

Zwischenbericht 3

Zuwendungsempfänger: TU München, Lehrstuhl für Energiesysteme	Förderkennzeichen: 22023911
Vorhabenbezeichnung: Nachwuchsgruppe „Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperatur-Prozessen“	
Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2012 – 28.02.2015	
Berichtszeitraum: 01.05.2013 – 30.04.2014	

Inhalt

1	Arbeitspaket 1: Hochtemperaturbrennkammer	1
1.1	Brennstoffauswahl	1
1.2	Laboruntersuchungen	3
1.3	Versuchsergebnisse am Flugstromreaktor	4
1.4	Ausblick	8
2	Arbeitspaket 2: Möglichkeiten der Verstromung	9
3	Arbeitspaket 3: Hochtemperaturvergasung	10
3.1	Arbeiten im Berichtszeitraum	10
3.1.1	Detaillierte Auslegung	10
3.1.2	Aufbau des Vergasers im Technikum des LES (mechanisch und elektrisch)	12
3.1.3	Programmierung der Steuerung	13
3.2	Ausblick und Zeitplan	13
4	Arbeitspaket 4: Biomasseaufbereitung	15
4.1	Stand der Untersuchungen	15
4.1.1	Stand der Anlagen	15
4.1.2	Entwicklung und Validierung der experimentellen Methodik für die HTC	16
4.1.3	Planung und Durchführung der Versuchsreihen	17
4.2	Ausblick	20
5	Allgemeine Punkte	22
5.1	Ausgabenplanung	22
5.2	Verwertungsplan	22
5.3	Nationale und internationale Kooperationen auf Grundlage des Projektes	23
5.3.1	Versuchsreihen mit HTC-Kohle an einem Flugstromvergasers des ETC in Pitea/Schweden	23
5.3.2	Lose Kooperation mit dem FZ-Jülich und der RWTH Aachen	23
5.4	Ziele	23

1 Arbeitspaket 1: Hochtemperaturbrennkammer

Im letzten Zwischenbericht vom 30.4.2013 wurden die Umbaumaßnahmen des Flugstromreaktors erläutert. Aufbauend darauf wurden im Arbeitspaket 1 im aktuellen Berichtszeitraum schwerpunktmäßig folgende Punkte bearbeitet:

- Umbau und Inbetriebnahme der Anlage
- Versuche zur NO- Reduktion
- Ascheuntersuchungen

1.1 Brennstoffauswahl

Folgende Brennstoffe wurden für die Untersuchungen bei der Hochtemperaturverbrennung herangezogen:

- Torrefizierte Fichte
- Torrefizierte Birke
- Torrefizierte Pappel
- Torrefizierte Erle
- Weizen Stroh
- Triticale Stroh
- Alge

Die torrefizierten holzartigen Biomassen sowie die Algen wurden in Form von Hackschnitzeln, das Weizen- und Triticalestroh in Pelletform angeliefert. Für die Anwendung als Brennstoff im Flugstromreaktor und zur Analyse im Labor mussten die Biomassen am Lehrstuhl für Energiesysteme gemahlen und anschließend in geeignete Fraktionen gesiebt werden. Während des Mahlvorgangs konnte festgestellt werden, dass die torrefizierten Hölzer im Gegensatz zu den untertorrefizierten „rohen“ Hölzern erheblich besser gemahlen werden konnten. Aufgrund des relativ hohen Wassergehaltes und des erhöhten Faseranteils der untertorrefizierten Hölzer verklebten die Siebeinlagen in kürzester Zeit. Somit kann neben der höheren volumetrischen Energiedichte sowie der hohen biologischen Beständigkeit dem spröden torrefizierten Material auch eine bessere Mahlbarkeit gegenüber der untertorrefizierten Biomasse zugesprochen werden. Die Algen wurden bereits in trockenem Zustand angeliefert, so dass auch hier problemlos geeignete Korngrößen gemahlen werden konnten. Die gesamten Brennstoffe besitzen eine mittlere Partikelgröße von 150 µm.

Die Biomassen unterscheiden sich im Gegensatz zu fossilen Energieträgern deutlich in ihrer Zusammensetzung. Der unterschiedliche Brennwert, der Flüchtigengehalt und die Flüchtigenzusammensetzung, der Wassergehalt und Ascheanteil beeinflussen die Verbrennungstemperatur und die sich bildende spezifische Rauchgasmenge. Innerhalb der biogenen Festbrennstoffe ist der Kohlenstoffgehalt der Hölzer größer, als das der halmgutartigen Biomassen. Die Stickstoffgehalte steigen von den Nadelhölzern über die Laubhölzer zu den Halmgewächsen hin an. Ein gravierender Unterschied bei der Verbrennung von Biomasse und fossilen Energieträgern liegt im Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Der hohe Anteil an Flüchtigen in den Biomassen führt zu starker Freisetzung von brennbaren Gasen und zu einer schnelleren Zündung.

Der Aschegehalt vom Holz liegt mit ca. 0,7-1,9 Gew.-% deutlich niedriger als bei den Halmgütern mit ca. 6 Gew.-%. Der Aschegehalt der Halmgüter ist nur geringfügig niedriger als bei Kohle.

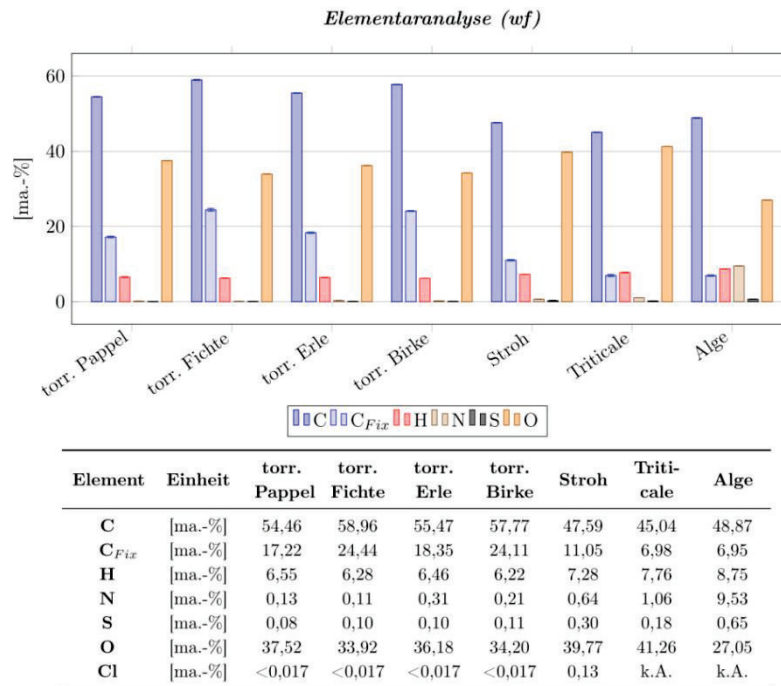


Abbildung 1.1 Elementaranalyse der Biomassen

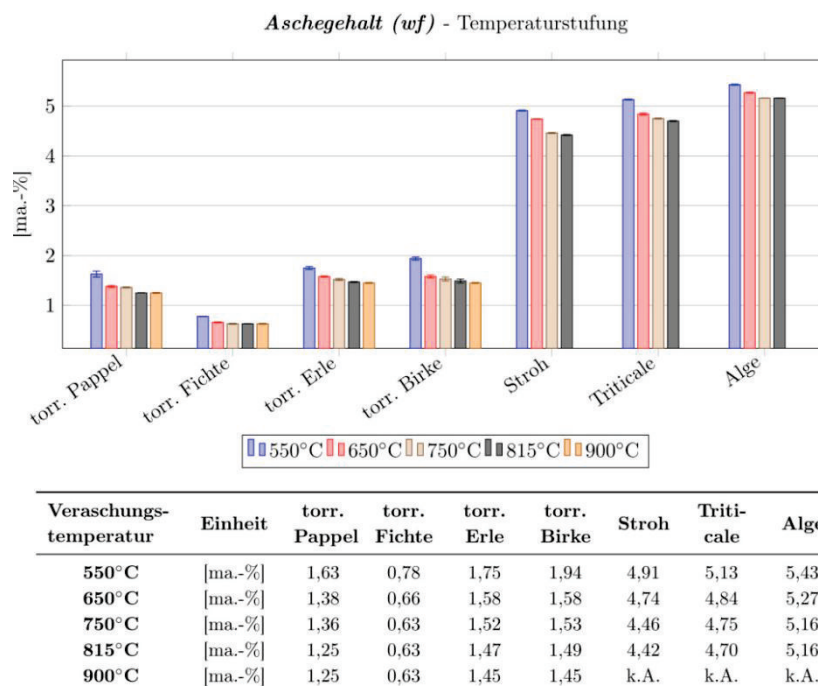


Abbildung 1.2 Aschegehalt der Biomassen

1.2 Laboruntersuchungen

Alle Biomassen wurden ausführlich im Labor analysiert. Es wurden Elementar,- Kurz,- sowie Partikelgrößenanalysen durchgeführt.

