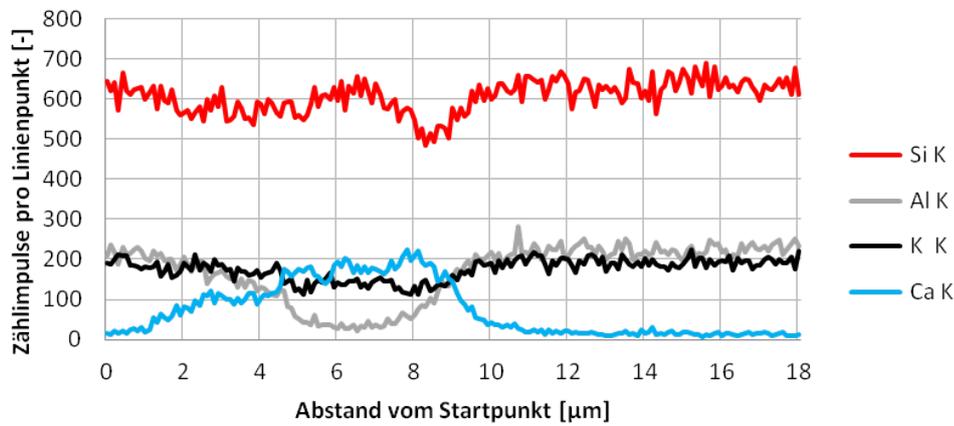


Abbildung 51: Linienprofil 3 des Agglomerationsbereichs von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

wesentlich schwächer auf den Kalium-Feldspatpartikeln sind. Generell werden in den Schichten und im Agglomerationsbereich Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium, Eisen und Mangan qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen auch in dieser EDRS-Analyse den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche der eingesetzten Mischung von Rinde und Hühnermist aus Abbildung 45.

Die Schicht des Quarzpartikels und die Schicht der Kalium-Feldspatpartikel können allerdings in eine innere und äußere unterschieden werden und bestätigt auch in dieser EDRS-Analyse die zuvor dargestellten Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel aus den Abbildungen 47 und 48. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis bestehen die inneren Schichten aus 51 % Silizium, 16 % Kalzium, 15 % Kalium, 9 % Aluminium sowie 9 % an Spurenelementen und entsprechen gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung des Agglomerationsbereichs. Die Berücksichtigung der binären Zuordnung jedes einzelnen Pixels in Phasen mit ähnlicher Intensität wurde bereits in Kapitel 2.6.2 erwähnt. Die äußeren Schichten weisen hingegen 40 % Kalzium, 29 % Silizium, 11 % Phosphor, 6 % Kalium, 5 % Aluminium sowie 9 % an Spurenelementen auf.

Die Mappings aus den Abbildungen 49 und 52 im Vergleich weisen ungefähr die gleiche Elementarzusammensetzung der Schichten auf den Kalium-Feldspatpartikeln auf.

3.2.5 Versuch 5: RH / HM mit Kalziumoxid / Kalium-Feldspat

Die schematische Versuchsdurchführung von Versuch 5 ist in Abbildung 53 dargestellt. Die wichtigsten Betriebsparameter mit Hühnermist als Brennstoff sowie Kalium-Feldspat und Kalzi-

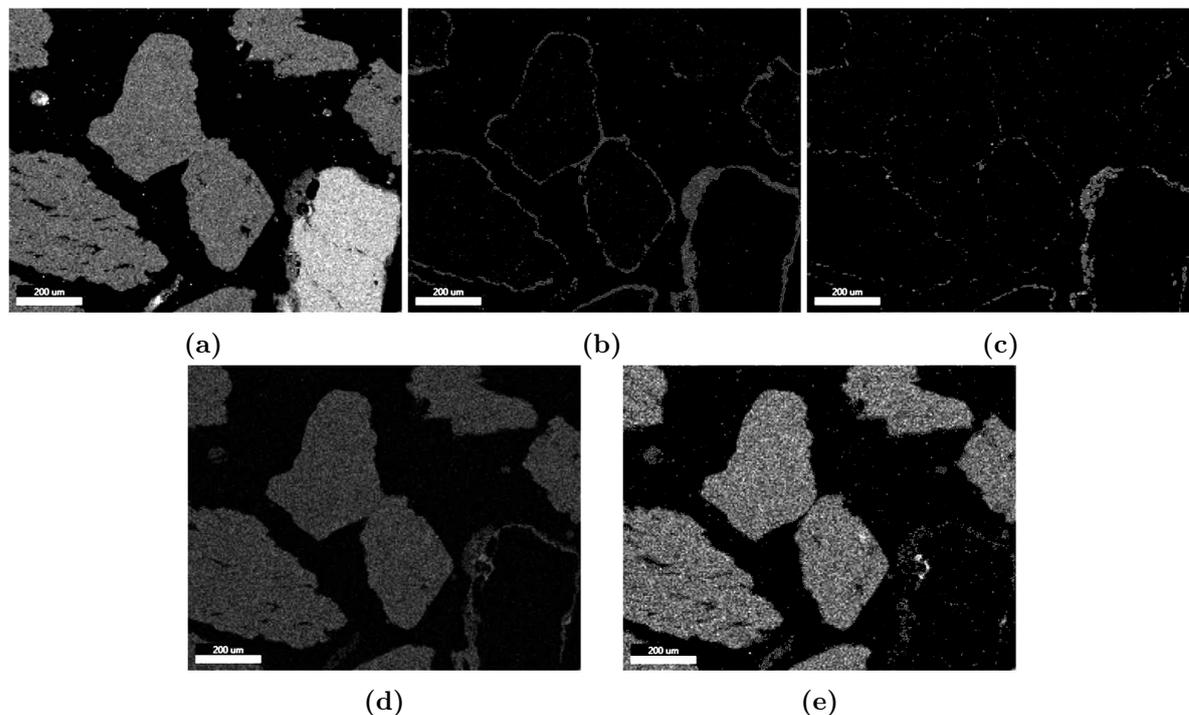


Abbildung 52: EDRS-Abbildungen von Silizium (a), Kalzium (b), Phosphor (c), Kalium (d) und Aluminium (e) für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

umoxid als Bettmaterial in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sind Tabelle 19 zu entnehmen. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen besitzt dieser Versuch mit 115 Minuten die kürzeste Prozesszeit. Er wird allerdings eine Stunde nach Versuch 4 aus Kapitel 3.2.4 gestartet. Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt wurden zuvor 5,0 kg Probe des Bettmaterials entnommen und mit frischem Bettmaterial ersetzt. Der Anteil des zurückgebliebenen Bettmaterials aus Versuch 4 stellt daher einen signifikanten Teil der Gesamtmasse dar.



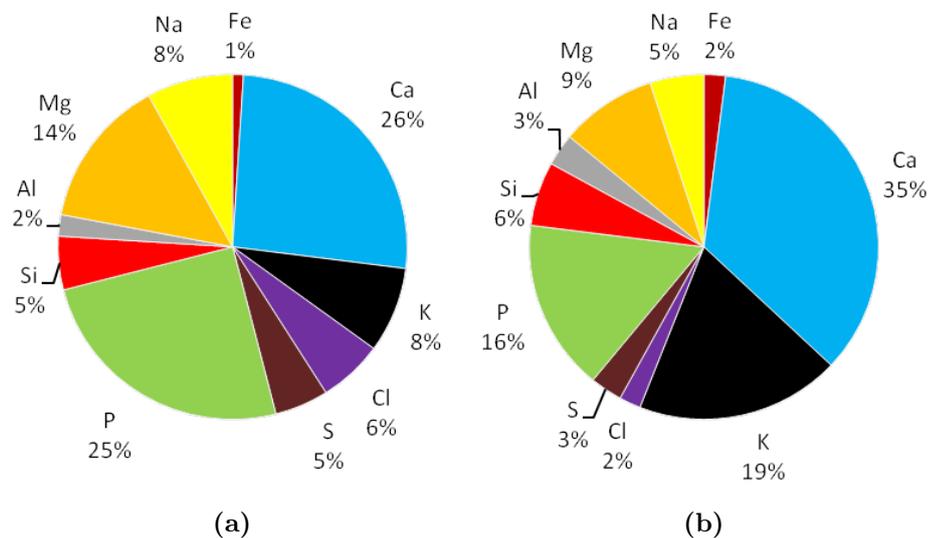
Abbildung 53: Schematische Durchföhrung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 5

Die jeweiligen Molanteile der aschebildenden Elemente der zugeföhrten Aschefraktion von Hühnermist und der gesamten Mischung aus Versuch 4 und 5 sind in Abbildung 54 dargestellt. Im Vergleich mit Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung aus Kapitel 3.2.4 zeigt die Brennstoffasche einen höheren Molanteil von Phosphor sowie geringere Molanteile von Kalzium und Kalium. Im Vergleich mit allen anderen Versuchen zeigt die Brennstoffasche außerdem die geringsten Molanteile an Silizium und Aluminium.

