

# Experimentelle und simulative Untersuchung der Wasserdampfvergasung von Klärschlamm und weiteren biogenen Brennstoffen

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Daniel Schweitzer  
aus Göppingen

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht  
Mitberichter: Univ.-Prof. Dr. Hermann Hofbauer

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 2018

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart  
2018



# Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeiten als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart. Zuallererst möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht sowie bei Univ.-Prof. Dr. Hermann Hofbauer für die Betreuung und Korrektur dieser Arbeit bedanken.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der folgenden nationalen und internationalen Forschungsprojekte erstellt:

- “Demonstration of Efficient Biomass Use for Generation of Green Energy and Recovery of Nutrients (DeBugger)“ (finanziert durch das EIT und die KIC InnoEnergy Förderplattform)
- “Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse (B2G)“ (finanziert durch das BMU und das BMWF)
- “Synthetische flüssige Kohlenwasserstoffe: Energiespeicher mit höchster Energiedichte (SynKWS)“ (finanziert durch die Helmholtz-Energy-Allianz)

Mein Dank gilt diesen Institutionen für ihre finanzielle Unterstützung, sowie den Projektpartnern (insbesondere der Firma Outotec, vertreten durch Ludwig Hermann und Dr. Tanja Schaaf), ohne deren Beitrag die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Die Erstellung einer Promotionsarbeit ist nicht möglich, ohne die Mithilfe aller Kolleginnen und Kollegen sowie der Studentinnen und Studenten des Instituts. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei all meinen Kolleginnen und Kollegen, sowie meinen Abteilungsleitern Heiko Dieter, Reinhold Spörl und Mariusz Zieba für die Zusammenarbeit in den vergangenen 6 Jahre bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei der Institutsverwaltung für die Unterstützung und Beratung bei allen organisatorischen und rechtlichen Angelegenheiten, den Mitarbeitern der Institutswerkstatt für die Unterstützung beim Bau der Versuchsanlagen, sowie bei

den Mitarbeitern des Institutslabors für die ausgezeichnete Arbeit bei der Analyse verschiedenster Proben bedanken.

Stellvertretend für alle Kolleginnen und Kollegen aus dem Institut und meiner Abteilung Dezentrale Energieumwandlung (DEU) möchte ich mich ganz besonders bei Nina Rothermel (geb. Armbrust), Marcel Beirow, Andreas Gredinger, Selina Hafner, Norman Poboss, Max Schmid und Gebhard Waizmann aus der Vergasungsforschung für die unzähligen Gespräche und Diskussionen bedanken.

Ebenso gilt mein Dank meinen Studentinnen und Studenten Kwaku Danso Adom, Yiyin Chen, Martin Jelinewski, Manuel Lorenz, Artur Lotz, Fabian Nagel, Sébastien Eduardo Soto Sommer, Fabian Sendelbach, Micha Wurster und Zhenwei Zhan, die mich beim Betrieb der experimentellen Einrichtungen und der Durchführung der wissenschaftlichen Untersuchungen unterstützt haben.

Für die Korrektur des Manuskripts möchte ich mich bei meinem Kollegen Andreas Gredinger und meiner Mutter Heidi Schweitzer bedanken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau Huyen Trang und meinem Sohn David Minh für die Geduld und das Verständnis für zahlreiche durchgearbeitete Wochenenden bedanken.

Remshalden, 28.01.2018

Daniel Schweitzer

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>Gleichungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>xxii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xxv</b>
<b>Ziele der Arbeit</b>	<b>xxvii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Gesellschaftlicher Hintergrund . . . . .	1
1.2 Aufbau der Arbeit . . . . .	2
1.3 Bereits veröffentlichte Teilergebnisse . . . . .	4
<b>2 Grundlagen der Wasserdampfvergasung</b>	<b>7</b>
2.1 Definition von thermochemischen Vergasungsverfahren . . . . .	7
2.2 Grundlagen der Vergasung . . . . .	8
2.3 Einteilung der Vergasungsverfahren . . . . .	10
2.4 Prinzip der Wasserdampfvergasungsverfahren . . . . .	11
2.4.1 Wasserdampfvergasung mittels eines Wärmeübertragers . . . . .	11
2.4.2 Wasserdampfvergasung mittels umlaufenden Bettmaterials . . . . .	12
2.5 Stand der Technik und Entwicklungsbedarf der Wasserdampfvergasung	14

2.5.1	Entwicklungsbedarf der Wasserdampfvergasung . . . . .	14
2.5.2	Herausforderungen bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen . . . . .	16
2.6	Definition aller Stoffströme der Wasserdampfvergasung . . . . .	16
2.7	Verfahrensparameter und Bewertungskriterien der Wasserdampfvergasung . . . . .	18
2.7.1	Verfahrensparameter des Vergasungsreaktors . . . . .	19
2.7.2	Bewertungskriterien für den Vergasungsprozess . . . . .	24
2.7.3	Verfahrensparameter des Verbrennungsreaktors . . . . .	27
2.7.4	Bewertungskriterien für den Verbrennungsprozess . . . . .	28
2.7.5	Bewertungskriterien für den Gesamtprozess . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Versuchsanlagen, Messmethoden und Versuchsmaterialien</b>	<b>33</b>
3.1	Beschreibung der Versuchsanlagen . . . . .	33
3.1.1	20 kW <sub>th</sub> -Wirbelschichtanlage . . . . .	34
3.1.2	5 kW <sub>th</sub> -Batch-Wirbelschichtanlage . . . . .	37
3.1.3	5 kW <sub>th</sub> -Semi-Batch-Vergasungsanlage . . . . .	37
3.2	Erfassung der Messgrößen . . . . .	39
3.3	Verwendete Versuchsmaterialien . . . . .	42
3.3.1	Brennstoffe . . . . .	42
3.3.2	Brennstoffaufbereitung . . . . .	43
3.3.3	Bettmaterialien und Additive . . . . .	44
3.3.4	Partikelgrößenverteilung der verwendeten Materialien . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Vorgehen und Ziele der Untersuchungen dieser Arbeit</b>	<b>47</b>
4.1	Einfluss biogener Brennstoffe auf das Produktgas . . . . .	48
4.2	Einfluss biogener Brennstoffe auf das Rauchgas . . . . .	50
4.3	Einfluss der Brennstoffasche auf den Gesamtprozess . . . . .	51
4.4	Einfluss biogener Brennstoffe auf den Gesamtprozess . . . . .	51
4.5	Experimentelle Rahmendaten . . . . .	52
4.5.1	Auswahl des hydrodynamischen Konzeptes . . . . .	52
4.5.2	Auswahl des geeigneten Vergasungsverfahrens . . . . .	53
4.5.3	Beschreibung des Temperatur- und Druckprofils . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Experimentelle Untersuchung der Vergasungseigenschaften</b>	<b>57</b>
5.1	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse . . . . .	57
5.2	Einsetzbarkeit der Brennstoffe in Wirbelschichtverfahren . . . . .	58
5.3	Einfluss der Brennstoffe auf das Produktgas . . . . .	59

5.3.1	Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung und -ausbeute . . .	59
5.3.2	Einfluss der Brennstoffe auf die Teerkonzentration . . . . .	62
5.3.3	Einfluss der Brennstoffe auf die Begleitgaskonzentration . . . . .	63
5.4	Einfluss der Konfigurationen auf die Begleitgaskonzentration . . . . .	68
5.5	Einfluss verschiedener Bettmaterialien auf die Begleitgaskonzentration .	68
5.6	Einfluss der Vergasungstemperatur auf das Produktgas . . . . .	71
5.7	Einfluss der Zirkulationsrate . . . . .	74
5.8	Begleitgaskonzentrationen im Verbrennungsreaktor . . . . .	76
5.8.1	Methodik der Verbrennungsuntersuchungen . . . . .	76
5.8.2	Verbrennung von Klärschlamm . . . . .	78
5.8.3	Verbrennung von Koks und Produktgas . . . . .	79
5.9	Einfluss der Asche auf den Vergasungsprozess . . . . .	81
5.9.1	Ascheschmelzverhalten und Agglomeration . . . . .	82
5.9.2	Einfluss von Mineralien auf die Wasserdampfvergasung . . . . .	85
5.9.3	Schwermetallbeladung der Aschen . . . . .	95
5.10	Zwischenfazit der experimentellen Untersuchungen . . . . .	98
5.10.1	Einfluss des Brennstoffes auf die Vergasung . . . . .	98
5.10.2	Einfluss der Asche auf den Prozess . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Elementarbilanzen</b>	<b>101</b>
6.1	Methodik der Prozessbilanzierung . . . . .	101
6.2	Bestimmung der im Koks gebundenen Stoffströme . . . . .	103
6.3	Bilanz der verschiedenen Elemente . . . . .	104
6.3.1	Kohlenstoffbilanz . . . . .	104
6.3.2	Sauerstoffbilanz . . . . .	106
6.3.3	Wasserstoffbilanz . . . . .	107
6.3.4	Stickstoffbilanz . . . . .	107
6.3.5	Schwefelbilanz . . . . .	108
6.3.6	Chlorbilanz . . . . .	109
6.4	Zwischenfazit der Elementarbilanzen . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Prozessmodellierung der Klärschlammvergasung</b>	<b>113</b>
7.1	Grundlagen der Vergasungssimulation . . . . .	114
7.2	Beschreibung des Modelles . . . . .	115
7.2.1	Aufbau der Prozesssimulation . . . . .	115
7.2.2	Vergasungsreaktor . . . . .	116