Für die Untersuchung der Aschen wurde folgende Messtechnik verwendet:

- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- Ascheschmelzmikroskop (ASM)
- Röntgenbeugungsdiffraktometer (Xray)
- Simultane Thermische Analyse (STA)
- Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES)
- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Für die Ascheuntersuchung mittels RFA musste das Analysegerät auf Biomassen kalibriert werden, da zuvor ausschließlich Kohlen vermessen wurden. Speziell für die Biomassekalibration wurde eine Methode entwickelt. Hierbei wurden ausgewählte Aschen mit der ICP-OES analysiert und später in der RFA als Kalibrierproben verwendet.

Die gesamten Biomassen wurden bei verschiedenen Temperaturen verascht (550°/650°C/750°C/815°C/900°C).

Der Temperatureinfluss auf folgende Eigenschaften wurde analysiert:

- organische sowie anorganische Zusammensetzung
- Ascheschmelzverhalten
- Mineralische Phasenzusammensetzung
- Aschegehalt
- Schmelzenthalpie

Auf die Analyseergebnisse soll in diesem Bericht nicht weiter eingegangen werden. Derzeit werden die Ergebnisse der Ascheuntersuchungen miteinander verglichen und sorgfältig ausgewertet.

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse konnten die anorganischen Bestandteile der Biomassen bestimmt werden. Das Ascheschmelzmikroskop ermöglicht es anhand charakteristischer Temperaturen das Schmelzverhalten der Aschen einzuschätzen. Die Aussage des Ascheschmelzmikroskops ist allerdings nur sehr grob, da keine Aussage über das Schmelzverhalten innerhalb des Probenkörpers gemacht werden kann. Die Simultane Thermische Analyse ist eine Kombination einer Thermowaage sowie einer dynamischen Differenzkalorimetrie. Diese ermöglichte es sowohl die Massen- sowie Phasenänderungen innerhalb der Asche zu detektieren. Zusätzlich wurden die Schmelzenthalpien einzelner Biomassen bestimmt. Durch das Röntgenbeugungsdiffraktometer konnte qualitativ sowie quantitativ der Anteil an mineralischen Phasen bestimmt werden. Für die Untersuchungen am Diffraktometer wurde eine Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich sowie der RWTH Aachen geknüpft.

Eben die Kombination dieser Messtechniken ermöglicht es die Asche vollständig analysieren zu können. Des Weiteren wurden mittels FactSage thermodynamische Gleichgewichtsberechnun-

gen angestellt, um diese mit den experimentell ermittelten Ergebnissen abzugleichen. Weitere Abhilfe soll eine umfassende Literaturrecherche über bisher analysierte Biomassen mit eben diesen Messgeräten schaffen.

1.3 Versuchsergebnisse am Flugstromreaktor

Die bei der Verbrennung emittierten Schadstoffe können grundsätzlich in Form von Aerosolen, Staub bzw. als Schadgase vorliegen. Zu den wichtigsten Schadgasen zählen die Stickoxide (NO_x), Schwefeloxide, organische Stoffe und die Halogenverbindungen. Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff geht nahezu vollständig in die Gasphase über und wird zu NO_x umgewandelt. Das NO_x besteht überwiegend aus NO . Bei höherem Temperaturbereich kann zusätzlich die Bildung von thermischem NO stattfinden. Das Hauptaugenmerk bei den Versuchen zur Hochtemperaturverbrennung wurde auf die Stickstoffoxiduntersuchung gelegt.

Eine Reduzierung der Stickstoffoxide ist durch sogenannte Primärmaßnahmen möglich. Man unterscheidet zwischen der Brennstoff- und Luftstufung. Da letztere zur NO -Reduktion der vorliegenden Versuche herangezogen wird, soll nicht weiter auf die Brennstoffstufung eingegangen werden. Als Luftstufung wird die Zufuhr von Verbrennungsluft in mindestens zwei Zonen bezeichnet. In der ersten Zone wird ein unterstöchiometrisches Verhältnis eingestellt (siehe Abbildung 1.3). Diese Zone wird als Reduktionszone bezeichnet. Das Ziel der primären Zone ist es, die NO -Emissionen so gering wie möglich zu halten. In der zweiten Zone, der sogenannten Ausbrandzone, wird ein überstöchiometrisches Luftverhältnis eingestellt, um einen gewünschten Brennstoffausbrand zu erzielen. Durch den erhöhten Sauerstoffanteil dieser Zone steigt jedoch der Anteil an NO -Emissionen an. Die Schwierigkeit besteht darin, die NO -Emissionen gering zu halten und gleichzeitig einen sehr hohen Ausbrand ($> 95\%$) zu erzielen.

Der Reaktor wurde für die folgenden Versuche umgebaut und in Betrieb genommen. Eine komplette Messperipherie mit Entnahmesonden wurde gebaut und der Gasanalyseschrank kalibriert.

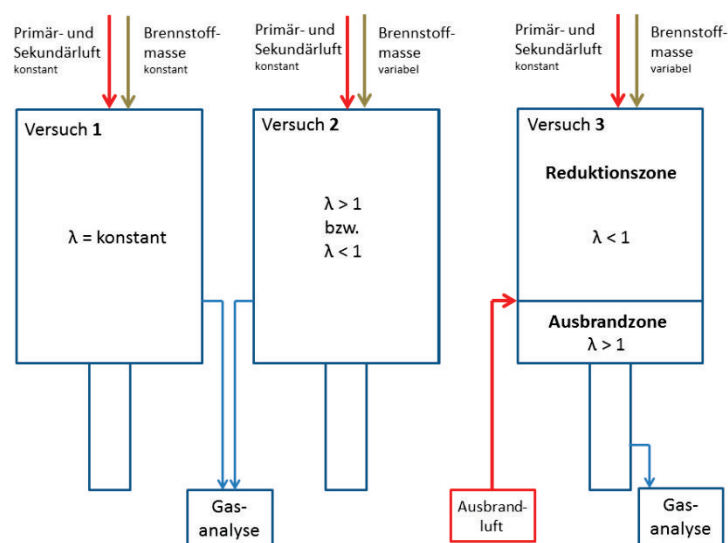


Abbildung 1.3 Zoneneinteilung verschiedener Versuche

Für die Steuerung der Anlage wurde ein komplett neues Programm geschrieben. Hierbei wurden mit Absprache des TÜVs Sicherheitslücken geschlossen. Des Weiteren soll es nun auch möglich sein Langzeitversuche (bis zu 72h) fahren zu können.

In Abbildung 1.4 ist eine schematische Darstellung der gesamten Versuchsanlage dargestellt. Hierbei entspricht der Sondenzugang C der Gasentnahme in Abbildung 1.3 bei Versuch1/2.