Zur Untersuchung von Schichtbildung auf den Bettmaterialien wurden drei unterschiedliche REM- und EDRS-Analysen durchgeföhrt. Eine für diese Analysen charakteristische REM-Abbildung mit offensichtlich zwei verschiedenen Partikeltypen ist in Abbildung 55 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Die Bereichsanalyse 1 zeigt mit einem hohen Sauerstoff- und Siliziumgehalt sowie vorhandenes Kalium, Aluminium und Natrium, dass es sich um Kalium-Feldspatpartikel handelt. Die Bereichsanalyse 2 deutet aufgrund des hohen Kalzium- und Sauer-

Tabelle 19: Betriebsparameter für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Parameter	Einheit			
Laufzeit	min	115		
Vergasungstemperatur	°C	750		
theoretischer Aschegehalt	%	17		
<i>Bettmaterial</i>				
Art	-	CaO (KS01)	Kalium-Feldspat	Bettmaterial aus Versuch 4
Menge	kg	1,0	4,0	75,2
<i>Biomasse</i>				
Art	-	HM		
Menge	kg/h	31,0		

**Abbildung 54:** Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche von Hühnermist (a) und der gesamten Mischung aus Versuch 4 und 5 (b) für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

stoffgehaltes sowie dem Verhältnis von Kalzium zu Sauerstoff mit 7 : 3 in Massenprozent, dass es sich um Kalziumoxidpartikel handelt. Die Massenanteile der Elemente in Kalziumoxid wurden bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Kalzium sowie durch geringe Mengen an Silizium, Aluminium und Kalium charakterisiert. Die vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt.

Innerhalb der drei durchgeführten unterschiedlichen EDRS-Analysen wurden drei Linienprofile der Kalziumoxidpartikel und acht Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel durchgeführt. Wie in Abbildung 55 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse drei Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel und ein Linienprofil des Kalziumoxidpartikels durchgeführt.

Für das Kalziumoxidpartikel konnte keine Schichtbildung durch Linienprofile festgestellt werden. Die Zählimpulse pro Linienpunkt von Silizium, Phosphor und Magnesium sind vorhanden, aber zu gering.

Ein für diese Analyse typisches Linienprofil der Kalium-Feldspatpartikel ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Zählimpulse von Silizium, Aluminium und Kalium beginnen am Rand des Partikels zu sinken und gehen gegen Null sobald das Einbettmittel erreicht wird. Während die Zählim-

pulse von Silizium, Aluminium und Kalium sinken, sind ein Peak von Kalzium und Phosphor sowie eine leichte Erhöhung von Magnesium ersichtlich. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Maxima von Kalzium, Phosphor und Magnesium ungefähr an der gleichen Stelle in der Schicht befinden.

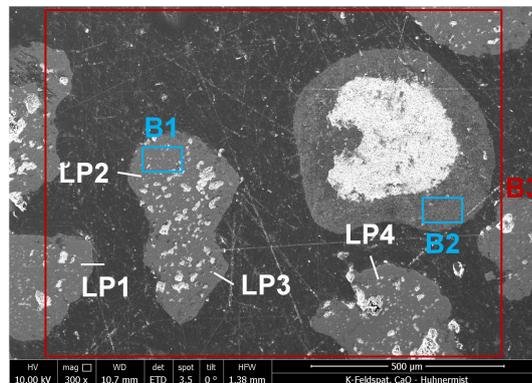


Abbildung 55: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

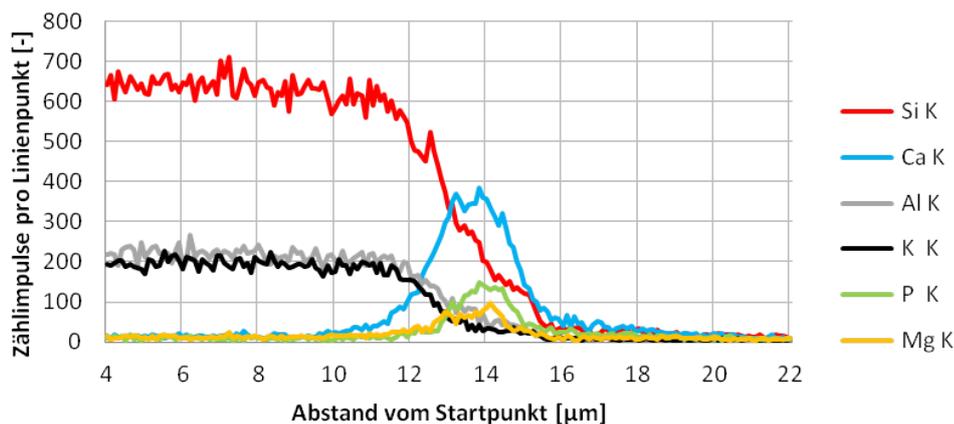


Abbildung 56: Linienprofil 3 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Zur genaueren Untersuchung der Schichtbildung auf den Bettmaterialien wurde ein Mapping von Bereich 3 aus Abbildung 55 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium und Aluminium sind in Abbildung 57 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Es ist ersichtlich, dass die Schichten beider Partikeltypen nicht durchgängig und wesentlich schwächer auf den Kalziumoxidpartikeln sind. Generell werden in den Schichten Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium und Eisen qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche von Hühnermist aus Abbildung 54. Lediglich Natrium mit einem Molanteil von 8 % in der Brennstoffasche konnte nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass Natrium vorwiegend gasförmig freigesetzt wird. Vor allem Kalzium mit einem Molanteil von 26 %, aber auch Phosphor und Magnesium mit einem gesamten Molanteil von 39 % der zugeführten Aschefraktion werden in den Schichten beobachtet.

Die Schicht der Kalium-Feldspatpartikel kann allerdings stellenweise in eine innere und äußere unterschieden werden. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis besteht die innere Schicht der Kalium-Feldspatpartikel aus 37 % Silizium, 31 % Kalzium, 12 % Kalium, 9 % Aluminium, 6 % Phosphor sowie 5 % an Spurenelementen. Die äußere Schicht weist hingegen 69 % Kalzium, 17 %

Silizium, jeweils 5 % Kalium und Phosphor sowie 4 % an Spurenelementen auf und entspricht gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung von der Schicht des Kalziumoxidpartikels. Die Berücksichtigung der binären Zuordnung jedes einzelnen Pixels in Phasen mit ähnlicher Intensität wurde bereits in Kapitel 2.6.2 erwähnt. Anzumerken ist, dass die EDRS-Abbildung von Silizium aus Abbildung 57 darauf hindeutet, dass es sich um, wie in Kapitel 3.2.2 bereits erwähnt, Siliziumverunreinigungen handelt.