7.2.3	Verbrennungsreaktor . . . . .	121
7.2.4	Prozessverschaltung . . . . .	121
7.3	Überprüfung des Modells . . . . .	122
7.3.1	Energetische Bilanzierung der Wasserdampfvergasung . . . . .	125
7.3.2	Sensitivität des Prozesses auf Betriebsparameter . . . . .	128
7.4	Ergebnisse der Prozesssimulation . . . . .	131
7.4.1	Einfluss verschiedener Verfahrensparameter auf den Prozess . . . . .	131
7.4.2	Einfluss der Asche auf den Prozess . . . . .	134
7.5	Zusammenfassung der Prozesssimulation . . . . .	139
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	141
8.2	Ausblick . . . . .	144
8.3	Rückgewinnung von Ressourcen . . . . .	144
8.3.1	Phosphor als Ressource . . . . .	144
8.3.2	Rückgewinnung von Ammoniak . . . . .	145
<b>A</b>	<b>Potential an biogenen Brennstoffen</b>	<b>147</b>
A.1	Potential von holzartigen Brennstoffen . . . . .	148
A.2	Potential von Klärschlamm . . . . .	149
A.2.1	Aktuelle Klärschlammnutzung in Europa und Deutschland . . . . .	149
A.2.2	Rückgewinnung von Mineralien und Nährstoffen . . . . .	150
A.3	Potential von Tiergülle . . . . .	151
A.3.1	Phänomen des Gülleüberschusses . . . . .	151
A.3.2	Gülle als Brennstoffpotential . . . . .	152
A.4	Thermische Nutzung der Brennstoffe . . . . .	152
<b>B</b>	<b>Beschreibung der Gasesstechnik</b>	<b>155</b>
B.1	Kontinuierliche Gasanalytik . . . . .	155
B.1.1	Messung von Produktgasen . . . . .	155
B.1.2	Messung von Rauchgasen . . . . .	156
B.1.3	Verwendete Gasanalytoren . . . . .	156
B.2	Diskontinuierliche Gasesstechnik . . . . .	157
B.2.1	Teermessung . . . . .	157
B.2.2	Nasschemische Messung von NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S und Cl . . . . .	159
B.2.3	Genauigkeit der nasschemischen Messverfahren . . . . .	163



<b>C</b>	<b>Reproduzierbarkeit der Ergebnisse</b>	<b>165</b>
<b>D</b>	<b>Analyseergebnisse</b>	<b>167</b>
	D.1 Analyseergebnisse der Klärschlammchargen . . . . .	167
	D.2 Analyseergebnisse der Holzpelletchargen . . . . .	168
	D.3 Analyseergebnisse der Koksproben . . . . .	169
<b>E</b>	<b>Ergebnistabellen der Versuchspunkte</b>	<b>171</b>
	E.1 Ergebnisse der Vergasungsversuche . . . . .	171
	E.2 Ergebnisse der Aschereduktionsversuche . . . . .	178
<b>F</b>	<b>Ergebnistabellen Bilanzen</b>	<b>181</b>
<b>G</b>	<b>Anhang G</b>	<b>183</b>
	G.1 Vergleich verschiedener Sauerstoffträger für den CL-Prozess . . . . .	183
	G.2 Schwermetallgrenzwerte für Klärschlammasche als Ersatzdünger . . . . .	184
	G.3 Vergleich experimenteller Daten und Gleichgewichtssimulation . . . . .	185
	G.4 Rahmenbedingungen Simulation . . . . .	186
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip der Vergasung . . . . .	8
2.2	Prinzip der Wasserdampfvergasung mittels umlaufenden Bettmaterials	13
2.3	Prinzip der SER Wasserdampfvergasung . . . . .	14
2.4	Stoffströme der Vergasung . . . . .	17
3.1	Vereinfachtes Schaubild der 20 kW <sub>th.</sub> -Wirbelschichtanlage . . . . .	34
3.2	Vereinfachtes Schaubild der 5 kW <sub>th.</sub> -Batch-Wirbelschichtanlage . . . . .	38
3.3	Vereinfachtes Schaubild der 5 kW <sub>th.</sub> -Semi-Batch-Vergasungsanlage . . . . .	38
3.4	Verteilungssumme der verwendeten Materialien . . . . .	45
4.1	Vereinfachtes Prozessfließbild eines Wasserdampfvergasungsprozesses . . . . .	50
4.2	SER-Vergasung von Klärschlamm und Holzpellets . . . . .	54
4.3	T- und P-Profile der DFB Wasserdampfvergasung von Klärschlamm . . . . .	56
5.1	Einfluss verschiedener Brennstoffe auf das Produktgas . . . . .	61
5.2	Begleitgaskonzentration im Produktgas für verschiedene Brennstoffe . . . . .	64
5.3	Begleitgaskonzentration im Produktgas in Abhängigkeit von der Brennstoffzusammensetzung . . . . .	67
5.4	Einfluss verschiedener Bettmaterialien auf die Begleitgaskonzentration . . . . .	69
5.5	Einfluss der Vergasungstemperatur $\vartheta^{Ga}$ auf das Produktgas . . . . .	73
5.6	Einfluss der Zirkulationsrate $\Phi_{ZR}$ auf das Produktgas . . . . .	75
5.7	Begleitgaskonzentrationen im Rauchgas bei der Verbrennung von Klärschlamm und Holzpellets . . . . .	80
5.8	Begleitgaskonzentrationen im Rauchgas bei der Verbrennung von Klärschlammkoks und Produktgas . . . . .	81
5.9	Aufnahmen eines Schliffbildes mit einem Lichtmikroskop . . . . .	83
5.10	Summenkurve des Bettmaterials bei verschiedenen Brennstoffkorngrößen . . . . .	84
5.11	Prinzip des Chemical Looping Verfahrens . . . . .	86
5.12	Wasserdampfvergasung unter Berücksichtigung des Sauerstofftransportes . . . . .	86

5.13	Thermodyn. Gleichgewicht von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei versch. Gasatmosphären . . .	88
5.14	Reaktionsverlauf in einer reduzierenden Atmosphäre . . . . .	92
5.15	Reaktionsverlauf verschiedenen $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ Verhältnissen . . . . .	94
5.16	Reaktionsverlauf bei verschiedenen Temp. und $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ Verhältnissen . . . .	94
5.17	Reaktionsverlauf bei verschiedenen Gasen und $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ Verhältnissen . . . .	94
5.18	Schwermetallkonzentration der Brennstoffe in Relation zum Grenzwert	97
6.1	Anteil Brennstoff-C im Produktgas bei verschiedenen Konfigurationen .	105
6.2	Elementarbilanzen des Prozesses für die verschiedenen Brennstoffe . . .	111
7.1	Vereinfachter Aufbau des Gesamtmodells . . . . .	116
7.2	Aufbau des Pyrolysemodells . . . . .	117
7.3	Elementarverhältnisse des Kokeses . . . . .	119
7.4	Aufbau des Vergasungsmodells . . . . .	120
7.5	Gewählte Prozessverschaltung . . . . .	122
7.6	Überprüfung des Klärschlammvergasungsmodells . . . . .	124
7.7	Energieströme des Vergasungsprozesses . . . . .	125
7.8	Normiertes Energieflussdiagramm des Vergasungsprozesses . . . . .	127
7.9	Normierte Energiebilanz des Vergasungsreaktors . . . . .	127
7.10	Sensitivität verschiedener Parameter auf den Vergasungsprozess . . . .	130
7.11	Einfluss der Reaktortemperaturen auf die Wasserdampfvergasung . . .	133
7.12	Einfluss der Reaktortemperaturen bei einem Ascheanteil von 92 % . . .	136
7.13	Einfluss des Ascheanteils bei verschiedenen Vergasungstemperaturen . .	137
7.14	Einfluss des Ascheanteils bei verschiedenen Verbrennungstemperaturen	138
B.1	Aufbau der Gasanalysestränge . . . . .	155
B.2	Messaufbau für die nasschemische Teermessung . . . . .	159
B.3	Messaufbau für die nasschemische $\text{NH}_3$ -, $\text{H}_2\text{S}$ - und Cl-Analyse . . . . .	160
B.4	Genauigkeit der nasschemischen Messverfahren . . . . .	163
C.1	Gaszusammensetzung und Gasausbeute der Referenzpunkte . . . . .	165
G.1	Produktgaszusammensetzung im Experiment und Gleichgewicht . . . .	185