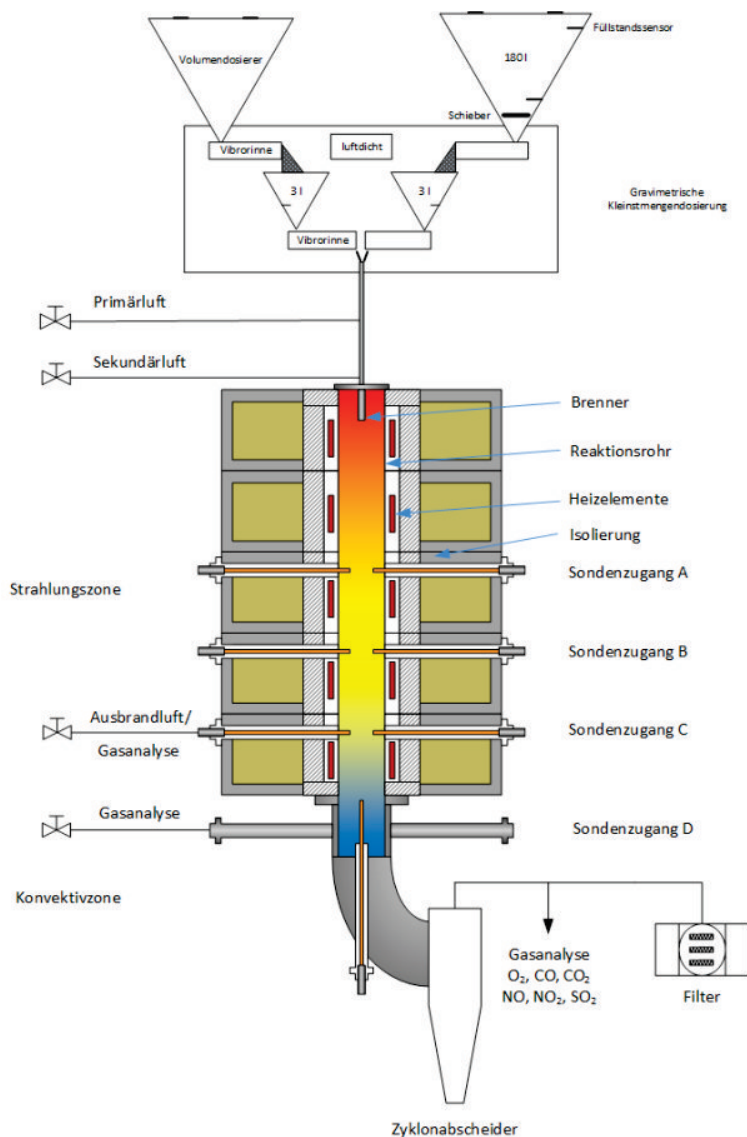


Abbildung 1.4 Anlagenfließbild

Versuch 1:

Temperatureinfluss auf den Ausbrand bei nahezu konstanter Luftzahl

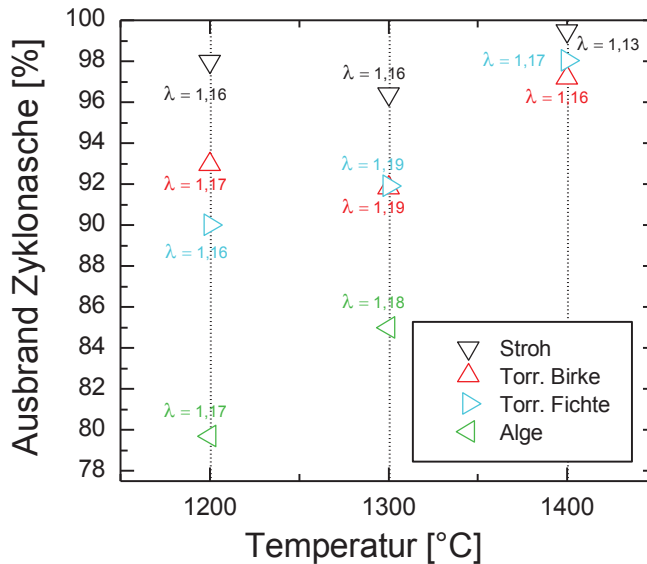


Abbildung 1.5 Temperatureinfluss von Stroh, Alge sowie torr. Fichte und Birke auf den Ausbrand

Vergleicht man die Zyklonaschen der Biomassen untereinander (Abbildung 1.5), so ist der Ausbrand von Stroh bei allen Verbrennungstemperaturen am höchsten. Bei einer Temperatur von 1400°C konnte der gewünschte Ausbrand bei allen Brennstoffen erzielt werden. Die Luftzahlen aus Abbildung 1.5 können simultan auf die einzelnen Biomassen bei den entsprechenden Temperaturen in Abbildung 1.6 übertragen werden.

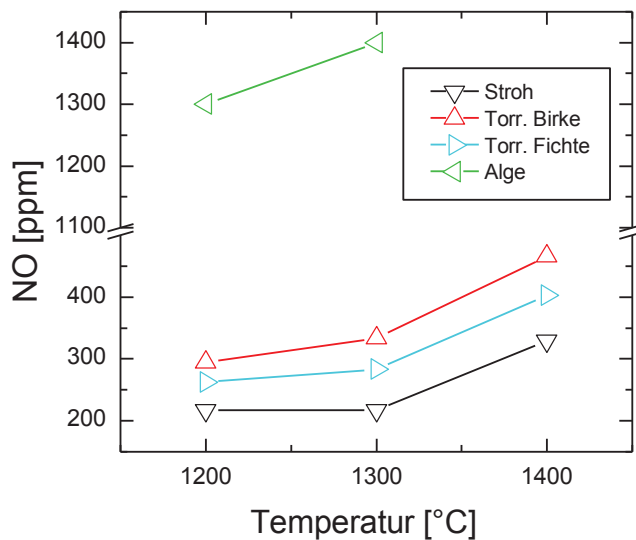


Abbildung 1.6 Temperatureinfluss von Stroh, Alge sowie torr. Fichte und Birke auf die NO- Emissionen

Die NO-Emissionen der Alge sind um ein Vielfaches höher, als die der übrigen Biomassen. Dies liegt am hohen Stickstoffgehalt der Alge. Aus Abbildung 1.6 ist ersichtlich, dass die NO_x-Emissionen der Biomassen (bei nahezu konstanter Luftzahl) von 1200 auf 1300 °C nur geringfügig ansteigen. Ein NO-Anstieg von ca. 40- 45 Prozent entsteht bei der Erhöhung der Verbrennungstemperatur von 1300 auf 1400 °C.

Versuch 2:

Variation des Brennstoffmassenstroms sowie der Verbrennungstemperaturen bei gleichbleibender Luftmenge

Durch die Veränderung des Massenstroms bei gleichbleibender Luftmenge wird die Luftzahl variiert, während die Verweilzeit der Partikel im Reaktor idealerweise unverändert bleibt.

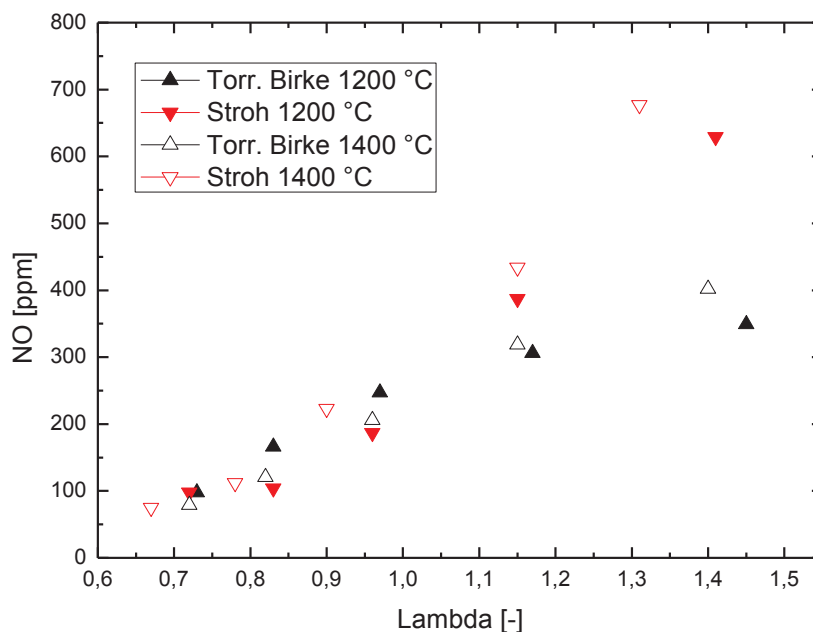


Abbildung 1.7 Einfluss der Luftzahl auf NO-Emissionen bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 1.7 sind die NO_x-Emissionen der torr. Birke sowie Stroh bei 1200 und 1400 °C dargestellt. Aufgrund der guten Förderung bei der Dosierung wurden diese Brennstoffe gewählt. Derzeit werden gleiche Versuche zusätzlich mit Alge gefahren. Steigt die Luftzahl an bzw. wird der Massenstrom erniedrigt, so steigen die NO_x-Emissionen aufgrund des zur Verfügung stehenden Sauerstoffanteils an.