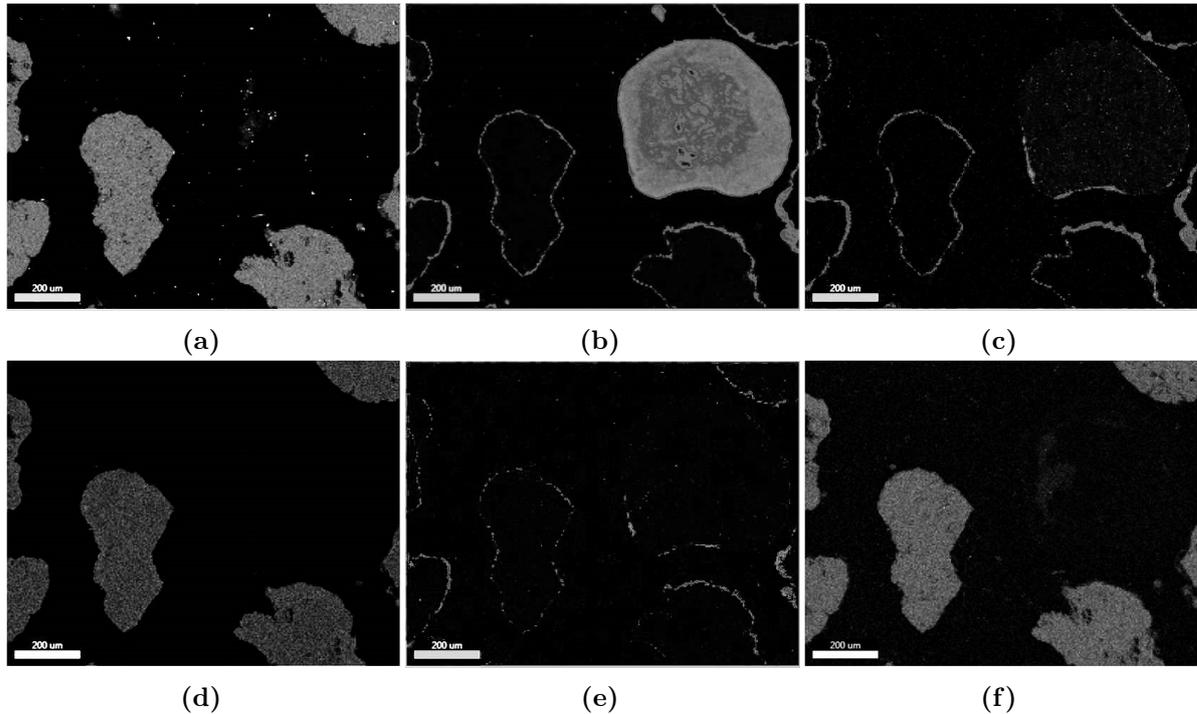


Abbildung 57: EDRS-Abbildungen von Silizium (a), Kalzium (b), Phosphor (c), Kalium (d), Magnesium (e) und Aluminium (e) für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Agglomeration

Da in der für diesen Versuch präparierten Probe vereinzelte Agglomerate beobachtet wurden, wird zur Untersuchung von Agglomeration die in Abbildung 58 dargestellte REM-Abbildung im Folgenden näher erläutert. Die Bereichsanalysen 1 und 2 zeigen mit einem hohen Sauerstoff- und Siliziumgehalt sowie vorhandenes Kalium und Aluminium, dass es sich um Kalium-Feldspatpartikel handelt. Die vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt. Die gesamte Bereichsanalyse ist durch Kohlenstoff und Sauerstoff sowie durch geringe Mengen an Silizium, Kalium, Aluminium, Kalzium und Phosphor charakterisiert.

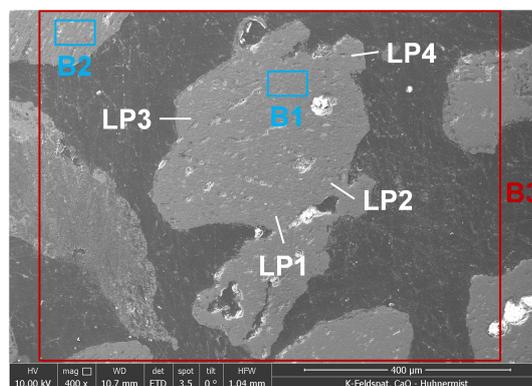


Abbildung 58: REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Wie in Abbildung 58 ersichtlich wurden bei dieser EDRS-Analyse zwei Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel und zwei Linienprofile im Agglomerationsbereich durchgeführt.

Die zwei Linienprofile der Kalium-Feldspatpartikel entsprechen dem, bereits in Abbildung 56, dargestellten typischen Linienprofil.

Ein für diese Analyse typisches Linienprofil über den Agglomerationsbereich ist in Abbildung 59 dargestellt. Während die Zählimpulse von Silizium, Kalium und Aluminium im Agglomerationsbereich sinken ist eine leichte Erhöhung von Kalzium, Natrium und Phosphor ersichtlich. Außerdem ist zu erkennen, dass im Agglomerationsbereich mehr Kalium als Aluminium vorhanden ist.

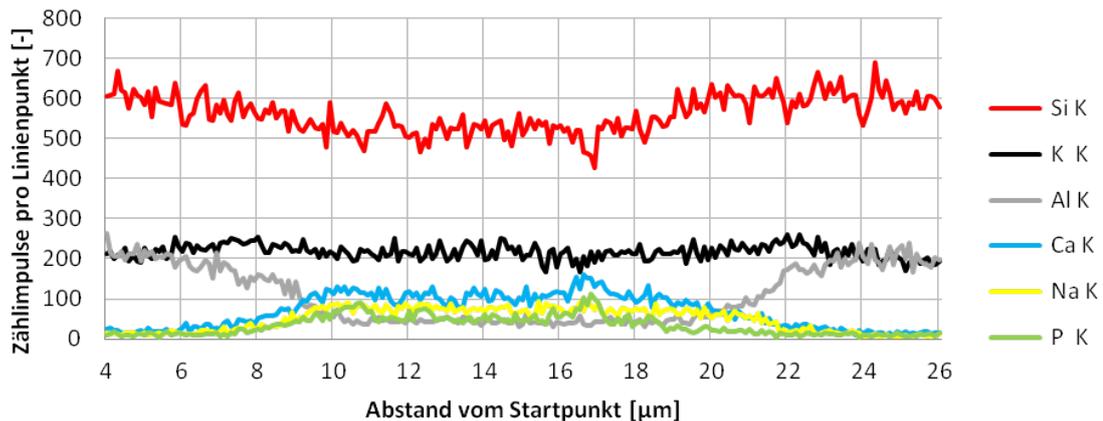


Abbildung 59: Linienprofil 1 des Agglomerationsbereichs von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

Zur genaueren Untersuchung der Agglomeration wurde ein Mapping von Bereich 3 aus Abbildung 58 erstellt. Die sich daraus ergebenden Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium und Schwefel sind in Abbildung 60 dargestellt und bestätigen die zuvor analysierten Linienprofile. Außerdem deuten die Abbildungen darauf hin, dass es sich am linken Rand um ein Aschepartikel handelt. Das Aschepartikel besteht in absteigender Reihenfolge geordnet aus Kalzium, Phosphor, Kalium, Silizium, Natrium, Magnesium und Aluminium. Es ist ersichtlich, dass die Schichten an den Kalium-Feldspatpartikeln nicht durchgängig sind. Generell werden in den Schichten und im Agglomerationsbereich Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium, Eisen und Mangan qualitativ nachgewiesen. Diese Elemente entsprechen auch in dieser EDRS-Analyse den vorkommenden Elementen in der Brennstoffasche von Hühnermist aus Abbildung 54. Das zuvor nicht nachgewiesene Natrium mit einem Molanteil von 8 % konnte in dieser Analyse sowohl im Agglomerationsbereich als auch im Aschepartikel nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass Natrium nicht nur gasförmig freigesetzt wird, sondern teilweise auch im Wirbelbett verbleibt.

Die Schicht der Kalium-Feldspatpartikel kann allerdings stellenweise in eine innere und äußere unterschieden werden. Auf kohlenstoff- und sauerstofffreier Basis besteht die innere Schicht der Kalium-Feldspatpartikel aus 38 % Silizium, 24 % Kalzium, 14 % Kalium, 10 % Phosphor, 6 % Aluminium sowie 8 % an Spurenelementen und entspricht gleichzeitig auch der Elementarzusammensetzung des Agglomerationsbereichs. Die äußere Schicht weist hingegen 65 % Kalzium, 12 % Silizium, 10 % Phosphor, 5 % Kalium sowie 8 % an Spurenelementen auf.