# Tabellenverzeichnis

2.1	Hauptreaktionen der Wasserdampfvergasung . . . . .	10
2.2	Zulässige NO <sub>x</sub> und SO <sub>x</sub> Grenzwerte . . . . .	30
3.1	Zusammensetzung der verschiedenen Brennstoffe . . . . .	43
3.2	Zusammensetzung der verwendeten Bettmaterialien . . . . .	44
5.1	Elementarzusammensetzung des gravimetrischen Teerrückstandes . . . . .	63
5.2	Reduzierende und oxidierende Reaktionen und deren Enthalpien . . . . .	87
5.3	Freigesetzter Sauerstoff bei den verschiedenen Reduktionsschritten . . . . .	89
A.1	Brennstoffpotentiale verschiedener biogener Brennstoffe . . . . .	153
B.1	Verwendete Gasanalysatoren und deren Messprinzipien . . . . .	157
D.1	Zusammensetzung der verschiedenen Klärschlammchargen . . . . .	167
D.2	Aschezusammensetzung der Klärschlammchargen und der Bettasche . . . . .	168
D.3	Spurenelementkonzentration der verschiedenen Klärschlammchargen . . . . .	168
D.4	Zusammensetzung der verschiedenen Holzpelletchargen . . . . .	168
D.5	Zusammensetzung der Koksproben . . . . .	169
E.1	Ergebnistabelle SER Vergasung von Klärschlamm . . . . .	171
E.2	Ergebnistabelle der Reproduzierbarkeitsversuche . . . . .	172
E.3	Ergebnistabelle der Brennstoffvariation . . . . .	173
E.4	Ergebnistabelle der Bettmaterialvariation . . . . .	174
E.5	Ergebnistabelle der Temperaturvariation (1) . . . . .	175
E.6	Ergebnistabelle der Temperaturvariation (2) . . . . .	176
E.7	Ergebnistabelle der Zirkulationsratenvariation . . . . .	177
E.8	Ergebnistabelle der Aschereduktion von H <sub>2</sub> bei verschiedenen Gasen . . . . .	178
E.9	Ergebnistabelle der Aschereduktion von H <sub>2</sub> bei verschiedenen Temp. . . . .	179
E.10	Ergebnistabelle der Aschereduktion von CO und Gasmischungen . . . . .	180

F.1	Kohlenstoffbilanz . . . . .	181
F.2	Sauerstoffbilanz . . . . .	181
F.3	Wasserstoffbilanz . . . . .	182
F.4	Stickstoffbilanz . . . . .	182
F.5	Schwefelbilanz . . . . .	182
F.6	Chlorbilanz . . . . .	182
G.1	Vergleich verschiedener Sauerstoffträger für den CL-Prozess . . . . .	183
G.2	Schwermetallgrenzwerte für Klärschlammasche als Düngestoff . . . . .	184
G.3	Rahmenbedingungen Simulation . . . . .	186



# Gleichungsverzeichnis

2.1	Brennstofftrocknung . . . . .	10
2.2	Primärentgasung . . . . .	10
2.3	Primärteercrackung und -reformierung . . . . .	10
2.4	Sekundärteercrackung und -reformierung . . . . .	10
2.5	H <sub>2</sub> Verbrennung . . . . .	10
2.6	CO Verbrennung . . . . .	10
2.7	CH <sub>4</sub> Verbrennung . . . . .	10
2.8	Trockene Reformierung . . . . .	10
2.9	Dampf Methanreformierung . . . . .	10
2.10	Wasser-Gas Shiftreaktion . . . . .	10
2.11	Kohlenstoffoxidation . . . . .	10
2.12	Partielle Kohlenstoffoxidation . . . . .	10
2.13	Boudoard Gleichgewichtsreaktion . . . . .	10
2.14	Wassergas Reaktion . . . . .	10
2.15	Heterogene Methanisierungsreaktion . . . . .	10
2.16	Kalzinierungs-/ Karbonatisierungsreaktion . . . . .	13
2.17	$\Phi_{SB,wf}$ : Definition des Dampf-/Brennstoffverhältnis . . . . .	20
2.18	$\Phi_{SB,waf}$ : Definition des Dampf-/Brennstoffverhältnis . . . . .	20
2.19	$\chi_{SC}$ : Definition des Dampf- zu Kohlenstoffverhältnis . . . . .	21
2.20	$\Phi_{WHSV,i.r.}$ : Definition der Raumeschwindigkeit . . . . .	21
2.21	$\Phi_{WHSV,waf}$ : Definition der Raumeschwindigkeit . . . . .	21
2.22	$\tau_{ST}$ : Definition der Raumzeit . . . . .	21
2.23	$t_{ST}$ : Definition der (realen) Gasverweilzeit . . . . .	21
2.24	$\Phi_{FB,i.r.}$ : Definition der Flächenbelastung . . . . .	22
2.25	$\Phi_{FB,waf}$ : Definition der Flächenbelastung . . . . .	22
2.26	$\Phi_{ZR,i.r.}$ : Definition der Definition der Zirkulationsrate . . . . .	22
2.27	$\Phi_{ZR,waf}$ : Definition der Zirkulationsrate . . . . .	22
2.28	$t_{VD}$ : Definition der Verweildauer . . . . .	23

2.29	$\tau_{VD}$ : Definition der Verweildauer . . . . .	23
2.30	$u_{FG}$ : Definition der Fluidisierungsgeschwindigkeit des Vergasungsreaktors	23
2.31	$Y^{PG}$ : Definition der Produktgasausbeute . . . . .	25
2.32	$y_i^{PG}$ : Definition der Produktgaszusammensetzung . . . . .	25
2.33	$y_i^{PG,ges}$ : Definition der Produktgasgesamtzusammensetzung . . . . .	26
2.34	$Y^{PG,ges}$ : Definition der Komponentengasausbeute . . . . .	26
2.35	$Y^{PG,ges}$ : Definition der Teerausbeute . . . . .	26
2.36	$Y^{PG,ges}$ : Definition der Gesamtgasausbeute . . . . .	26
2.37	$\eta^{PG}$ : Definition des Kaltgaswirkungsgrades . . . . .	26
2.38	$n^{Co}$ : Definition der Luftzahl des Verbrennungsreaktors . . . . .	28
2.39	$u_{FG}^{Co}$ : Definition der Fluidisierungsgeschwindigkeit des Verbrennungsreaktors	28
2.40	$y_i^{RG}$ : Definition der Rauchgaszusammensetzung . . . . .	29
2.41	$X^{PG,Rezi}$ : Definition der Produktgasrezirkulationsrate . . . . .	31
2.42	$Y^{GG}$ : Definition der Gesamtgasausbeute . . . . .	31
2.43	$\eta_{CGE}^{GG}$ : Definition des Gesamtkaltgaswirkungsgrades . . . . .	31
2.44	$\eta_{BNG}$ : Definition des Brennstoffnutzungsgrades . . . . .	32
3.1	$M^{WS}$ : Berechnung des Bettinventars . . . . .	40
3.2	$\dot{V}^{Gas}$ : Berechnung des Gasstroms am Ausgang des Vergasungsreaktors . .	41
3.3	$\dot{V}^{PG}$ : Berechnung des Produktgasstroms . . . . .	41
5.1	Reaktionsgleichung zur Bildung von Ammoniumchlorid . . . . .	66
5.2	Reaktionsgleichung der Ammoniakreformierung . . . . .	68
5.3	Reaktionsgleichung zur Bildung von Kalziumsulfid . . . . .	70
5.4	Reaktionsgleichung zur Bildung von Kalziumsulfat . . . . .	70
5.5	Reaktionsgleichung der Entschwefelungsreaktion . . . . .	70
5.6	Allgemeine Form von Oxidationsreaktionen von Metallen . . . . .	86
5.7	Allgemeine Form von Reduktionsreaktionen von Metalloxiden . . . . .	86
5.8	Reaktionsfortschritt der Reduktion von $Fe_2O_3$ . . . . .	89
5.9	$r_i(t)$ : Definition der Reduktionsrate . . . . .	91
5.10	$U_i$ : Definition des Reaktionsumsatzes . . . . .	91
5.11	$X_i$ : Umrechnung des Reaktionsumsatzes in den Reaktionsfortschritt . . .	91
7.1	Energiebilanz des Vergasungsreaktors . . . . .	126
7.2	Vereinfachte Formel zur Berechnung des Feststoffzirkulationsstromes . . .	126
7.3	Definition der normierten Wärme- und Enthalpieströme . . . . .	126



# Symbolverzeichnis

## Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$A$	$m^2$	Fläche (allgemein)
$c_i$	$g \cdot m^{-3}$	Massenkonzentration (der Komponente i)
$d$	$m$	Durchmesser
$g$	$m \cdot s^{-2}$	Erdbeschleunigung ( $9,81 m \cdot s^{-2}$ )
$h$	$m$	(Wirbelbett-) Höhe
$h_k^i$	$J \cdot kg^{-1}$	spez. Enthalpie (der Komponente i) bei Temperatur k (Bezugstemperatur 25 °C)
$\dot{H}^i$	$W$	Enthalpiestrom (der Komponente i) (Bezugstemperatur 25 °C)
$H_*^i$	-	normierte Enthalpie (der Komponente i)
$H_u$	$MJ \cdot kg^{-1}$	Heizwert (Bezugstemperatur 25 °C) (der Komponente bzw. des Stoffstroms i)
$H_o$	$MJ \cdot kg^{-1}$	Brennwert (Bezugstemperatur 25 °C) (der Komponente bzw. des Stoffstroms i)
$M_i$	$kg$	Masse (der Komponente i)
$\dot{M}_i$	$kg \cdot s^{-1}$	Massenfluss (der Komponente i)
$\tilde{M}_i$	$g \cdot mol^{-1}$	Molare Masse (der Komponente i)
$n$	-	Luftzahl
$N$	-	Anzahl
$\dot{N}_i$	$mol \cdot s^{-1}$	Stoffstrom (der Komponente i)
$p$	$bar$	Druck
$P$	$W$	Leistung