Versuch 3:

Derzeit laufen Untersuchungen zur Luftstufung von Stroh sowie Alge. In diesem Versuch sollen die zuvor gewonnen Erkenntnissen aus Versuch 1 und 2 angewendet werden. Aufgrund des hohen Ausbrandes wird eine Verbrennungstemperatur von 1400 °C gewählt. Die erhöhten NO-

Emissionen bei dieser Verbrennungstemperatur können durch die unterstöchiometrischen Bedingungen in der Reduktionszone reduziert werden.

1.4 Ausblick

Laboruntersuchungen:

Die bisherigen Analysen der Labor- sowie Reaktoraschen sind abgeschlossen. Derzeit findet die Auswertung der Ergebnisse statt. Des Weiteren wird eine Methode zur vollständigen Alkalimesung (Kalium/Natrium) anhand der AAS entwickelt.

Versuche am Flugstromreaktor:

Die Umbauarbeiten am Reaktor sind vollständig abgeschlossen. In der kommenden Versuchskampagne soll das Hauptaugenmerk auf die Luftstufung gelegt werden. Hierbei soll die Gasphase sowohl in der Reduktionszone, als auch in der Ausbrandzone gleichzeitig gemessen werden. Hierfür soll in den kommenden Wochen ein FTIR- Spektrometer kalibriert werden. Neben den NO-Emissionen könnten somit auch NH_3 sowie SO_2 gemessen werden.

2 Arbeitspaket 2: Möglichkeiten der Verstromung

Zum Arbeitspaket Verstromung wurden Simulationen verschiedener Konzepte durchgeführt und erste Überlegungen hinsichtlich der Auslegung eines Hochtemperaturwärmeübertragers für den Betrieb einer Heißluftturbine angestellt.

Folgende drei Konzepte zur Stromerzeugung werden favorisiert:

- Vergasung im Flugstromvergaser (druckaufgeladen) →Produktgas→Micro-Gasturbine
- Vergasung im Flugstromvergaser (drucklos) →Produktgas →BHKW
- Verbrennung →Rauchgas →Hochtemperaturwärmeübertrager→Heißluftturbine

Diese Konzepte werden in den nächsten Monaten detailliert betrachtet und gegenübergestellt. Eine abschließende Beurteilung des Gesamtprozesses kann allerdings erst nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Flugstromvergasers und Auswertung erster Versuchsreihen erfolgen.

Da erst ein schlüssiges Gesamtkonzept – auch auf Basis der Versuchsergebnisse aus der Verbrennung und Vergasung – erstellt werden muss, ist die Errichtung einer Versuchsanlage in diesem Arbeitspaket im Moment nicht vorgesehen.

3 Arbeitspaket 3: Hochtemperaturvergasung

3.1 Arbeiten im Berichtszeitraum

Im letzten 2. Zwischenbericht vom 30.4.2013 wurden die verfahrenstechnische Auslegung der Anlage und der Planungsstand zu den wichtigsten Baugruppen erläutert. Aufbauend darauf wurden im Arbeitspaket 3 im aktuellen Berichtszeitraum schwerpunktmäßig folgende Punkte bearbeitet:

- Detaillierte Auslegung
- Aufbau des Vergasers im Technikum des LES (mechanisch + elektrisch)
- Programmierung der Steuerung

3.1.1 Detaillierte Auslegung

Nachdem die großen Baugruppen mit langer Lieferzeit ausgelegt und bestellt wurden (siehe 2. Zwischenbericht) erfolgte die Detailauslegung aller weiterer Komponenten. Beispielhaft sind hier Massflowcontroller, Gasvorheizung, sämtliche Rohrleitungen, Pumpen, Druckregelventile sowie die Gas- und Partikelentnahmelanze zu nennen. Alle Komponenten und Rohrleitungen wurden im R&I Fließbild erfasst. Um die Komplexität der Anlage zu verdeutlichen ist in Abbildung 3.1. eine verkleinerte Darstellung des Fließbilds eingefügt.

Durch Einbezug nicht mehr benötigter Komponenten aus alten Versuchsanlagen konnten erhebliche Einsparungen erzielt werden. Hier sind insbesondere der Produktgasfilter (Neupreis 2002: 62.500 DM), die Produktgasfackel (Eigenbau 2009, vergleichbare industrielle Neuanlagen: ca. 30.000 €) sowie Dampferzeuger (ca. 2000 €), mehrere Druckregelventile und Kleinteile (geschätzt: > 15.000 €) sowie der Schaltschrank inkl. SPS Simatic S7-300. Insgesamt wurden somit über 80.000 € gegenüber einer kompletten Neubeschaffung eingespart.

Eine Herausforderung bei der ganzen Planung war die flexible Gestaltung der Anlage um im Versuchsbetrieb möglichst viele Parameter variieren zu können. Dies hat letztlich zu einem erhöhten Zeitaufwand bei der Planung und zu einem leicht erhöhten finanziellen Aufwand (z. B. zusätzliche MFCs) geführt. Im Vergleich zum wissenschaftlichen Nutzen ist der Mehraufwand allerdings gering. Die wichtigsten Maßnahmen zur Flexibilisierung sind:

- Mögliche Vergasungsmedien: Luft, O₂, CO₂ und Dampf
- Einfacher Austausch des Brenners zum Test verschiedener Brennergeometrien
- Betrieb bei verschiedenen Drücken: 0 bar(g) – 5 bar(g)
- Brennstoffdosierung: 10 – 25 kg/h
- Verfahrbare Lanze zur Entnahme von Gas- und Partikelproben in verschiedenen Höhen des Reaktionsraums

Großer Wert wurde auch auf die Bilanzierung von Energie- und Stoffströmen gelegt. Sämtliche Energieeinbringung ins System (Brennstoffmassenstrom, Gasvorheizung) bzw. Energieentzug

aus dem System (über Druckmantel-/Lanzenkühlung sowie Quenchwasser) wird elektronisch erfasst. Somit kann die Energiebilanz direkt online geschlossen werden. Ebenso werden alle Gaseingangsströme – auch alle N₂-Spülgasströme – elektronisch online erfasst.

Die Anlage wurde so konzipiert, dass der vorhandene Platz möglichst gut ausgenutzt wird, aber trotzdem eine gute Zugänglichkeit gewährleistet ist. Der Vergaser ist mit vertretbarem Aufwand zerlegbar und im Quench befindet sich ein großer Wartungs- und Reinigungszugang (DN 500).