Die Mappings aus den Abbildungen 57 und 60 im Vergleich weisen ungefähr die gleiche Elementarzusammensetzung der Schichten auf den Kalium-Feldspatpartikeln auf.

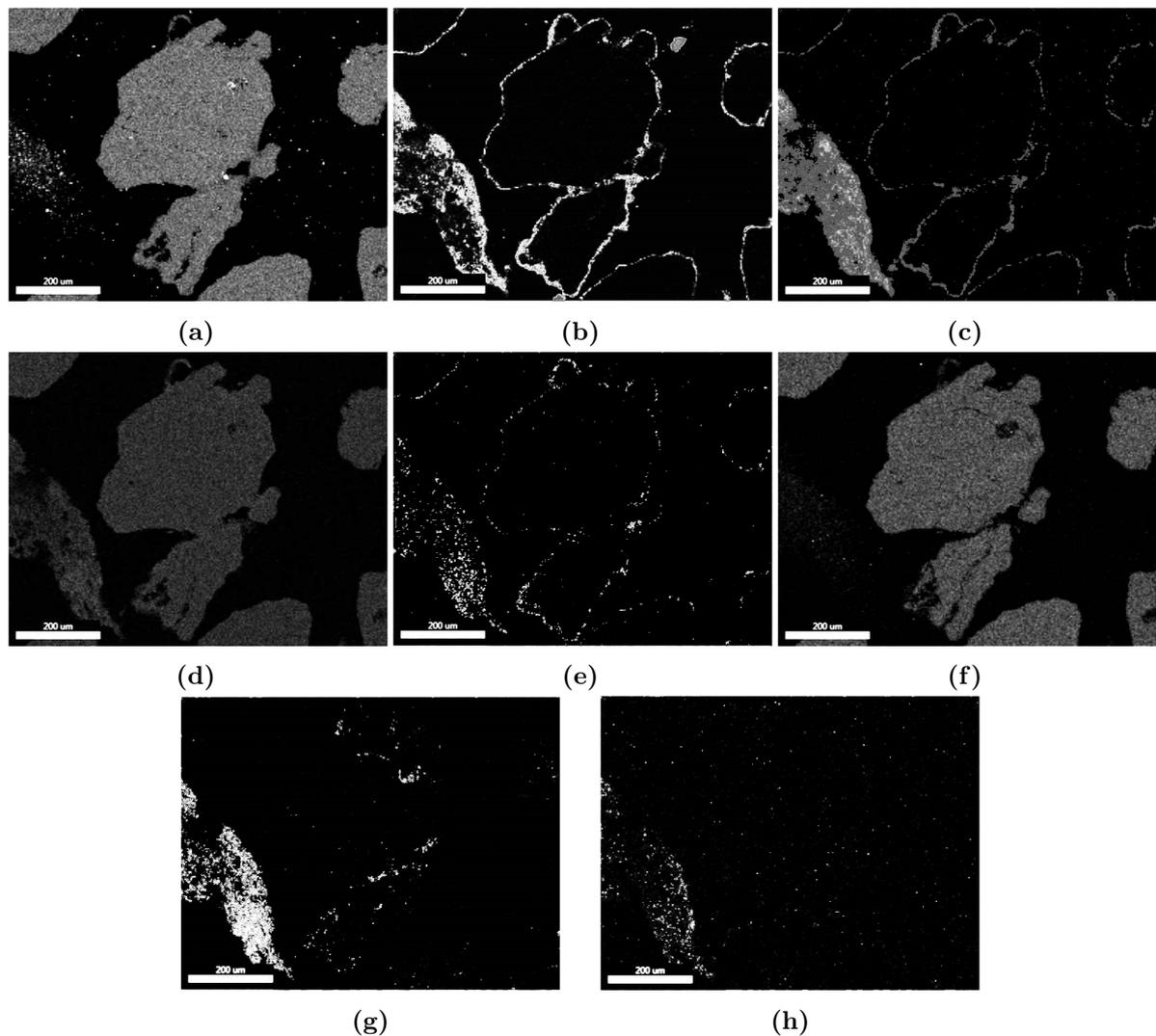


Abbildung 60: EDRS-Abbildungen von Silizium (a), Kalzium (b), Phosphor (c), Kalium (d), Magnesium (e), Aluminium (f), Natrium (g) und Schwefel (h) für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung

3.2.6 Versuch 4 und 5 im Vergleich

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt wurde Versuch 5 eine Stunde nach Versuch 4 gestartet. Zuvor wurden allerdings 5,0 kg Probe des Bettmaterials entnommen und mit frischem Bettmaterial ersetzt. Der Anteil des zurückgebliebenen Bettmaterials aus Versuch 4 stellt daher einen signifikanten Teil der Gesamtmasse dar. Bei dem Vergleich beider Versuche darf die Prozesszeit von weniger als zwei Stunden von Versuch 5 nicht unberücksichtigt bleiben.

Die Schichten an den Kalium-Feldspatpartikeln sind nach beiden Versuchen nicht durchgängig. Außerdem können die Schichten stellenweise in eine innere und äußere unterschieden werden. In beiden Versuchen weist die innere Schicht der Kalium-Feldspatpartikel in absteigender Reihenfolge geordnet Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium auf. Allerdings wird in Versuch 5 im Vergleich mit Versuch 4 zusätzlich Phosphor und mehr Kalzium und Kalium sowie weniger Silizium nachgewiesen. Die äußere Schicht weist hingegen in absteigender Reihenfolge geordnet Kalzium, Silizium, Phosphor und Kalium auf. In Versuch 5 wird im Vergleich mit Versuch 4 kein Magnesium und Aluminium und mehr Kalzium sowie weniger Silizium nachgewiesen.

3.3 Festgestellte Asche - Bettmaterial - Interaktionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Versuches in der Wirbelschichtfeuerung und der fünf Versuche in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung bezüglich Agglomeration und Schichtbildung nach der Art des Bettmaterials diskutiert.

3.3.1 Quarz

Die Schichtbildung und Agglomeration von Quarz wurde durch den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung sowie die Versuche 1 und 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung untersucht. Anzumerken ist, dass reiner Quarz als Bettmaterial in keinem der Versuche eingesetzt wurde, sondern als Verunreinigung vom eingesetzten Kalium-Feldspat oder dem Brennstoff in den Proben der Bettmaterialien vorlag. Außerdem wurde im Versuch 4 Kalziumoxid zusätzlich mit Kalium-Feldspat als Bettmaterial eingesetzt.

Schichtbildung

In allen drei Versuchen wurde eine nicht durchgängige Schichtbildung festgestellt, die trotz einer Prozesszeit unter vier Stunden in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden konnte. Des Weiteren wurde, verglichen mit der Schichtbildung auf Kalium-Feldspatpartikeln, auf Quarzpartikeln eine größere Schichtbildungstendenz beobachtet und kann durch bereits vorhandene Literatur bestätigt werden [53].

Generell wurden in den Schichten der Quarzpartikel Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium quantitativ nachgewiesen. Außerdem wurde Phosphor in den Versuchen 1 und 4 der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung zusätzlich quantitativ nachgewiesen und ist auf den höheren Molanteil von Phosphor in den Brennstoffaschen zurückzuführen. Die innere Schicht wies in absteigender Reihenfolge geordnet Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium mit einem Kalium-Kalzium-Verhältnis von 0,6 - 0,9 und einem Kalzium-Silizium-Verhältnis von 0,3 - 0,4 auf. Die äußere Schicht wies hingegen Kalzium, Silizium, Phosphor, Kalium und Aluminium mit einem Kalium-Kalzium-Verhältnis von 0,1 - 0,5 und einem Kalzium-Silizium-Verhältnis von 0,6 - 3,5 auf. Das höhere Kalium-Kalzium-Verhältnis in der inneren Schicht deutet, wie in Kapitel 1.8.1 bereits näher behandelt, darauf hin, dass als erster Schritt der Schichtbildung geschmolzene Kaliumsilikate an den Quarzpartikeln haften. Die Kaliumsilikate werden durch die Reaktion von gasförmigen Kalium-Verbindungen mit der Partikeloberfläche erzeugt. Kalzium-Verbindungen diffundieren anschließend in die Schmelze und verringern das Kalium-Kalzium-Verhältnis, während das Kalzium-Silizium-Verhältnis in der äußeren Schicht steigt.