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$\dot{Q}^i$	$W$	Wärmestrom (der Komponente i)
$Q_*^i$	-	normierte Wärme (der Komponente i)
$r_i$		Reaktionsrate (der Komponente i)
$R^2$	-	Bestimmtheitsmaß
$t$	$s$	Zeit
$T^i$	$K$	Temperatur (der Komponente i)
$u$	$m \cdot s^{-1}$	Gas-Leerrohrgeschwindigkeit
$U_i$		Reaktionsumsatz (der Komponente i)
$V$	$m^3$	Volumen
$\dot{V}_i$	$m^3 \cdot s^{-1}$	Volumenstrom (der Komponente i)
$X$	-	Reaktionsfortschritt
$X$	-	Produktgasrezirkulationsrate
$x_i$	$kg \cdot kg^{-1}$	Masseanteil (der Komponente i)
$y_i$	$m^3 \cdot m^{-3}$	Volumenanteil (der Komponente i)
$Y^i$	$m^3 \cdot kg^{-1}$	Gasausbeute (der Komponente i)

## Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$\gamma_i$	$kg \cdot kg^{-1}$	Konzentration (der Komponente i) im Brennstoff
$\Delta$	-	Differenz
$\eta$	-	Wirkungsgrad
$\vartheta^i$	$^{\circ}C$	Temperatur (der Komponente i)
$\mu$	$kg \cdot kg^{-1}$	spezifische Verbrennungsluftmenge
$\tau$	$s$	Zeit
$\Phi_{SB}$	$kg_{H_2O} \cdot kg_{BS}^{-1}$	Dampf-/Brennstoffverhältnis
$\Phi_{WHSV}$	$kg_{BS} \cdot (h \cdot kg_{Bett})^{-1}$	Raumgeschwindigkeit
$\Phi_{FB}$	$kg_{BS} \cdot (s \cdot m_{Bett}^2)^{-1}$	Flächenbelastung
$\Phi_{ZR}$	$kg_{Bett} \cdot kg_{BS}^{-1}$	Zirkulationsrate

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$\chi_i$	$mol \cdot mol^{-1}$	Stoffverhältnis
$\omega$	-	Nutzungsgrad

## Indizes

Abkürzung	Bedeutung
A	Asche
AA	Ascheablass
Bett	Wirbelschicht-Bettmaterial
Br	Brennstoff
BNG	Brennstoffnutzungsgrad
BZ	Bettmaterialzugabe
Co	Verbrennungsreaktor
CoZB	Zusatzbrennstoff des Verbrennungsreaktors
CGE	Kaltgaswirkungsgrad (engl.: cold-gas-efficiency)
exp	Experiment
FB	Flächenbelastung
FG	Fluidisierungsgeschwindigkeit
FW	fühlbare Wärme
(g)	gasförmig (Aggregatzustand) (engl.: gaseous)
Ga	Vergasungsreaktor
GG	(thermodynamisches) Gleichgewicht
GG	Gesamtgas
ges	gesamt
HGF	Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren
i.r.	im Rohzustand
K	Koks
L	Luft

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Abkürzung	Bedeutung
Lo	spezifische Luftmenge für eine stöchiometrische Verbrennung
LZ	Luftzahl
ox	vollständig oxidierte Form
PG	Produktgas
red	vollständig reduzierte Form
RG	Rauchgas
Rezi	Rezirkulationsgrad
(s)	fest (Aggregatzustand) (engl.: solid)
SB	Dampf- zu Brennstoffverhältnis (engl.: Steam-to-Biomass ratio)
SC	Dampf- zu Kohlenstoffverhältnis (engl.: Steam-to-Carbon ratio)
sim	Simulation
ST	Raumzeit (engl.: space time)
th	thermisch
tr	trocken
TS	Trockensubstanz
Verd	Verdünnung
VD	Verweildauer
VM	Vergasungsmedium
waf	im wasser und aschefreien Zustand
wf	im wasserfreien Zustand
WHSV	Raumgeschwindigkeit (engl.: weight-hourly-space velocity)
WS	Wirbelschicht
ZB+	zirkulierendes Bettmaterial (welches in den Vergasungsreaktor fließt)
ZB-	zirkulierendes Bettmaterial (welches in den Verbrennungsreaktor fließt)
ZF	Filter und Zyklon
ZR	Zirkulationsrate

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

---

Abkürzung	Bedeutung
-----------	-----------

---

Die Bedeutung chemischer Konstitutionsformeln wird nicht separat angegeben, sondern auf entsprechende Literaturquellen verwiesen [69].

## Abkürzungen

---

Abkürzung	Bedeutung
-----------	-----------

---

a	Jahr
AER	absorptionsunterstützte Reformierung (engl.: Absorption Enhanced Reforming)
Br	Brennstoff
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
bzw.	beziehungsweise
BFB	stationäre Wirbelschicht (engl.: Bubbling Fluidized Bed)
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
BTX	Benzol, Toluol und Xylol
ca.	circa
CAPEX	Investitionsausgaben (engl.: capital expenditure)
CCS	CO <sub>2</sub> Abscheidung und Lagerung (engl.: Carbon Capture and Storage)
CCU	CO <sub>2</sub> Abscheidung und Nutzung (engl.: Carbon Capture and Utilisation)
CFB	zirkulierende Wirbelschicht (engl.: Circulating Fluidized Bed)
CL	Chemical Looping
EIT	European Institute of Innovation & Technology
DFB	dual zirkulierende Wirbelschicht (engl.: Dual Fluidized Bed)

---

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Abkürzung	Bedeutung
E	Einwohner
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
et al.	und andere (latein: et alii / et aliae / et alia)
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
ggf.	gegebenenfalls
ha	Hektar (10.000 m <sup>2</sup> )
HP	Holzpellets
i. N.	im Normzustand (T = 273,15 K; p = 1,01325 bar)
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
insb.	insbesondere
KIC	Knowledge Innovation Community
KS	Klärschlamm
Ma.-% <sub>i</sub>	prozentuale Massenkonzentration (der Komponente i) in 100·kg·kg <sup>-1</sup>
MFC	Massendurchflussregler (engl.: Mass Flow Controller)
MFM	Massendurchflussmesser (engl.: Mass Flow Meter)
Mol.-% <sub>i</sub>	prozentuale Stoffkonzentration (der Komponente i) in 100·mol·mol <sup>-1</sup>
n. a.	nicht analysiert
n. b.	nicht bestimmbar (unterhalb der Bestimmungsgrenze)
ppbv <sub>i</sub>	volumetrische Gaskonzentration (der Komponente i) in 10 <sup>-9</sup> ·m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> (engl.: parts per billion)
ppmv <sub>i</sub>	volumetrische Gaskonzentration (der Komponente i) in 10 <sup>-6</sup> ·m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> (engl.: parts per million)
RiG	Rindergülle
RME	Rapsmethylester
SER	sorptionsunterstützte Reformierung (engl.: Sorption Enhanced Reforming)
SwG	Schweinegülle
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Abkürzung	Bedeutung
TGA	thermogravimetrische Analyse
TU	Technische Universität
usw.	und so weiter
VE	vollentsalztes (Wasser)
Vol.-% <sub>i</sub>	prozentuale Volumenkonzentration (der Komponente i) in $100 \cdot m^3 \cdot m^{-3}$
WS	Wirbelschicht
z. B.	zum Beispiel

Die Bedeutung von SI-Einheiten wird nicht separat angegeben, sondern auf entsprechende Literaturquellen verwiesen [46].





# Kurzfassung

Die allotherme Zweibett-Wirbelschichtwasserdampfvergasung ist ein thermochemisches Konversionsverfahren zur Umwandlung eines festen Brennstoffes in ein wasserstoffreiches und hochqualitatives Produktgas. Mittels experimenteller und simulativer Methoden wurde der Einfluss verschiedener kostengünstiger biogener Brennstoffe wie Klärschlamm, Rinder- und Schweinegülle sowie Holzpellets (als Referenzbrennstoff) auf den Vergasungsprozess untersucht.

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wasserdampfvergasung dieser biogenen Brennstoffe möglich ist: Im relevanten Temperaturbereich von 750 - 950 °C bildeten sich keine Bettagglomerationen; jedoch versinterte, bei der Verwendung von sehr aschereichen Brennstoffen wie z. B. Klärschlamm, die Asche in mechanisch stabile Sinterklumpen, welche zu hydrodynamischen Problemen im Prozess führen können. Untersuchungen zeigten, dass sich durch eine Brennstoffaufmahlung die Korngrößenverteilung dieser Sinterklumpen beeinflussen lässt. Es zeigte sich, dass sich die hydrodynamischen Probleme bei den verwendeten Versuchsanlagen durch eine Aufmahlung auf eine maximale Brennstoffkorngrößenverteilung von 2 mm minimieren lassen.