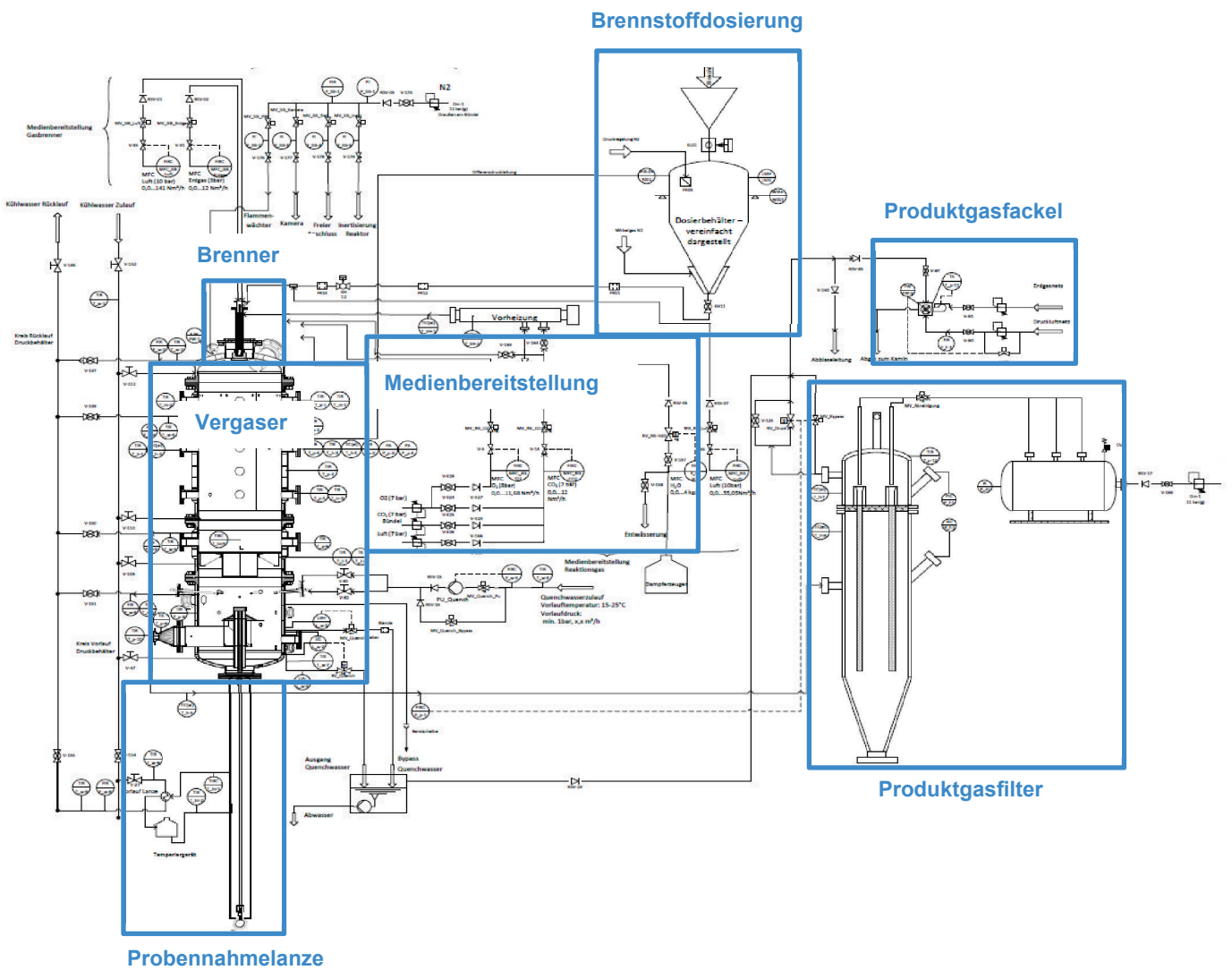


Abbildung 3.1 R&I Schema Flugstromvergaser

3.1.2 Aufbau des Vergasers im Technikum des LES (mechanisch und elektrisch)

Der Beginn der Aufbauarbeiten war für Juni 2013 geplant. Im Laufe der weiteren Planungen hat sich allerdings herausgestellt, dass die Dosierung (Fa. Esch) aus Platzgründen im Keller untergebracht werden muss und vor Beginn der Aufbauarbeiten des Vergasers eingebracht werden muss. Der Liefertermin der Dosierung war Ende August 2013, daher konnten die Arbeiten am Vergaser erst Anfang September 2013 beginnen.

Der Aufbau des Flugstromvergaser im Technikum erfolgte mit Ausnahme der Erstellung der Ausmauerung in Eigenleistung. Die mehrschichtige Ausmauerung (Gewicht ca. 1,8 t) wurde von der Fa. Rath erstellt und ist eine für unsere Anforderungen ausgelegte Sonderlösung. In der Ausmauerung wurden in vorgefertigte Nuten elektrische Heizelemente (8x 4 kW) eingebracht (siehe Abbildung 3.2 a)). Die Ausmauerung kann damit ohne Aufsicht in ca. 36 h auf Betriebstemperatur gebracht werden (Reaktorinnenwand: 1000 °C). Dazu wurden CFD-Simulationen zum Aufheizverhalten der Ausmauerung erstellt.

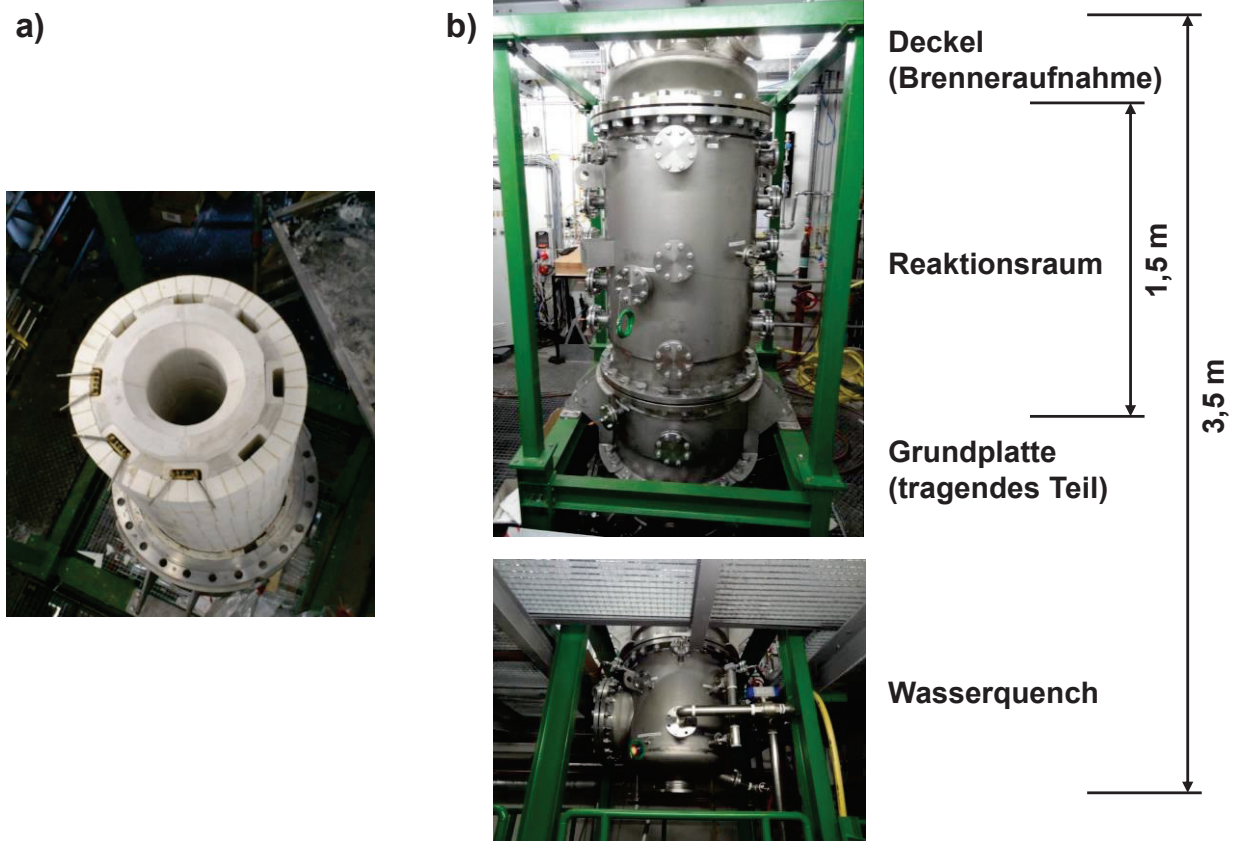


Abbildung 3.2 a) Ausmauerung mit Nuten und Heizelementen b) Vergaser komplett (vor der Verkabelung)

Der restliche mechanische Aufbau (verlegen sämtlicher Rohrleitungen, Installation Gasdosierung, Produktgasfilter usw.) konnte weitestgehend Ende 2013 abgeschlossen werden.

Im 1. Quartal 2014 fand die Verkabelung sämtlicher Verbraucher sowie Mess- und Regeltechnik statt. Aktuell findet die Verkabelung des Schaltschranks statt.