Die unterschiedlichen Verhältnisse von Kalium zu Kalzium und Kalzium zu Silizium in der inneren und äußeren Schicht und dem damit verbundenen beschriebenen Schichtbildungsmechanismus von Quarz können durch bereits vorhandene Literatur bestätigt werden [39], [41], [54].

Waren hohe Molanteile von Kalzium und Phosphor in der Brennstoffasche vorhanden, wurden diese vermehrt in den Schichten der Quarzpartikel festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigten hohe Molanteile von Kalium und Aluminium in der Brennstoffasche keinen Einfluss auf die Schichtbildung. Außerdem zeigten die Versuche in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung und der Versuch in der Wirbelschichtfeuerung im Vergleich durch unterschiedliche Betriebsart keinen Einfluss auf die Schichtbildung auf Quarz. Des Weiteren dürfte durch den Einsatz von Kalziumoxid als zusätzliches Bettmaterial die Schichtbildung gefördert werden. In welchem Ausmaß sich Kalzium in der Schicht auf das Bettmaterial bzw. die Brennstoffasche zurückführen lässt kann allerdings nicht nachgewiesen werden.

Ein Vergleich mit Messdaten vorhandener Literatur zeigt ebenfalls diesen Einfluss der Brennstoffasche [39]. Außerdem kann die ähnliche Schichtbildung auf Quarz durch unterschiedliche Betriebsarten ebenfalls bestätigt werden [54].

Agglomeration

Agglomeration von Quarzpartikel mit Kalium-Feldspatpartikel wurde nur im Versuch der Wirbelschichtfeuerung festgestellt und bereits aufgrund der Temperatur und Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor über die Versuchszeit erwartet. Am Ende der Versuchsdurchführung stieg die Temperatur auf ein Maximum von 940 °C an, während die Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor sank, obwohl die Brennstoffzufuhr nicht gestoppt wurde.

Generell wurde im Agglomerationsbereich und der inneren Schicht der Quarzpartikel die gleiche Elementarzusammensetzung, dominiert von Silizium, Kalzium und Kalium, quantitativ nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass als erster Schritt des Agglomerationsprozesses die innere Schicht verantwortlich ist und kann durch bereits vorhandene Literatur bestätigt werden [39]. Dadurch kann von einer schichtinduzierten Agglomeration ausgegangen werden. Diese wird durch die Bildung von niedrig schmelzenden kaliumreichen Silikaten, der anschließenden Diffusion von Kalzium in die Schmelze und Sintern durch viskoses Fließen hervorgerufen. Wie in Kapitel 1.8 bereits näher behandelt wird die schichtinduzierte Agglomeration häufig mit Holz und holzartiger Biomasse beobachtet.

3.3.2 Kalziumoxid

Die Schichtbildung und Agglomeration von Kalziumoxid wurde durch die Versuche 2 bis 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung untersucht. Agglomeration von Kalziumoxidpartikel wurde in keinem der Versuche festgestellt und deckt sich mit bereits vorhandener Literatur [46]. Anzumerken ist, dass in den Versuchen 2 und 3 reines Kalziumoxid und in den Versuchen 4 und 5 Kalziumoxid mit Kalium-Feldspat als Bettmaterial eingesetzt wurde. Außerdem erfolgte Versuch 5 der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung mit ungefähr 90 Gew.-% des Bettmaterials von Versuch 4.

Schichtbildung

In allen vier Versuchen wurde eine nicht durchgängige Schichtbildung festgestellt. Außerdem wurde, verglichen mit der Schichtbildung auf Quarz- und Kalium-Feldspatpartikeln, auf Kalziumoxidpartikeln eine kleinere Schichtbildungstendenz beobachtet.

Generell wurden in den Schichten der Kalziumoxidpartikel Kalzium und Magnesium quantitativ nachgewiesen. Außerdem wurden Phosphor, Kalium und Aluminium in den Versuchen 4 und 5 zusätzlich quantitativ nachgewiesen, wobei Phosphor und Kalium auf die höheren Molanteile in den Brennstoffaschen zurückzuführen sind. Aluminium wurde in den anderen Versuchen zwar nicht quantitativ aber qualitativ festgestellt. Die Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln wird daher vor allem durch die Wechselwirkung von Kalzium und Magnesium dominiert. Magnesiumreiche Schichten auf Kalziumoxidpartikeln wurden ebenfalls von Hannl gemessen [46].

Waren hohe Molanteile von Phosphor und Kalium in der Brennstoffasche vorhanden, wurden diese vermehrt in den Schichten der Kalziumoxidpartikel festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigten hohe Molanteile von Aluminium in der Brennstoffasche keinen Einfluss auf die Schichtbildung. Außerdem zeigten sowohl die Versuche 2 und 3 als auch die Versuche 4 und 5 im Vergleich durch geringe Veränderungen der Brennstoffzusammensetzung, des theoretischen Aschegehaltes und der Prozesszeit keinen Einfluss auf die Elementarzusammensetzung der Schichten.

Ein Vergleich mit Messdaten vorhandener Literatur zeigt ebenfalls diesen Einfluss der Brennstoffasche [46].

Abrasion

Die Partikelabrasion von Kalziumoxid darf aufgrund der geringen Mohshärte nicht unberücksichtigt bleiben. Die gebildeten Magnesiumschichten auf Kalziumoxid deuten allerdings darauf hin, dass die Partikelabrasion während der Versuche gering genug ist um eine Schicht auszubilden.

Außerdem dürfte durch den Einsatz von Kalziumoxid als zusätzliches Bettmaterial die Schichtbildung auf Quarz- und Kalium-Feldspatpartikeln gefördert werden und kann durch bereits vorhandene Literatur bestätigt werden [46]. In welchem Ausmaß sich Kalzium in den Schichten auf das Bettmaterial bzw. die Brennstoffasche zurückführen lässt kann allerdings nicht nachgewiesen werden. Hierzu wären darauf ausgerichtete Versuche notwendig.

3.3.3 Kalium-Feldspat

Die Schichtbildung und Agglomeration von Kalium-Feldspat wurde durch den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung sowie die Versuche 1, 4 und 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung untersucht. Anzumerken ist, dass in der Wirbelschichtfeuerung und dem Versuch 1 reiner Kalium-Feldspat und in den Versuchen 4 und 5 zusätzlich Kalziumoxid als Bettmaterial eingesetzt wurde. Außerdem erfolgte Versuch 5 der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung mit ungefähr 90 Gew.-% des Bettmaterials von Versuch 4.

Schichtbildung

In allen vier Versuchen wurde eine nicht durchgängige Schichtbildung festgestellt, die trotz einer Prozesszeit unter fünf Stunden in den Versuchen 4 und 5 der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung stellenweise in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden konnte. Außerdem wurde, verglichen mit der Schichtbildung auf Kalziumoxidpartikeln, auf Kalium-Feldspatpartikeln eine größere und verglichen mit Quarzpartikel eine kleinere Schichtbildungstendenz beobachtet.

Die geringere Schichtbildung auf Kalium-Feldspatpartikeln verglichen mit Quarzpartikeln kann, wie bereits erwähnt, durch vorhandene Literatur bestätigt werden [53].

Generell wurden in den Schichten der Kalium-Feldspatpartikel Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium quantitativ nachgewiesen. Außerdem wurde Phosphor in den Versuchen 4 und 5 und Magnesium im Versuch 4 der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung zusätzlich quantitativ nachgewiesen, wobei Phosphor auf den höheren Molanteil von Phosphor in den Brennstoffaschen zurückzuführen ist. Magnesium wurde in den anderen Versuchen zwar nicht quantitativ aber qualitativ festgestellt. Die innere Schicht der Kalium-Feldspatpartikel wies in absteigender Reihenfolge geordnet Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium mit einem Kalium-Kalzium-Verhältnis von 0,4 - 0,6 auf. Das Silizium-Aluminium-Kalium-Verhältnis in der inneren Schicht entsprach ungefähr dem Verhältnis von reinem Kalium-Feldspat. Die äußere Schicht wies hingegen Kalzium, Silizium, Phosphor, Kalium und Aluminium mit einem Kalium-Kalzium-Verhältnis von 0,1 - 0,2 auf. Das annähernd konstante Kalium-Aluminium-Verhältnis in beiden Schichten der Kalium-Feldspatpartikel deutet darauf hin, dass der in Kapitel 1.8.4 beschriebene Schichtbildungsmechanismus nicht für phosphorreiche Brennstoffe gültig ist.