Untersuchungen der Vergasungseigenschaften der biogenen Brennstoffe zeigten, dass eine hohe Produktgasausbeute von 0,7 - 0,8  $\text{m}^3_{\text{i.N.}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$  erreicht werden kann. Damit liegt die Produktgasausbeute der biogenen Brennstoffe nur ca. 20 % unterhalb der Produktgasausbeute von Holzpellets. Ebenso unterscheidet sich die Zusammensetzung des Produktgases zwischen den verschiedenen Brennstoffen nur leicht. Lediglich für Klärschlamm wurden höhere  $\text{H}_2$ -Konzentrationen und etwas geringere  $\text{CO}$ -Konzentrationen im Produktgas gemessen.

Zu berücksichtigen ist allerdings eine deutlich erhöhte Konzentration an Begleitgasen im Produktgas bei der Vergasung von biogenen Brennstoffen. So wurden insbesondere für Klärschlamm sehr hohe (gravimetrische) Teerausbeuten von bis zu 90  $\text{g}_{\text{Teer}}/\text{kg}_{\text{Br,waf}}$  gemessen. Auch wurden bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen hohe  $\text{NH}_3$ -Kon-

zentrationen von bis zu 6 Vol.-%<sub>tr.</sub>, H<sub>2</sub>S-Konzentrationen von bis zu 7000 ppmv<sub>tr.</sub> und Cl-Konzentrationen von bis zu 1300 ppmv<sub>tr.</sub> gemessen. Ebenso stiegen die Konzentrationen an Begleitgasen (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl) im Rauchgas des Verbrennungsreaktors deutlich an. Jedoch zeigte sich, dass sich durch die Wahl eines geeigneten Bettmaterials die Konzentrationen der Begleitgase im Produktgas des Vergasungsreaktors deutlich senken lassen. Insbesondere Kalkstein eignet sich zur Senkung der Teerkonzentration im Produktgas. Bereits bei niedrigen Kalkanteilen im Bettmaterial von 20 Ma.-% konnte die Teerkonzentration um über 80 % gesenkt werden. Zusätzlich zeigte Kalkstein auch eine senkende Wirkung auf die NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Produktgas.

Weitere experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die sich anreichernde Asche im Bettmaterial zu unerwünschten Oxidations- und Reduktionsreaktionen im Prozess führen kann: Reduktionsreaktionen der Brennstoffasche im Vergasungsreaktor können zu einem Sauerstofftransport vom Verbrennungs- in den Vergasungsreaktor und folglich zu einer Senkung der H<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen im Produktgas führen. Solch ein Redox-System kann die Produktgasausbeute senken und die Wärmebilanz verschieben.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wurde ein Prozessmodell der Wasserdampfvergasung von Klärschlamm erstellt. Aus diesem Modell konnte eine Energiebilanz des Prozesses abgeleitet werden. Die Ergebnisse dieser Prozesssimulation zeigten, dass, im Gegensatz zur Vergasung von Holzpellets, aufgrund des niedrigeren Brennstoffumsatzes im Vergasungsreaktor bei Vergasungstemperaturen von 800 °C keine zusätzliche Energiezufuhr in den Verbrennungsreaktor notwendig ist. Mittels der Prozesssimulation konnten Kaltgaswirkungsgrade von nahezu 70 % berechnet werden. Auch zeigte sich, dass die durch die Asche hervorgerufenen Nebenreaktionen einen signifikanten Einfluss auf die Gesamteffizienz des Prozesses haben.

# Abstract

The allothermal dual fluidised bed steam gasification process is a thermochemical conversion process for converting a solid fuel into a hydrogen-rich and high quality product gas. By using experimental and simulative methods, the effect of different low-cost biogenic fuels such as sewage sludge, cattle- and pig manure as well as wood pellets (as reference fuel) on the gasification process was investigated.

The experimental investigations have shown that steam gasification of these biogenic fuels is possible: In the relevant temperature range of 750 - 950 °C, no bed agglomerations were created; however, when using ash-rich fuels such as sewage sludge, the ash sintered into mechanically stable ash clusters, which can cause hydrodynamical problems in the process. Investigations have shown that the fuel preparation can influence the particle size distribution of these ash clusters. It was shown that the hydrodynamic problems of the used experimental plants can be minimised by grinding the fuel to a maximal particle size of 2 mm.

Gasification experiments of the biogenic fuels have shown that a high gas yield of 0.7 - 0.8 m<sup>3</sup>/kg<sub>fuel,daf</sub> can be achieved. Hence the gas yield of the biogenic fuel is just about 20 % below the gas yield of wood pellets. Likewise the product gas composition varies only slightly between the fuels. Just for sewage sludge higher H<sub>2</sub>-concentrations and slightly lower CO-concentrations in the product gas were measured.

But the significantly higher concentration of trace gases in the product has to be considered, when gasifying biogenic fuels. Especially for sewage sludge very high (gravimetric) tar yields of up to 90 g<sub>tar</sub>/kg<sub>fuel,daf</sub> were measured. Furthermore, when gasifying biogenic fuels, high NH<sub>3</sub> concentrations of up to 6 vol.-%<sub>dry</sub>, H<sub>2</sub>S-concentrations of up to 7000 ppmv<sub>dry</sub> and Cl-concentrations of up to 1300 ppmv<sub>dry</sub> were measured. Likewise the concentration of trace gases (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl) in the flue gas of the combustor increased significantly. However, it was shown that by selecting suitable bed materials, the concentration of these trace gases in the product gas of the gasifier can be reduced significantly. Especially limestone is suitable for reducing the tar concentration in the

product gas. Even at a low limestone content of 20 wt.-% in the bed material, the tar concentrations can be reduced by about 80 %. Furthermore limestone showed a positive effect on reducing the  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations in the product gas.

Additional experiments have shown that the accumulating ash can cause undesired oxidation and reduction reactions in the process: reduction reactions of the fuel ash in the gasifier can lead to an oxygen transport from the combustor into the gasifier and hence to a decrease of the  $\text{H}_2$ - and  $\text{CO}$ -concentration in the product gas. Such a redox-system can decrease the gas yield and shift the heat balance.

Based on the experimental data, a process model was created for the steam gasification of sewage sludge. By using this model a energy balance of the process was derived. The results of the process simulations showed that, in comparison to the gasification of wood pellets, due to the lower fuel conversion, no additional energy is necessary in the combustion reactor at gasification temperatures of 800 °C. By using process simulations cold gas efficiencies close to 70 % were calculated. Furthermore it was shown that the side reactions caused by the ash can have a significant effect on the overall efficiency of the process.

# Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener biogener Brennstoffe auf die Wasserdampfvergasung. Zwar wurden bereits in früheren Arbeiten verschiedene Brennstoffe untersucht, jedoch wird in dieser Arbeit deren Einfluss wesentlich detaillierter und umfassender betrachtet. Dazu wurde der Schwerpunkt auf folgende Themenfelder gelegt:

## 1. Verhalten der biogenen Brennstoffe in einer Wirbelschicht:

In diesem Themengebiet wurde das Verhalten der biogenen Brennstoffe in einem Wirbelschichtprozess untersucht. Dies beinhaltet Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten und zur Bildung von Bett- und Ascheagglomerationen. Daraus wurde die Einsetzbarkeit der Brennstoffe in Wirbelschichtprozessen bewertet und der Einfluss verschiedener Brennstoffe auf das Fluidisierungsverhalten und die Hydrodynamik untersucht.

## 2. Einfluss der biogenen Brennstoffe auf den Vergasungsprozess:

In diesem Themengebiet wurden die Ergebnisse von experimentellen Vergasungsuntersuchungen mit verschiedenen Brennstoffen verglichen. Vergleichsparameter waren z. B. Brennstoffumsatz, Gasqualität und Gasausbeute. Dabei zeigte sich, dass höhere Stickstoff-, Schwefel- und Chlorkonzentration in den biogenen Brennstoffen die Qualität der Gasströme beeinflussen. Auch zeigte sich, dass der erhöhte Aschegehalt der biogenen Brennstoffe zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann.

## 3. Prozessbilanzierung und -simulation:

Um den Gesamtprozess bewerten zu können, sind Kenntnisse über dessen Gesamteffizienz notwendig. Die dafür notwendigen Werte können nur zum Teil in den experimentellen Versuchsanlagen gewonnen werden. Daher wurde ausgehend von den experimentellen Ergebnissen ein Prozessmodell entwickelt, aus dem sich die notwendigen Werte für eine Gesamtprozessbewertung ableiten lassen.