3.1.3 Programmierung der Steuerung

Die Programmierung der SPS (SIEMENS Step 7) erfolgt ebenfalls in Eigenleistung. Schon während der Planungsphase im Jahr 2013 wurde damit begonnen. Aktuell wird die Hardware (Thermoelemente, Durchflusssensoren, MFCs usw.) mit der Software verbunden und erste Funktionstests durchgeführt. Die Software befindet sich in einem Prozess der stetigen Weiterentwicklung und Anpassung.

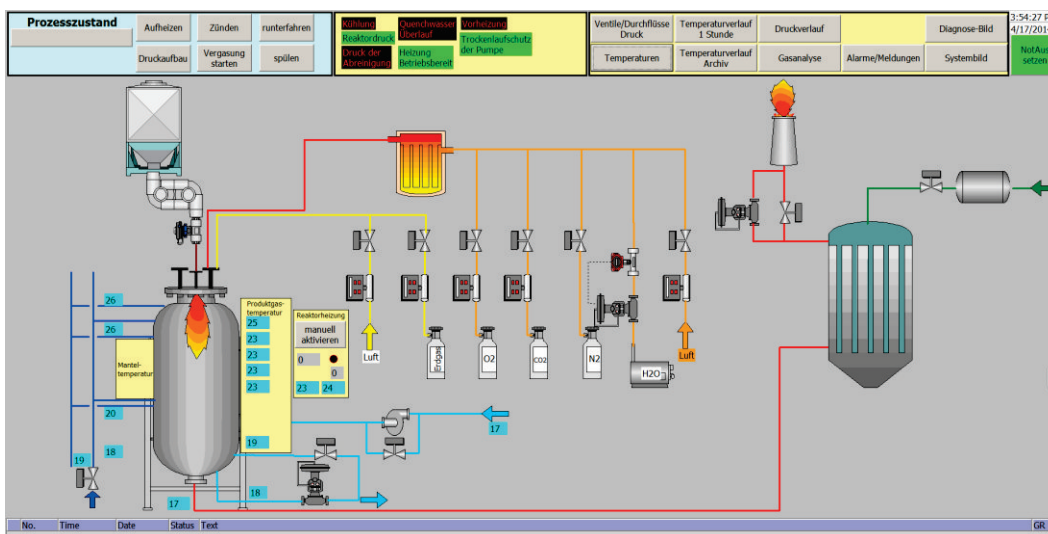


Abbildung 3.3 Bedienoberfläche der Steuerung

3.2 Ausblick und Zeitplan

Wie erwähnt findet im Moment die Verkabelung des Schaltschranks statt, die voraussichtlich Ende Mai abgeschlossen ist. Die Arbeiten an der Steuerung werden noch mehrere Monate andauern.

Außerdem laufen Arbeiten zum Design eines Brenners für die Vergasung von HTC-Kohle/toreffizierter Biomasse mit O₂ und H₂O. Um eine geeignete Brennergeometrie zu finden, werden CFD-Simulationen mit Ansys Fluent durchgeführt. Erste Ergebnisse werden in 2-3 Monaten erwartet. Für erste Tests der Anlage kann aber auch auf einen vorhandenen Kohlebrenner zurückgegriffen werden, der allerdings nicht für diese geringen Volumenströme ausgelegt ist.

Des Weiteren wird aktuell die Gas- und Teermesstechnik im Detail geplant. Im Moment wird eine Anordnung von zwei GCs favorisiert: Ein GC-WLD zur Detektion der Hauptgaskomponenten und zusätzlich ein GC-MS zur Online-Teerdetektion. Hierzu laufen Verhandlungen mit Herstellern. Die Anschaffung einer geeigneten Gas- und Teeranalyse ist in den nächsten zwei Monaten zu erwarten.

Innerhalb der nächsten sechs Monate werden Funktionstest sämtlicher Komponenten sowie die Erstaufheizung der Ausmauerung durchgeführt. Anschließend erfolgen erste Tests mit HTC-Kohle. Das Ziel die Anlage innerhalb der Projektlaufzeit in Betrieb zu nehmen und erste Versuchsreihen zu fahren erscheint aus momentaner Sicht für machbar.

4 Arbeitspaket 4: Biomasseaufbereitung

4.1 Stand der Untersuchungen

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der hydrothermalen Carbonisierung, welcher im letzten Zwischenbericht vorgestellt wurde, ist erfolgreich in Betrieb genommen und für die erforderlichen Untersuchungen experimentell validiert worden. Hierfür wurde auf Basis aktueller Veröffentlichungen eine experimentelle Methode entwickelt und entsprechend modifiziert, um die geplante Parameterstudie der Biomasse durchführen zu können. Die durchgeführten Arbeiten in der betreffenden Zeitperiode gliedern sich wie folgt:

- Finale Inbetriebnahme und Validierung des Versuchsstandes zur Hydrothermalen Carbonisierung
- Überarbeitung und Inbetriebnahme des Versuchsstandes zur Differentiellen Temperaturanalyse
- Durchführung der Parameterstudie Temperatur, Verweilzeit, Druck, Konzentration, pH Wert, Prozesswasserrecycling

4.1.1 Stand der Anlagen

Gegenüber dem anfänglichen Aufbau des Parr 4560 Reaktors wurden einige kleine Modifikationen vorgenommen, welche einen flexibleren Betrieb der Anlage ermöglichen. Die Gasdosierung wurde um eine Feineinstellung erweitert, sowie das Begasungskonzept des Reaktorinnenraums angepasst um ein Austreten des Reaktionsgemisches in den Rekondensationsbehälter zu vermeiden. Weiterhin erfolgte eine Optimierung der Regelung und Steuerung, sodass ein stabiler und kontrollierbarer Verlauf der Prozessvariablen gewährleistet wird. Die Anlage zur Hydrothermalen Carbonisierung befindet sich gegenwärtig im Versuchsbetrieb ohne nennenswerte Ausfallzeiten.

Die Anlage zur differentiellen Temperaturanalyse wurde grundlegend überarbeitet und erweitert, sodass nun eine simultane Messung einer Referenz und einer Probe erfolgen und der Druck im Versuchsbau kontrolliert werden kann. Die Beheizung der beiden Druckreaktoren erfolgt über eine gemeinsame Heizmanschette, welche mithilfe eines Reglers definierte Temperaturprogramme durchfahren kann. Die Temperatur wird gegenwärtig über Typ K Thermoelemente erfasst. Der Druck der Anlage wird über einen Hinterdruckregler aus einer Argondruckflasche eingestellt, wobei die Reaktoren über Gasleitungen verbunden sind, sodass identische Startbedingungen für beide Reaktoren gewährleistet werden können. Für den Versuch wird ein Reaktor mit Reaktionsgemisch befüllt und die Reaktion durchgeführt. Dieses Gemisch wird in den darauffolgenden Versuchen als Referenz verwendet deren Temperaturreaktion auf das Temperaturprogramm mit der Reaktion einer frischen Reaktionslösung im Parallelreaktor verglichen. Die Anlage befindet sich gegenwärtig in der Inbetriebnahme. Die Temperaturdifferenz der Parallelreaktoren ist noch zu hoch um reproduzierbare Messungen durchführen zu können. Optimierungsbedarf besteht hierbei in der Isolierung der Deckel, welche mit Glaswolle ausgeführt ist und durch eine angepasste Keramikschaumisolierung ersetzt werden kann. Ein weiterer Optimierungsbe-

darf ist die Erfassung der Temperaturdifferenz durch Pt100 Widerstandsthermometer, welche eine wesentlich genauere Messung ermöglichen.



Abbildung 4.1: Aktueller Aufbau der Versuchsanlage zur Differentiellen Temperaturanalyse

4.1.2 Entwicklung und Validierung der experimentellen Methodik für die HTC

Die Biomasse wird in einer Mühle auf eine Partikelgröße von $<0,5$ mm gemahlen um Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Biomassen auszugleichen und einen Einfluss der Partikelgröße auf den Reaktionsfortschritt auszuschließen. Die gemahlene Biomasse wird anschließend mit destilliertem Wasser vermischt, in den Reaktor eingebracht und einem definierten Temperaturprogramm unterzogen. Um auszuschließen, dass das Reaktionswasser einen Einfluss auf die entstandene Kohle hat, wird das gewonnene Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Einfluss dieses Prozessschrittes auf das gewonnene Produkt ist zudem Teil der folgenden Untersuchungen.