Die unterschiedlichen Verhältnisse von Kalium zu Kalzium und Kalzium zu Silizium in der inneren und äußeren Schicht von Kalium-Feldspat können durch bereits vorhandene Literatur bestätigt werden [47], [53], [54].

Waren hohe Molanteile von Kalzium und Phosphor in der Brennstoffasche vorhanden, wurden diese vermehrt in den Schichten der Kalium-Feldspatpartikel festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigten hohe Molanteile von Kalium und Aluminium in der Brennstoffasche keinen Einfluss auf die Schichtbildung. Außerdem zeigten die Versuche in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung und der Versuch in der Wirbelschichtfeuerung im Vergleich durch unterschiedliche Betriebsart keinen Einfluss auf die Schichtbildung von Kalium-Feldspat. Des Weiteren dürfte durch den Einsatz von Kalziumoxid als zusätzliches Bettmaterial die Schichtbildung gefördert werden. In welchem Ausmaß sich Kalzium in der Schicht auf das Bettmaterial bzw. die Brennstoffasche zurückführen lässt kann allerdings nicht nachgewiesen werden.

Die ähnliche Schichtbildung auf Kalium-Feldspat durch unterschiedliche Betriebsarten kann durch bereits vorhandene Literatur bestätigt werden [54].

Agglomeration

Agglomeration von Kalium-Feldspatpartikel wurde in den Versuchen 4 und 5 der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung sowie mit Quarzpartikel im Versuch der Wirbelschichtfeuerung festgestellt. Agglomeration im Versuch der Wirbelschichtfeuerung wurde aufgrund der Temperatur und Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor über die Versuchszeit erwartet und in Kapitel 3.3.1 bereits näher behandelt. Agglomeration in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung wurde allerdings nicht erwartet, da beide Versuche ohne Auswirkungen auf die Fluidisierung durchgeführt wurden. Anzumerken ist, dass in allen präparierten Proben nur vereinzelte Agglomerate beobachtet wurden.

Generell wurde im Agglomerationsbereich und der inneren Schicht der Kalium-Feldspatpartikel die gleiche Elementarzusammensetzung, dominiert von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium und Aluminium, quantitativ nachgewiesen. Außerdem stieg das Kalium-Aluminium-Verhältnis von 1,2 in den Kalium-Feldspatpartikel auf 1,7 - 2,3 im Agglomerationsbereich an. Dies deutet darauf hin, dass geschmolzene Kaliumsilikate aus der umgebenden Brennstoffasche an den Kalium-Feldspatpartikeln haften und zur Agglomeration führen. Dadurch kann, wie in Kapitel 1.8 bereits näher behandelt, von einer schichtinduzierten Agglomeration ausgegangen werden. Diese wird durch die Bildung von niedrig schmelzenden kaliumreichen Silikaten, der anschließenden Diffusion von Kalzium in die Schmelze und Sintern durch viskoses Fließen hervorgerufen.

4 Zusammenfassung

Die Wirbelschichtfeuerung im Labormaßstab stellt eine gute Möglichkeit zur Bestimmung von Schichtbildungs- und Agglomerationsmechanismen dar. Allerdings sollte die einstellbare Fördermenge der Biomassezufuhr über den Schneckenförderer angepasst und eine Abgasreinigung zur Partikelabtrennung vorgesehen werden.

Bezüglich Schichtbildung und Agglomeration von Quarz, Kalziumoxid und Kalium-Feldspat verglichen mit bereits vorhandener Literatur lassen sich zusammenfassend folgende Ergebnisse anführen:

- Generell sollten die Prozesszeiten sowohl in der Wirbelschichtfeuerung als auch in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung erhöht werden, um dickere Schichten auf den Bettmaterialien zu erreichen. Dadurch sind Schichten in den Mappings besser erkennbar sowie innere und äußere Schichten besser unterscheidbar. Durch ausgeprägtere Schichtbildung können die Mechanismen bezüglich Schichtbildung und Agglomeration daher genauer analysiert werden.
- Die Schichtbildungstendenz der Bettmaterialien ist im Vergleich bei Quarz am größten, gefolgt von Kalium-Feldspat und Kalziumoxid. Der derzeit in den Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungsanlagen kommerziell verwendete Olivin lässt sich aufgrund seiner Schichtbildungstendenz zwischen Quarz und Kalium-Feldspat einordnen [53].
- Die Schichten der Quarzpartikel werden von Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium dominiert und können in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden. Als erster Schritt der Schichtbildung haften geschmolzene Kaliumsilikate an der Partikeloberfläche. Anschließend diffundieren Kalzium-Verbindungen in die Schmelze.
- Die Schichten der Kalium-Feldspatpartikel werden ebenfalls von Silizium, Kalzium, Kalium und Aluminium dominiert und können in eine innere und äußere Schicht unterschieden werden. Bei dem Einsatz von phosphorreichen Brennstoffen konnte der Schichtbildungsmechanismus bereits vorhandener Literatur für Holz und holzartiger Biomasse nicht angewendet werden. Aus diesem Grund sollte der Einfluss von Phosphor auf die Schichtbildungsmechanismen auf Kalium-Feldspat durch längere Prozesszeiten genauer untersucht werden.
- Nicht-katalytische Bettmaterialien erhalten aufgrund kalziumreicher Schichten an den Partikeloberflächen eine katalytische Aktivität bezüglich der Teerreduktion in Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungen [11]. Da in den Schichten der Kalium-Feldspatpartikel Kalzium nachgewiesen wurde, nimmt Kalium-Feldspat eine wichtige Rolle als mögliches, schwermetallfreies, alternatives Bettmaterial ein.
- Agglomeration von Kalium-Feldspatpartikel untereinander zeigen im Agglomerationsbereich sowie in den Schichten auf dem Bettmaterial die gleiche Elementarzusammensetzung, dominiert von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium und Aluminium. Dies deutet auf eine schichtinduzierte Agglomeration hin.
- Die Schichten der Kalziumoxidpartikel werden von Kalzium und Magnesium dominiert. Untersuchungen haben ergeben, dass kalziumreiche Schichten an den Partikeloberflächen zu einer katalytischen Aktivität bezüglich der Teerreduktion in Zweibett-Wirbelschichtvergasungen führen [11]. Die katalytische Aktivität von magnesiumreichen Schichten sollte ebenfalls untersucht werden, um festzustellen ob diese die katalytische Aktivität positiv oder negativ beeinflussen.
- Agglomeration von Kalziumoxidpartikel konnte nicht nachgewiesen werden.

- Durch den Einsatz von Kalziumoxid als zusätzliches Bettmaterial kann die Schichtbildung auf Quarz- und Kalium-Feldspatpartikeln gefördert werden. In welchem Ausmaß sich Kalzium in den Schichten auf das Bettmaterial bzw. die Brennstoffasche zurückführen lässt sollte ohne dem Einsatz von Brennstoffen separat untersucht werden.
- Phosphorreiche Brennstoffe, wie Hühnermist, zeigen sich in den Schichten von Quarz, Kalziumoxid und Kalium-Feldspat. Ist eine Unterscheidung in eine innere und äußere Schicht möglich, wird Phosphor vor allem in der äußeren Schicht nachgewiesen. Für Quarz wurde dies bereits festgestellt [55]. Aus diesem Grund sollte die katalytische Aktivität von phosphorreichen Schichten auf unterschiedlichsten Bettmaterialien, wie von Wagner et al. auf Kalium-Feldspat, weiter untersucht werden [56].