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Gesellschaftlicher Hintergrund

Durch verschiedene nationale und internationale Klimaschutzabkommen und Gesetze befindet sich insbesondere die deutsche und mitteleuropäische Energiebranche im Wandel. So ist es z. B. das erklärte Ziel der Bundesrepublik Deutschland die Treibhausgasemissionen bis 2020 um 40 % und bis 2050 um 80 - 95 %, bezogen auf das Bezugsjahr 1990, zu senken [39]. Neben der Energiebranche befinden sich auch andere für diese Arbeit relevante Wirtschaftsbereiche wie z. B. die Landwirtschaft und die Klärschlamm Entsorgung im Umbruch:

- Im Zuge der Energiewende wurden in der vergangenen Dekade erneuerbare Energieträger durch verschiedene Förderungs- und Subventionsmaßnahmen massiv ausgebaut: So stieg z. B. die installierte Leistung zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien von 4,2 GW im Jahr 1990 auf 103,6 GW im Jahr 2016 stark an [42]. Unter anderem verursacht der starke Kapazitätsanstieg dieser dezentralen, witterungsabhängigen Energiequellen regionale und zeitabhängige Schwankungen im Stromnetz, wodurch kostspielige Eingriffe in das Stromnetz und langwierige Umbaumaßnahmen notwendig sind [194].

Zusätzlich sind in den letzten Jahren die Anzahl und die Kapazität von Biogasanlagen stark angestiegen [41]. Der dafür zunehmende Anbau von Energiepflanzen (überwiegend Mais) führt zu kritischen Diskussionen über den Ausbau von erneuerbaren Energien im Allgemeinen und Bioenergie im Speziellen.

- Im Bereich der Nahrungsmittelproduktion nahm in den vergangenen Jahrzehnten der Marktanteil von landwirtschaftlichen Kleinbetrieben ab, wohingegen der

Marktanteil von Großbetrieben stark zunahm. Insbesondere durch den zunehmenden Futtermittelhandel [64] ist eine räumliche Entkopplung der Futtermittelproduktion und der Nutztierhaltung möglich. Dadurch bildeten sich in Deutschland Regionen mit einem hohen Viehbestand wie z. B. Schleswig-Holstein und Niedersachsen [53]. Durch diese zunehmende Industrialisierung der Viehhaltungsbetriebe konnten große Kostensenkungen erreicht werden; jedoch führte die steigende Viehdichte in einigen Regionen zu Entsorgungsproblemen<sup>1</sup> der tierischen Exkremamente. Die ordnungsgemäße Entsorgung dieser tierischen Exkremamente erhöht die Betriebskosten, was wiederum zu steigenden Lebensmittelkosten führt.

- Auch die Entsorgungspfade von Klärschlamm werden sich in der kommenden Dekade ändern: Aktuell wird ein Teil des in Deutschland anfallenden Klärschlammes in Kohlekraftwerken mitverbrannt [240]. Der hohe Wirkungsgrad und die guten Rauchgasreinigungsanlagen dieser Anlagen ermöglichen eine effiziente und umweltschonende energetische Nutzung. Durch Beschlüsse der Bundes- und Landesregierungen soll dieser Nutzungspfad in naher Zukunft gestoppt werden, um künftig Mineralien (insbesondere Phosphor) aus der Klärschlammmasche rückzugewinnen [164].

All diese Themen führen zu einer ähnlichen Schlussfolgerung: Es besteht ein Bedarf an effizienter, wetterunabhängiger Energieumwandlung, in denen biogene Reststoffe (Gärreste, tierische Exkremamente, Klärschlamm) als Brennstoff genutzt werden können. Als Lösung dafür bieten sich thermochemische Konversionsverfahren an. Insbesondere die Biomassevergasung ermöglicht die Produktion eines Produktgasstromes aus den verschiedenen biogenen Brennstoffen. Dieser kann flexibel in zahlreiche Endprodukte weiterverarbeitet werden. Neben der Verstromung in Gasmotoren, Gasturbinen oder Dampfkesseln kann das Produktgas nach einer Gasreinigung auch mittels katalytischer Verfahren in Produkte wie Methan oder Fischer-Tropsch Diesel weiterverarbeitet, oder als Rohprodukt für die chemische Industrie genutzt werden [76, 202, 214].

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Entsprechend der Zielsetzung gliedert sich diese Arbeit in folgende Hauptabschnitte:

---

<sup>1</sup>Die vollständige Nutzung der tierischen Exkremamente als Wirtschaftsdünger ist aufgrund von mangelnden landwirtschaftlichen Nutzflächen und von verschärften Düngerrichtlinien [38] nicht immer möglich.



## **Kapitel 2: Grundlagen der Wasserdampfvergasung**

In diesem Kapitel werden die verfahrenstechnischen Grundlagen der Wasserdampfvergasung zusammengefasst und diese Arbeit in das Themengebiet der thermochemischen Konversionsverfahren eingeordnet. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Beschreibung der Wasserdampfvergasung und deren Stand der Technik. Dazu gehört ein kurzer Überblick über vergangene und aktuelle Entwicklungstätigkeiten sowie eine Zusammenfassung der aktuellen Wissensdefizite, welche diese Arbeit notwendig machen. Ebenso werden sämtliche Stoffströme des Wasserdampfvergasungsverfahrens im Detail beschrieben und die Einfluss- und Bewertungsgrößen des Verfahrens beschrieben und definiert.

## **Kapitel 3 & 4: Beschreibung der Versuchsanlagen, Messmethoden und Versuchsmaterialien sowie des Vorgehens und der Ziele der experimentellen Untersuchungen**

Zum Verständnis der experimentellen Untersuchungen werden in Kapitel 3 zuerst die verwendeten Versuchsanlagen, Versuchsmaterialien und Messtechniken dokumentiert. Darauf aufbauend wird in Kapitel 4 die Methodik und die Ziele der experimentellen Versuchsreihen beschrieben.

## **Kapitel 5 & 6: Experimentelle Untersuchung der Vergasungseigenschaften und Elementarbilanzen**

In diesen Kapiteln werden die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen beschrieben und interpretiert. Aufbauend auf den Ergebnissen werden Stoffströme berechnet und die Brennstoffhauptelemente über den Vergasungsprozess bilanziert.

## **Kapitel 7: Prozessmodellierung der Klärschlammvergasung**

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen und den Elementarbilanzen wird ein Prozessmodell entwickelt, mit dessen Hilfe sich die Gesamtprozesseffizienz berechnen lässt. Mittels einer Sensitivitätsanalyse wird der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern und Rahmenbedingungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Prozesssimulation helfen den Gesamtprozess zu bewerten und zu optimieren. Diese Ergebnisse sind notwendig, um in künftigen Entwicklungsschritten Pilot- bzw. Demonstrationsanlagen auszulegen.

## Kapitel 8: Zusammenfassung und Ausblick

Am Ende der Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse zusammengefasst. Es wird dargestellt, in welchem Bereich diese Forschungsarbeit den aktuellen Stand des Wissens erweitert hat. Die Arbeit endet mit einem kurzen Ausblick auf mögliche künftige Forschungstätigkeiten.

**Anhangkapitel A: Potential an biogenen Brennstoffen:** Es wird das Potential und die aktuelle Nutzung der in dieser Arbeit untersuchten biogenen Brennstoffe diskutiert. Dazu wird ein Überblick über das zur Verfügung stehende Potential gegeben, sowie die Vorteile einer energetischen Nutzung im Vergleich zu aktuellen Nutzungspfaden herausgearbeitet.

Weitere zusätzliche Informationen wie z. B. eine detaillierte Beschreibung der Messtechnik (**Anhangkapitel B**), der Reproduzierbarkeit der experimentellen Untersuchungen (**Anhangkapitel C**), der Feststoffanalysen (**Anhangkapitel D**) sowie ein Überblick über alle experimentellen Ergebnisse (**Anhangkapitel E und F**) und zusätzliche Informationen (**Anhangkapitel G**) werden in diesen Kapiteln dokumentiert.

## 1.3 Bereits veröffentlichte Teilergebnisse

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2012 - 2017 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart. Der überwiegende Teil der hier präsentierten Ergebnisse wurde im Rahmen der Forschungsprojekte B2G, Debugger sowie SynKWS gewonnen. Neben der Veröffentlichung in Zwischen- und Abschlussberichten wurde ein Großteil der Ergebnisse bereits in diversen Veröffentlichungen publiziert. Die wichtigsten Veröffentlichungen sind in der folgenden Aufzählung zusammengefasst.

- Gasification and combustion of fermentation residues  
*New Horizons in Gasification 2014*, 12.03.2014, Rotterdam, Netherlands
- Dual fluidized bed steam gasification of dried sewage sludge  
*4th International Symposium on Gasification and its Applications*, 05.09.2014, Wien, Austria

- Dual fluidized bed steam gasification of dried sewage sludge  
*5th International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, 20.11.2014, Venice, Italy
- Combination of energy and nutrient recovery from biomasses  
*Forum des DPP e.V.: Einsatz von Sekundärphosphaten*, 30.10.2015, Berlin, Germany
- Steam Gasification of Waste Biomasses: Elemental Balances and Influence of Ash Accumulation  
*24th European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE)*, 7.06.2016, Amsterdam, Netherlands
- Biomass Ash as Oxygen Carrier in Fluidized Bed Processes  
*4th International Conference on Chemical Looping*, 26.09.2016, Nanjing, China
- Pilot-Scale Demonstration of Oxy-SER steam Gasification: Production of syngas with Pre-Combustion CO<sub>2</sub> capture  
*Energy Procedia 02 (86)* S. 56-68, 2016. DOI: j.egypro.2016.01.007
- Steam gasification of wood pellets, sewage sludge and manure: Gasification performance and concentration of impurities  
*Biomass and Bioenergy 111* S. 308-319, 2017, DOI: j.biombioe.2017.02.002

Bei allen diesen Veröffentlichungen war der Autor dieser Arbeit maßgeblich für den Inhalt verantwortlich. Sämtliche experimentellen Untersuchungen, die Versuchsplanung, die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse wurden vom Autor dieser Arbeit in Eigenleistung durchgeführt. Teilweise haben Mitarbeiter des Institutes und Studenten den Betrieb der Versuchsanlagen und deren Messsysteme unterstützt. Bei allen Veröffentlichungen war der Autor dieser Arbeit auch Hauptautor.