Die Laboranalyse des Produktes erfolgt nach gängigen Normen der Brennstoffanalyse. Die Kurzanalyse erfolgt nach CEN/TS 14774 für die Feuchte, CEN/TS 14775 für den Aschegehalt, DIN 51720 für den Flüchtigengehalt und DIN 5499 für die Brennwertbestimmung. Die Elementaranalyse wird mit einem Elementaranalysator *vario MACRO* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt und die Ascheanalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.

Auf Basis der gewonnen Rohdaten werden die Massenausbeute der Biokohle Y_i (siehe Formel 1) und die Energieausbeute X_i (siehe Formel 2) betrachtet um neben der stofflichen Veränderung der Edukte auch die Ökonomie des Prozesses bewerten zu können.

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{i,0}} * 100\% \quad (1)$$

$$X_i = \frac{H_i * m_i}{H_{i,0} * m_{i,0}} * 100\% \quad (2)$$

Als Biomasse für die durchgeführten Versuchsreihen wird Buchenholz und Reisschale verwendet. Die Analysedaten der Biomassen sind in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 4.1 Verwendete Biomasse

	Buchenholz	Reisschalen
Kurzanalyse		
Aschegehalt (%) (dry)	0,76	11,79
Feuchte (%)		
Flüchtigengehalt (%) (dry)	85,58	81,40
Heizwert (MJ/kg) (dry)	17,54	16,47
Elementar (%) (dry)		
C	51,18	45,31
H	6,35	5,79
O	41,40	64,48
N	0,20	0,46
S	0,11	0,17

Zur Validierung der experimentellen Methodik wurden Literaturergebnisse herangezogen und mit eigenen Messungen verglichen. Im Rahmen der Vergleichbarkeit der durchgeführten Messungen mit anderen Versuchen aus der Literatur konnten gute Übereinstimmungen bei ähnlichen Versuchsbedingungen erzielt und gemessene Trends bestätigt werden.

4.1.3 Planung und Durchführung der Versuchsreihen.

Zur Schaffung einer Datengrundlage und Untersuchung der Prozessführung und –ökonomie wurde zunächst eine ausführliche Parameterstudie durchgeführt. Die wesentlichen Prozesspa-

parameter sollen ausgehend von einem Startpunkt (Temperatur = 220°C, Verweilzeit = 3h, Konzentration = 10g_{BM}/100mL) variiert werden und die Auswirkungen auf die Elementarzusammensetzung, Energiegehalt, Ausbeute und Energieausbeute betrachtet werden.

Bei den durchgeführten Experimenten konnte ein erheblicher Einfluss der Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit festgestellt werden. Der Heizwert und die Energiedichte der Biokohle liegen wesentlich über den Werten der Rohbiomassen. Mit steigender Temperatur wird bei konstanter Verweilzeit und Konzentration Sauerstoff und Wasserstoff aus der Rohbiomasse abgespalten, sodass sich der Anteil an Kohlenstoff in der Kohle erhöht und eine Inkohlung stattfindet. Die Zunahme der Inkohlung ist im van Krevelen Diagramm in Abbildung 1 dargestellt, indem die Molaren O/C und H/C Verhältnisse gegeneinander aufgetragen werden. Der Inkohlungsgrad steigt von rechts oben nach links unten.

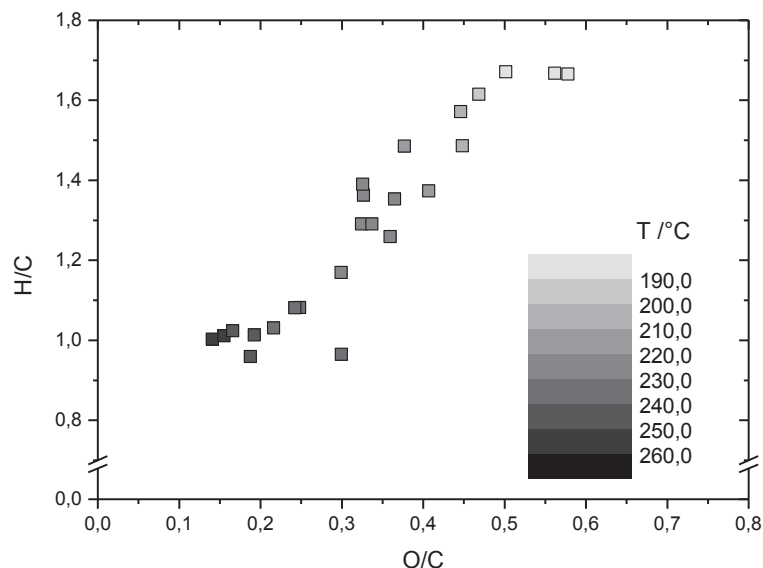


Abbildung 4.2 Van Krevelen Diagramm der HTC Kohlen

Zur Veranschaulichung der fortschreitenden Inkohlung der Biomasse ist in Tabelle 4.2 das Produkt sowie der Kohlenstoffgehalt der Biokohle mit steigender Temperatur dargestellt. Erkennbar ist die deutliche Verfärbung mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Heizwert sowie Sprödigkeit sind ebenfalls erhöht, wodurch die Malbarkeit und die Energiedichte verbessert sind.

Tabelle 4.2 Biomasse bei steigenden Prozesstemperaturen

Temperatur [°C]	Buche		Reis	
	Abb.	C [%]	Abb.	C [%]
roh		51,18		45,31
160	-	-		46,46
180		53,63		47,63
200		56,01		49,78
220		60,39		54,34
240		71,71		59,7
260		74,71		63,02
280		77,9	-	-

Ein weiterer erkennbarer Trend der Temperatur- und Verweilzeitvariation war die zunehmende Lösung der Biomasse im Prozesswasser, wodurch sich die Massenausbeute stark verringert. Aus diesem Grund nimmt die Gesamtenergieausbeute (siehe Formel 2) des Prozesses mit stei-

gender Temperatur nicht zu und ist sogar abnehmend bei steigender Verweilzeit. Dieser Trend ist beispielhaft für die Temperatur in Abbildung 2 dargestellt.

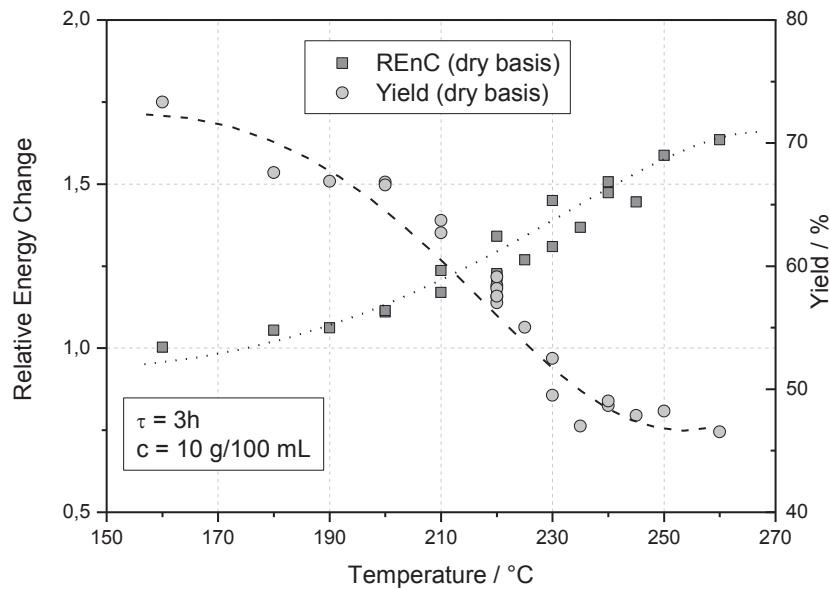


Abbildung 4.3 Relative Erhöhung des Heizwertes (Relative Energy Change) und Massenausbeute (Yield) mit steigender Temperatur

Im Zuge der zunehmenden Massenabnahme wurden als weitere Prozessgrößen Biomassekonzentration, pH – Wert und Prozesswasserrecycling als wichtige Prozessgrößen identifiziert, welche Gegenstand der aktuellen Untersuchungen sind. Wichtig sind hierbei Parameterinteraktionen festzustellen und eine Datengrundlage für die Optimierung des Prozesses zu schaffen, welche mit Methoden des „Design of Experiments“ (DOE) erfolgen soll. Des Weiteren werden Vergasungseigenschaften der erzeugten Biokohle und der Einfluss der Prozessparameter auf die Vergasungseigenschaften untersucht. Die Ergebnisse hierzu befinden sich in der Auswertung.