Abkürzungsverzeichnis

A	Aschegehalt
EDRS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
f	fest
F	flüchtige Bestandteile
fC	gebundener Kohlenstoff
fl	flüssig
g	gasförmig
HM	Hühnermist
OI	Sauerstoffindex
R	Rinde
REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	Mischung von Rinde und Hühnermist
RHS	Mischung von Rinde, Hühnermist und Stroh
RM	Rindenmulch
W	Wassergehalt
WH	Weichholz

Literatur

- [1] Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft. Energie in Österreich: Zahlen, Daten, Fakten. 2017. URL www.bmbwf.gv.at.
- [2] Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann, and Hermann Hofbauer. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Vieweg, 2016.
- [3] ÖNORM M 7101. Begriffe der Energiewirtschaft: Allgemeine Begriffe. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut, 11 2013.
- [4] B.-M. Steenari and O. Lindqvist. High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite. *Biomass and Bioenergy*, 14(1):67 – 76, 1998.
- [5] Jacob N. Knudsen, Peter A. Jensen, and Kim Dam-Johansen. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. *Energy & Fuels*, 18(5):1385–1399, 2004.
- [6] ÖNORM EN ISO 18134-1. Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes - Ofentrocknung. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut, 12 2015.
- [7] ÖNORM EN ISO 18122. Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut, 12 2015.
- [8] Zhongxin Tan and Anders Lagerkvist. Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8):3588 – 3602, 2011.
- [9] Hermann Hofbauer. Vorlesung Wirbelschichttechnik VO 159.220. Technische Universität Wien, 2017.
- [10] Hermann Hofbauer, Reinhard Rauch, G Loeffler, Sebastian Kaiser, E Fercher, and H Tremmel. Six Years Experience with the FICFB-Gasification Process. *Proceedings of the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, pages 982–985, 2002.
- [11] Matthias Kuba. *Interactions between bed material and biomass ash in dual fluid bed gasification*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2016.
- [12] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, and Christina G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5):913 – 933, 2010.
- [13] Larry L. Baxter, Thomas R. Miles, Thomas R. Miles, Bryan M. Jenkins, Thomas Milne, David Dayton, Richard W. Bryers, and Larry L. Oden. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, 54(1):47 – 78, 1998.
- [14] Ingwald Obernberger, Thomas Brunner, and Georg Bärnthaler. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30(11):973 – 982, 2006.
- [15] Stefan Kern, Christoph Pfeifer, and Hermann Hofbauer. Gasification of wood in a dual fluidized bed gasifier: Influence of fuel feeding on process performance. *Chemical Engineering Science*, 90:284 – 298, 2013.
- [16] J. Werther, M. Saenger, E.-U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(1):1 – 27, 2000.
- [17] Robert R. Bakker, Bryan M. Jenkins, and Robert B. Williams. Fluidized Bed Combustion of Leached Rice Straw. *Energy & Fuels*, 16(2):356–365, 2002.

- [18] L.F. Calvo, M.V. Gil, M. Otero, A. Morán, and A.I. García. Gasification of rice straw in a fluidized-bed gasifier for syngas application in close-coupled boiler-gasifier systems. *Bioresource Technology*, 109:206 – 214, 2012.
- [19] B.P Kelleher, J.J Leahy, A.M Henihan, T.F O’Dwyer, D Sutton, and M.J Leahy. Advances in poultry litter disposal technology - a review. *Bioresource Technology*, 83(1):27 – 36, 2002.
- [20] P Abelha, I Gulyurtlu, D Boavida, J Seabra Barros, I Cabrita, J Leahy, B Kelleher, and M Leahy. Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor. *Fuel*, 82(6):687 – 692, 2003.
- [21] Daya Shankar Pandey, Marzena Kwapinska, Alberto Gómez-Barea, Alen Horvat, Lydia E. Fryda, Luc P. L. M. Rabou, James J. Leahy, and Witold Kwapinski. Poultry Litter Gasification in a Fluidized Bed Reactor: Effects of Gasifying Agent and Limestone Addition. *Energy & Fuels*, 30(4):3085–3096, 2016.
- [22] J. Werther and T. Ogada. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(1):55 – 116, 1999.
- [23] M. Hartman, K. Svoboda, M. Pohořelý, and O. Trnka. Combustion of Dried Sewage Sludge in a Fluidized-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(10):3432–3441, 2005.
- [24] I. Petersen and J. Werther. Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(7):717 – 736, 2005.
- [25] Christoph Pfeifer, Stefan Koppatz, and Hermann Hofbauer. Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials; Processing of Biogenic Material for Energy and Chemistry. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2011, Vol.1(1), pp.39-53, 2001.
- [26] Veronika Wilk, Hannes Kitzler, Stefan Koppatz, Christoph Pfeifer, and Hermann Hofbauer. Gasification of waste wood and bark in a dual fluidized bed steam gasifier. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1:91–97, 07 2011.
- [27] Johannes C. Schmid, Ute Wolfesberger, Stefan Koppatz, Christoph Pfeifer, and Hermann Hofbauer. Variation of feedstock in a dual fluidized bed steam gasifier - influence on product gas, tar content, and composition. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(2):205–215, 2012.
- [28] Matts Almark and Matti Hiltunen. Alternative bed materials for high alkali fuels. In *18th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, pages 443–451. American Society of Mechanical Engineers, 2005.
- [29] Jens Götze and Matthias Göbbels. *Einführung in die Angewandte Mineralogie*. Springer Berlin Heidelberg Imprint: Springer Spektrum, 2017.
- [30] Gregor Markl. *Minerale und Gesteine*. Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer Spektrum,, 3. aufl. 2015. edition, 2015.
- [31] (Joseph A. H.) Oates, J. A. H. *Lime and limestone*. Weinheim, Federal Republic of Germany : : New York : : Wiley-VCH, 1998.
- [32] Maximillian Kolbitsch. *First Fuel Tests at a Novel 100kWth Dual Fluidized Bed Steam Gasification Pilot Plant*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2016.

- [33] Matthias Kuba, Katharina Wagner, and Juraj Priscak. Beds4FluidGas - Bed materials in fluidised beds. (C200410-01), 2017.
- [34] Johannes Christian Schmid. *Development of a novel dual fluidized bed gasification system for increased fuel flexibility*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2014.
- [35] Dan Boström, Nils Skoglund, Alejandro Grimm, Christoffer Boman, Marcus Öhman, Markus Broström, and Rainer Backman. Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. *Energy & Fuels*, 26(1):85–93, 2012.
- [36] Alejandro Grimm, Nils Skoglund, Dan Boström, Christoffer Boman, and Marcus Öhman. Influence of Phosphorus on Alkali Distribution during Combustion of Logging Residues and Wheat Straw in a Bench-Scale Fluidized Bed. *Energy & Fuels*, 26(5):3012–3023, 2012.
- [37] Marcus Öhman, Linda Pommer, and Anders Nordin. Bed Agglomeration Characteristics and Mechanisms during Gasification and Combustion of Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 19(4):1742–1748, 2005.
- [38] H. J. M. Visser, J. H. A. Kiel, and H. J. Veringa. The influence of fuel composition on agglomeration behaviour in fluidised bed combustion. *Energy research Centre of the Netherlands ECN Delft*, 2004.
- [39] Alejandro Grimm, Marcus Öhman, Therése Lindberg, Andreas Fredriksson, and Dan Boström. Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels Using Olivine as Bed Material. *Energy & Fuels*, 26(7):4550–4559, 2012.
- [40] Stefan Koppatz. *Outlining active bed materials for dual fluidised bed biomass gasification*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2012.
- [41] Hanbing He, Dan Boström, and Marcus Öhman. Time Dependence of Bed Particle Layer Formation in Fluidized Quartz Bed Combustion of Wood-Derived Fuels. *Energy & Fuels*, 28(6):3841–3848, 2014.
- [42] Hanbing He, Nils Skoglund, and Marcus Öhman. Time-Dependent Crack Layer Formation in Quartz Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Biomass. *Energy & Fuels*, 31(2):1672–1677, 2017.
- [43] Matthias Kuba, Hanbing He, Friedrich Kirnbauer, Nils Skoglund, Dan Boström, Marcus Öhman, and Hermann Hofbauer. Mechanism of Layer Formation on Olivine Bed Particles in Industrial-Scale Dual Fluid Bed Gasification of Wood. *Energy & Fuels*, 30(9):7410–7418, 2016.
- [44] Vesna Barisic, Edgardo Coda Zabetta, and Lars-Erik Åmand. The Role of Limestone in Preventing Agglomeration and Slagging during CFB Combustion of High-Phosphorous . *Proceedings Poster Session for World BioEnergy 2008 Conference & Exhibition on Biomass for Energy, 27-29 May 2008, Jönköping - Sweden, pp.259-263*, 2008.
- [45] Florian Benedikt, Josef Fuchs, Johannes Schmid, Stefan Müller, and Hermann Hofbauer. Advanced dual fluidized bed steam gasification of wood and lignite with calcite as bed material. *Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, Vol.34(9), pp.2548-2558*, 2017.
- [46] Thomas Karl Hannl. Ash Chemistry Characterization After DFB Steam Gasification of Biomass and Waste Feedstock Using Quartz/Olivine-Lime Mixtures. Master’s thesis, Technische Universität Wien, 2017.