# Kapitel 2

## Grundlagen der Wasserdampfvergasung

Zum besseren Verständnis dieser Arbeit wird in diesem Kapitel auf die Grundlagen der thermochemischen Vergasungsverfahren im Allgemeinen und auf die Biomassevergasung im Speziellen eingegangen. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Beschreibung der Wasserdampfvergasung und deren aktuellen Entwicklungsstand gelegt.

### 2.1 Definition von thermochemischen Vergasungsverfahren

Als thermochemische Vergasungsverfahren bezeichnet man Verfahren, bei denen ein Brennstoff meist mittels Zugabe eines Vergasungsmediums, hohen Temperaturen sowie Sauerstoffmangel zu festen, flüssigen oder gasförmigen Produkten<sup>2</sup> umgewandelt wird. Dabei wird (je nach Endprodukt) zwischen Verkohlung, Pyrolyse oder Vergasung unterschieden [129]: Die Verkohlung bzw. Verkokung findet unter Sauerstoffausschluss statt. Das primäre Ziel dieses Prozesses ist die Erzeugung eines festen, kohlenstoffreichen Rückstandes. Beispiele für dieses Verfahren sind die Koksproduktion (in der Regel bei Temperaturen  $> 500\text{ °C}$ ) für die Stahlindustrie, sowie die hydrothermale Karbonisierung (bei Temperaturen ab  $200\text{ °C}$ ) für die Herstellung eines "kohleähnlichen" Produktes aus Biomasse [108]. Die Pyrolyse arbeitet bei Temperaturen ab  $300\text{ °C}$  unter Sauerstoffausschluss. Wie bei der Verkohlung entstehen neben einem festen Produkt auch gasförmige (Pyrolysegase) und flüssige (Pyrolyseöle) Produkte. Im Gegensatz zur

---

<sup>2</sup>Aggregatzustand bei Normbedingungen

Verkohlung werden für die Pyrolyse meist nur organische Substanzen (aufgrund des höheren Anteils an flüchtigen Verbindungen) verwendet. Je nach Anwendung und Ziel werden bei unterschiedlichen Bedingungen unterschiedliche Anteile an festen, gasförmigen und flüssigen Produkten erreicht [129].

Bei der Vergasung wird der Brennstoff unter Zugabe eines Vergasungsmediums in ein gasförmiges Produkt umgewandelt. Basu [23] schlägt in seinem Standardwerk zur Vergasung folgende Definition für die Vergasung vor:

„Die Vergasung bezieht sich auf eine Gruppe von Prozessen, die einen festen oder flüssigen Brennstoff in ein brennbares Gas umwandeln mit oder ohne Kontakt zu einem Vergasungsmedium.“

## 2.2 Grundlagen der Vergasung

Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Ansätzen, um eine Vergasung und deren Prozessschritte zu beschreiben und zu modellieren. Bei einem oftmals verwendeten Modellierungsansatz wird die Vergasung in drei unterschiedliche Prozessschritte (dargestellt in Abbildung 2.1) unterteilt.

Bei diesem Modellierungsansatz wird der eingebrachte Brennstoff zuerst aufgeheizt. Ab einer Temperatur von 100 °C beginnt die Brennstofffeuchte zu verdampfen. Teilweise sind höhere Temperaturen notwendig, um im Feststoff gebundenes Wasser (z. B. Kristallwasser, Hydrate oder Hydroxide) freizusetzen. Ab Temperaturen von ca. 250 °C beginnen sich die Hauptbestandteile des getrockneten Brennstoffes (bei Biomassen überwiegend Lignin, Cellulose und Hemicellulose) [129] pyrolytisch zu zersetzen. Je nach Prozessbedingungen entstehen dabei unterschiedliche Anteile an gasförmigen, flüssigen und festen Produkten [126, 215]. Die dabei entstehenden gasförmigen und flüssigen

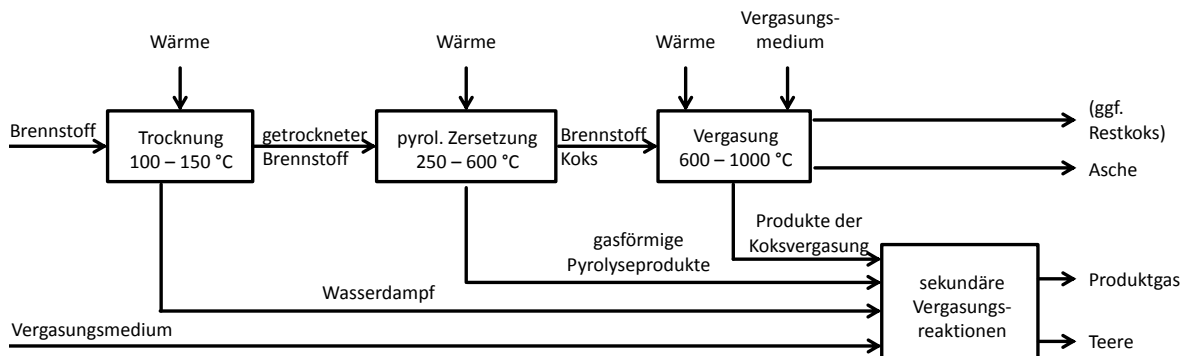


Abbildung 2.1: Prinzip der Vergasung (frei nach [129, 178])

Pyrolyseprodukte können noch an einer Vielzahl von homogenen und heterogenen Reaktionen teilnehmen (siehe Tabelle 2.1). Der verbleibende Pyrolysekoks reagiert mit dem Vergasungsmedium in heterogenen Vergasungsreaktionen zu weiteren Vergasungsprodukten. Als Rückstand des Vergasungsprozesses verbleibt (je nach Prozess und Betriebsparameter) eine (teilweise) reduzierte Asche mit gegebenenfalls einem Koksanteil. Tabelle 2.1 fasst die wichtigsten Vergasungsreaktionen<sup>3</sup> zusammen. In den Arbeiten von Poboss und Kübel wird dieser Prozess und insbesondere die Teerbildung (z. B. Primärteere, Sekundärteere) im Detail beschrieben [142, 178].

---

<sup>3</sup>Reaktionsenthalpien berechnet mit Stoffdaten von Barin et al. [21]

Tabelle 2.1: Hauptreaktionen der Wasserdampfvergasung [124]

Trocknung			
$Br_{a.r.}$	$\rightarrow$	$Br_{wf}$ $H_2O$	(2.1)
Primärentgasung			
$Br_{wf}$	$\rightarrow$	Primärteere $CO, CO_2, CH_4, C_2 - C_4, H_2O$ Pyrolysekoks	(2.2)
Teer cracking und -reformierung			
Primärteere	$\rightarrow$	Sekundärteere $H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2 - C_4$	(2.3)
Homogene Reaktionen			
Sekundärteere	$\rightarrow$	$H_2, CO, CO_2, CH_4, \dots$	(2.4)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$\rightarrow$	$H_2O_{(g)}$ H <sub>2</sub> -Verbrennung	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -241,8 \frac{kJ}{mol}$ (2.5)
$CO + \frac{1}{2}O_2$	$\rightarrow$	$CO_2$ CO-Verbrennung	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -283 \frac{kJ}{mol}$ (2.6)
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2$	$\rightarrow$	$CO + 2H_2$ CH <sub>4</sub> -Verbrennung	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -35,7 \frac{kJ}{mol}$ (2.7)
$CH_4 + CO_2$	$\rightleftharpoons$	$2CO + 2H_2$ Trockene Reformierung	$\Delta H_{25^\circ C}^o = +247,3 \frac{kJ}{mol}$ (2.8)
$CH_4 + H_2O_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$CO + 3H_2$ Dampf Methanreformierung	$\Delta H_{25^\circ C}^o = +206,1 \frac{kJ}{mol}$ (2.9)
$CO + H_2O_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$CO_2 + H_2$ Wasser-Gas Shiftreaktion	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -41,2 \frac{kJ}{mol}$ (2.10)
Heterogene Reaktionen			
$C + O_2$	$\rightarrow$	$CO_2$ Kohlenstoffoxidation	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -393,5 \frac{kJ}{mol}$ (2.11)
$C + \frac{1}{2}O_2$	$\rightarrow$	$CO$ Partielle Oxidation	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -110,5 \frac{kJ}{mol}$ (2.12)
$C + CO_2$	$\rightleftharpoons$	$2CO$ Boudouard Gleichgewicht	$\Delta H_{25^\circ C}^o = +172,5 \frac{kJ}{mol}$ (2.13)
$C + H_2O_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$CO + H_2$ Wassergas Reaktion	$\Delta H_{25^\circ C}^o = +131,3 \frac{kJ}{mol}$ (2.14)
$C + 2H_2$	$\rightleftharpoons$	$CH_4$ Heterogene Methanisierung	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -74,8 \frac{kJ}{mol}$ (2.15)

## 2.3 Einteilung der Vergasungsverfahren

Vergasungsverfahren lassen sich nach verschiedenen Kriterien klassifizieren. Gängige Klassifizierungssysteme beziehen sich entweder auf das Vergasungsmedium (Luft, Sauerstoff, Dampf, überkritisches Wasser), auf die verfahrenstechnische Umsetzung (Festbett, Wirbelschicht, Flugstrom) [23, 120], oder auf die Energiebilanz der Vergasung (allotherm, autotherm).