4.2 Ausblick

Die Experimentellen Ergebnisse der Parameterstudie sollen in einer Optimierung der Prozessbedingungen verwendet werden, auf deren Basis eine DOE-Methode entwickelt wird um die Übertragbarkeit dieser Optimierung auf andere Biomassen zu überprüfen. Da für den Einfluss der Reaktionsparameter auf die HTC ein großer Forschungsbedarf besteht, ist eine Veröffentlichung dieser Ergebnisse Mitte dieses Jahres geplant.

Erkenntnisse über die Wärmetönung der Reaktion und der Vergleich mit Literaturdaten sollen mithilfe des Aufbaus zur differentiellen Temperaturanalyse gewonnen werden, eine Versuchsreihe hierzu ist nach Inbetriebnahme und Optimierung der Anlage in Planung.

Zum weiteren Verlauf des Experimentalbetriebs sind Versuche zur Schadstoffminderung der HTC während, vor und nach dem Prozess geplant, welche Leeching, Zugabe von Katalysatoren/Komplexbildnern und Nachbehandlung der Kohlen beinhalten. Hierbei soll versucht werden den Gehalt von bei der Verbrennung problematischen Stoffen gezielt zu verringern und gleichzeitig die Durchführbarkeit des Prozesses zu gewährleisten.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen einen weiteren Bedarf bei der Herstellung von HTC Kohle. Daher wurde mit der Planung einer etwas größeren Laboranlage zur Herstellung von HTC-Kohle begonnen. Diese Anlage könnte im Rahmen der Förderphase II bis Mitte 2015 realisiert werden und zur Verfügung stehen. Alternativ könnte auch jetzt schon investiert werden und die Stromerzeugung in Förderphase II betrachtet werden.

5 Allgemeine Punkte

5.1 Ausgabenplanung

In der Position 850 (Geräte > 410 €) steht mit ca. 265.000 € noch ein sehr hoher Betrag zur Verfügung. Dieser Betrag kommt zustande, weil zum einen - wie bereits erwähnt - im Arbeitspaket 3 große Einsparungen gegenüber dem Plan möglich waren und weil im Arbeitspaket 2 noch keine Investitionen getätigt wurden.

Für die Gas- und Teeranalyse wird mit ca. 100.000 € (Verhandlungen laufen noch) voraussichtlich ein höherer Betrag als geplant benötigt. Da der am Lehrstuhl vorhandene Gasanalyse-schrank stark ausgelastet ist und eine ausreichende Verfügbarkeit für Versuche am Flugstrom-vergaser nicht gewährleistet ist, ist die Anschaffung einer Gasanalyse ausschließlich für die neue Versuchsanlage unerlässlich. Die zusätzlichen nicht geplanten Kosten können aber durch die erzielten Einsparungen ausgeglichen werden.

Zur Durchführung der Versuchskampagnen am Flugstromvergaser und an der Brennkammer sind größere Mengen an HTC-Kohle erforderlich. Daher wird derzeit eine Laboranlage zur Herstellung der HTC-Kohle (ca. 50kg/Batch) konzipiert. Diese Anlage erlaubt es die Ergebnisse der Versuchsreihen der kleinen Anlage auf größere Mengen zu übertragen. Damit kann der direkte Einfluss der eingesetzten Biomassen und der bei der hydrothermalen Karbonisierung verwendeten Parameter auf die Verbrennung und die Vergasung untersucht werden. Da sich gezeigt hat, dass bei verfügbaren HTC-Brennstoffen die Parameter und sogar die eingesetzte Biomassen nicht bekannt sind, ist dieser Schritt für konkrete Aussagen über die hydrothermale Karbonisierung zwingend erforderlich. Für die Anlage muss (insbesondere aufgrund des hohen Prozessdruckes) mit Kosten in Höhe von ca. 150.000 € gerechnet werden. Diese Kosten waren in dieser Art in der Geräteliste nicht vorgesehen. Da allerdings wie erwähnt die Gegenüberstellung verschiedener Verstromungskonzepte noch läuft und die Auswahl des vielversprechendsten Konzeptes zur weiteren experimentellen Untersuchung erst nach Inbetriebnahme der Anlagen und Auswertung der ersten Versuchsreihen erfolgen kann, ist die Errichtung des geplanten Hochtemperaturwärmeübertragers zum jetzigen Zeitpunkt nicht sinnvoll. Die dafür vorgesehenen 100.000€ sollen daher für die größere HTC-Anlage verwendet werden. Dies bedeutet nur eine Verschiebung der Mittel innerhalb der Pos. 850 (Geräte > 410 €) und hat sonst keine weitere Auswirkung auf den Ausgabenplan.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Mittel wie bewilligt auch vollständig benötigt werden, aber für das Erreichen der Projektziele in der Projektphase I ausreichen.

5.2 Verwertungsplan

Die Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1, 3 und 4 werden im Rahmen einer Posterpräsentation auf der Europäischen Biomassekonferenz Ende Juni in Hamburg vorgestellt.

Außerdem ist eine Veröffentlichung zum Arbeitspaket 4 wie bereits erwähnt Mitte des Jahres geplant. Für Arbeitspaket 1 ist ebenfalls eine Veröffentlichung in diesem Jahr geplant.

5.3 Nationale und internationale Kooperationen auf Grundlage des Projektes

5.3.1 Versuchsreihen mit HTC-Kohle an einem Flugstromvergaser des ETC in Pitea/Schweden

Durch unsere Arbeiten am Flugstromvergaser wurden wir eingeladen, Versuche an einem vergleichbaren Flugstromvergaser am Energy Technology Centre in Pitea/Schweden zu begleiten. Die Versuche fanden Ende Februar/Anfang März 2014 statt. Die Finanzierung erfolgte über ein EU BRISK Projekt. Ziel war es die Niedertemperaturvergasung von HTC-Kohle mit Luft zu testen. Neben diesen Tests konnten aber auch für das Projekt „Thermische Nutzung von Biomasse in Hochtemperaturprozessen“ wichtige Erkenntnisse zur Vergasung von HTC-Kohle bei 1200 °C (nicht-schlackender Betrieb) und 1.500 °C (schlackender Betrieb) gewonnen werden. Die Auswertung der Daten dauert noch an, aber die Gasqualität und die generellen Erfahrungen des Betriebs eines Flugstromvergasers mit HTC-Kohle im Hochtemperaturbereich sind vielversprechend.

5.3.2 Lose Kooperation mit dem FZ-Jülich und der RWTH Aachen

Um quantitative und qualitative Aussagen über die mineralischen Bestandteile der Aschen treffen zu können, ist die Analyse mittels Diffraktometer und Hochtemperaturviskosimeter sinnvoll. Da diese Geräte am Lehrstuhl für Energiesysteme nicht vorhanden sind, wurden Kontakte sowohl zum Forschungszentrum Jülich als auch zur RWTH Aachen geknüpft. Im Rahmen einer losen Kooperation werden an der RWTH Aachen die Diffraktometeranalysen und am FZ Jülich die Untersuchungen zur Viskosität verschiedener Aschen durchgeführt.

5.4 Ziele

Die Projektziele haben sich im Berichtszeitraum nicht verändert und es ist zu erwarten, dass diese erreicht werden. Außerdem sind auch keine Ergebnisse dritter bekannt geworden, die Auswirkungen auf das Projekt haben.