- [47] Hanbing He, Nils Skoglund, and Marcus Öhman. Time-Dependent Layer Formation on K-feldspar Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Fuels. *Energy & Fuels*, 31(11):12848–12856, 2017.
- [48] Daniel Essletzbichler. Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Wirbelschichtapparatur im Labormaßstab für thermische Umwandlungsprozesse von Biomasse. Master’s thesis, Technische Universität Wien, 2017.
- [49] Christoph Pfeifer, Stefan Koppatz, and Hermann Hofbauer. Catalysts for dual fluidised bed biomass gasification - an experimental study at the pilot plant scale. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1(2):63–74, 7 2011.
- [50] Cissonius GmbH. PP-200 Pelletpresse 7,5kW 380V, 04 2018. URL www.pellet-mill.de.
- [51] Erhard Hornbogen and Birgit Skrotzki. *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [52] Sysmex Austria GmbH. Microanalysis Educational Course, 06 2018. URL www.sysmex.at.
- [53] Sigrid De Geyter, Marcus Öhman, Dan Boström, Morgan Eriksson, and Anders Nordin. Effects of Non-Quartz Minerals in Natural Bed Sand on Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 21(5):2663–2668, 2007.
- [54] Hanbing He. *Layer Formation on Bed Particles during Fluidized Bed Combustion and Gasification of Woody Biomass*. PhD thesis, Luleå University of Technology, 2017.
- [55] Alejandro Grimm, Nils Skoglund, Dan Boström, and Marcus Öhman. Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 25(3):937–947, 2011.
- [56] Katharina Wagner, Anna Magdalena Mauerhofer, Matthias Kuba, and Hermann Hofbauer. Suitability of K-feldspar as Alternative Bed Material in Dual Fluidized Bed Steam Gasification in Combination with Ash-Rich Feedstocks. In *23rd International Conference on Fluidized Bed Conversion*, 2018.

Abbildungsverzeichnis

1	Inländische Primärenergieerzeugung 2005-2016	1
2	Erzeugungsstruktur der erneuerbaren Energien 2005-2016	2
3	Ablauf der thermochemischen Umwandlung in Luftatmosphäre	7
4	Zustandsformen von Wirbelschichten	11
5	Typen der Wirbelschichtfeuerung	12
6	Typen der Wirbelschichtvergasung	14
7	Grundprinzip einer Zweibett-Wirbelschicht mit umlaufendem Wärmeträger . . .	15
8	Schematische Struktur und Morphologie von Tief- und Hochquarz	21
9	Orthorhombische Struktur von Olivin	22
10	Idealisierte Struktur von Feldspat	23
11	Thermodynamische Stabilität als Funktion der Temperatur der wichtigsten Oxide	24
12	Agglomeration des Bettmaterials durch Schicht- oder Schmelzbildung von Asche .	26
13	Schichten der Quarzpartikel einer blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung . . .	27
14	Schichten der Quarzpartikel einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung	28
15	Schema der Schichtbildung von Quarz während der Wirbelschichtverbrennung . .	28
16	Substitutionsmechanismus in der Kristallstruktur von Olivin zu Kalzium-Magnesium-Silikat	29
17	Querschnitte der Olivinpartikel einer Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung . .	30
18	Schema der Schichtbildung von Kalium-Feldspat während der Wirbelschichtverbrennung	31
19	Querschnitte der Kalium-Feldspatpartikel einer blasenbildenden Wirbelschichtverbrennung	32
20	Querschnitte der Kalium-Feldspatpartikel einer zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung	32
21	PP-200 Pelletpresse von Cissonius GmbH	35
22	Funktionsschema des Wirbelschichtreaktors im Labormaßstab	37
23	Funktionsschema der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	39
24	Temperatur und Druckdifferenz im Wirbelschichtreaktor über die Versuchszeit vom Versuch in der Wirbelschichtfeuerung	44
25	Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung	45
26	REM-Abbildung mit dem analysierten Flächenbereich vom Versuch in der Wirbelschichtfeuerung	45
27	EDRS-Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium und Eisen für den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung	46
28	Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 1	47
29	Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	48
30	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	48
31	Linienprofil 1 des Quarzpartikels von Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	49
32	Linienprofil 4 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	49
33	EDRS-Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium und Natrium für Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	50
34	Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 2	51

35	Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	51
36	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	52
37	Linienprofil 1 des Kalziumoxidpartikels von Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	52
38	EDRS-Abbildungen von Kalzium, Magnesium und Aluminium für Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	53
39	Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 3	53
40	Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	54
41	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	54
42	Linienprofil 4 des Kalziumoxidpartikels von Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	55
43	EDRS-Abbildungen von Kalzium, Magnesium, Aluminium und Eisen für Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	55
44	Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 4	56
45	Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	57
46	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	57
47	Linienprofil 1 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	58
48	Linienprofil 4 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	58
49	EDRS-Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium und Aluminium für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	59
50	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	60
51	Linienprofil 3 des Agglomerationsbereichs von Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	60
52	EDRS-Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium und Aluminium für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	61
53	Schematische Durchführung der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung für Versuch 5	61
54	Molanteile der aschebildenden Elemente in der Brennstoffasche für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	62
55	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	63
56	Linienprofil 3 des Kalium-Feldspatpartikels von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	63
57	EDRS-Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium und Aluminium für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	64
58	REM-Abbildung mit den analysierten Flächenbereichen und Linienprofilen von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	64
59	Linienprofil 1 des Agglomerationsbereichs von Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	65

60	EDRS-Abbildungen von Silizium, Kalzium, Phosphor, Kalium, Magnesium, Aluminium, Natrium und Schwefel für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung	66
----	---	----

Tabellenverzeichnis

1	Qualitätsrelevante Eigenschaften biogener Festbrennstoffe bezogen auf die Elementarzusammensetzung	3
2	Qualitätsrelevante Eigenschaften biogener Festbrennstoffe bezogen auf die brennstofftechnischen Eigenschaften	5
3	Qualitätsrelevante Eigenschaften biogener Festbrennstoffe bezogen auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften	7
4	Auszug wichtiger auftretender Vergasungsreaktionen	8
5	Oxidationsreaktionen in Verbrennungsanlagen	10
6	Elementaranalyse ausgewählter Brennstoffe	16
7	Ascheanalyse ausgewählter Brennstoffe	17
8	Primärprodukte der aschebildenden Elemente bei Verbrennungstemperatur	25
9	Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe	34
10	Röntgenfluoreszenzanalyse der verwendeten Brennstoffe	35
11	Chemische Analyse der verwendeten Bettmaterialien	36
12	Betriebsparameter der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasungsprozesse	40
13	Grundeinstellungen für die REM- und EDRS-Analysen	42
14	Betriebsparameter für den Versuch in der Wirbelschichtfeuerung	45
15	Betriebsparameter für Versuch 1 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung .	48
16	Betriebsparameter für Versuch 2 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung .	51
17	Betriebsparameter für Versuch 3 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung .	54
18	Betriebsparameter für Versuch 4 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung .	56
19	Betriebsparameter für Versuch 5 in der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung .	62