Diese Arbeit untersucht die Wasserdampfvergasung in einer Wirbelschicht. Auf andere Vergasungsverfahren sowie auf eine detaillierte Beschreibung der hydrodynamischen Vorgänge in einer Wirbelschicht soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen, sondern nur auf verschiedene Quellen verwiesen werden [23, 29, 129].



## 2.4 Prinzip der Wasserdampfvergasungsverfahren

Bei der Wasserdampfvergasung handelt es sich um ein **allothermes** Vergasungsverfahren, welches Wasserdampf als Vergasungsmedium verwendet. Das bedeutet, im Gegensatz zu **autothermen** Vergasungsverfahren (wie der Luft- oder der Sauerstoffvergasung) ist die Summe der Reaktionsenthalpien positiv. Die Reaktionsenthalpie aus den (exothermen) Oxidationsreaktionen ist daher nicht ausreichend, um die Reaktionsenthalpie der endothermen Vergasungsreaktionen auszugleichen.

Als Verfahrensgrundprinzip wurde in dieser Arbeit ein Wirbelschichtverfahren gewählt, da sich dieses durch einen guten Gas-Feststoffkontakt und eine homogene Temperaturverteilung auszeichnet. Für die Bereitstellung der notwendigen Reaktionsenthalpie existieren verschiedene Ansätze: Im Forschungsbereich wird oftmals eine elektrische Beheizung verwendet. Aufgrund hoher Energiekosten ist dies für kommerzielle Anlagen nur in Ausnahmefällen ein geeignetes Verfahrenskonzept. Daher wird in kommerziellen Anlagen dem Vergasungsreaktor thermische Energie zugeführt, um die Energiebilanz auszugleichen. In der Regel wird dafür Vergasungskoks sowie ggf. zusätzlicher Brennstoff und ein Teil des Produktgases verbrannt und die dabei entstehende Wärme dem Vergasungsreaktor zugeführt. Es existieren verschiedene Ansätze um die bei dieser Verbrennung entstehende thermische Energie dem Vergasungsreaktor zuzuführen. Die am häufigsten verwendeten Ansätze sind:

- Wärmezuführung mittels eines Wärmeübertragers
- Wärmezuführung mittels umlaufenden Bettmaterials

Beide Ansätze werden in den folgenden beiden Kapiteln kurz erörtert.

### 2.4.1 Wasserdampfvergasung mittels eines Wärmeübertragers

Für diesen Ansatz haben sich zwei technische Ausführungsformen etabliert:

Beim ersten Ansatz handelt es sich um zwei ineinander liegende Reaktoren. Um den innenliegenden Vergasungsreaktor befindet sich eine ringförmige Brennkammer. Die Wärme aus der Brennkammer wird dabei über die Reaktorwand in den Vergasungsreaktor übertragen. Dieses Prinzip wird häufig auch für Schneckenpyrolysatoren verwendet. Allerdings ist die übertragbare Wärmemenge durch die Oberfläche limitiert. Daher eignet sich dieses Konzept nur für kleinere Leistungseinheiten. Ein Beispiel dafür ist ein vom ECN entwickelter Prozess, der unter dem Markennamen MILENA™ entwickelt und kommerzialisiert wird [160].

Ein zweiter Ansatz verwendet Heat-Pipes als Wärmeübertrager: Heat-Pipes nutzen die Kondensations- bzw. Verdampfungsenthalpie eines Wärmeträgers (z. B. Natrium), um hohe Wärmeströme bei sehr geringen Temperaturdifferenzen zu übertragen [162]. Ein von der TU München entwickelter Prozess verwendet diese Technologie, um einen Wasserdampfvergasungsprozess zu realisieren. Dabei übertragen Heat-Pipes die notwendige thermische Energie für die allotherme Wasserdampfvergasung vom Verbrennungs- in den Vergasungsreaktor. Dieses Konzept wurde von der Firma agnion energy GmbH weiterentwickelt und kommerzialisiert. Eine erste Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von 1,3 MW wurde 2011 in Achenal in Betrieb genommen [107].

## 2.4.2 Wasserdampfvergasung mittels umlaufenden Bettmaterials

Bei dem zweiten Verfahrensansatz handelt es sich um ein gekoppeltes Zweibettwirbelschichtverfahren. Dabei wird umlaufendes Bettmaterial als Wärmeträger verwendet: Bettmaterial wird zusammen mit dem bei der Vergasung verbleibenden Koks vom Vergasungs- in den Verbrennungsreaktor überführt. Die exotherme Verbrennung des Vergasungskokses (sowie ggf. zusätzlichem Brennstoff) heizt das Bettmaterial auf, welches anschließend in den Vergasungsreaktor zurückgeführt wird. Das Grundprinzip dieses Verfahrens (siehe Abbildung 2.2) wurde bereits 1975 von Kunii und Taiseki patentiert [144]. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die übertragbare Wärmemenge nicht von der Kontaktfläche eines Wärmeübertragers abhängig ist. Daher sind der Größe einer solchen Anlage (nahezu) keine Grenzen gesetzt.

Dieser Verfahrensansatz wird im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

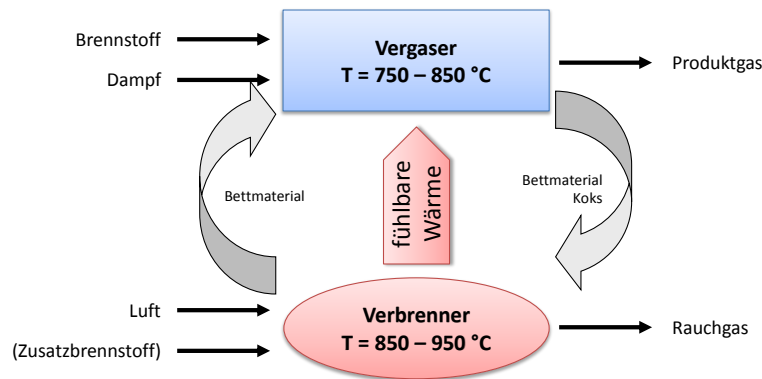
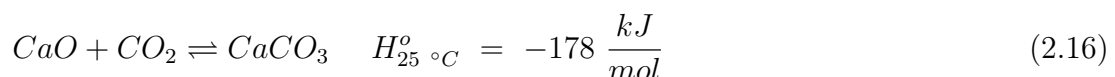


Abbildung 2.2: Prinzip der Wasserdampfvergasung mittels umlaufenden Bettmaterials

### SER Vergasung

Ein modifiziertes Zweibett-Wasserdampfvergasungsverfahren ist die SER Vergasung (auch bekannt als AER Vergasung) (siehe Abbildung 2.3). Bei diesem Verfahren findet die Wasserdampfvergasung in einem reaktiven Kalziumoxidbett bei niedrigeren Vergasungstemperaturen von  $< 720\text{ °C}$  statt. Im Vergaser reagiert das bei der Vergasung entstehende  $\text{CO}_2$  mit dem  $\text{CaO}$ -Bettmaterial zu  $\text{CaCO}_3$  (Gleichung (2.16)). Durch diese  $\text{CO}_2$ -Einbindung wird das Gleichgewicht der Wasser-Gas Shiftreaktion (Gleichung (2.10)) zur Wasserstoffseite verschoben, wodurch ein Produktgas mit einer Wasserstoffkonzentration von bis zu 70 Vol.-%<sub>tr.</sub> entsteht. Aufgrund des Gleichgewichtes der Karbonatisierungsreaktion ist die Vergasungstemperatur auf  $720\text{ °C}$  begrenzt [222]. Das in dem umlaufenden Bettmaterial eingebundene  $\text{CO}_2$  wird im Regenerator bei Temperaturen von  $> 850\text{ °C}$  wieder freigesetzt. Daher wird bei diesem Verfahren zusätzlich zur Wärme auch  $\text{CO}_2$  zwischen den Reaktoren transportiert. Wird der Regenerator mit reinem Sauerstoff (das sogenannte Oxy-SER Verfahren) anstatt mit Luft betrieben, so entsteht ein Abgas mit sehr hohen  $\text{CO}_2$  Konzentrationen von  $> 90\text{ Vol.-%}_{\text{tr.}}$  [210]. Dieser  $\text{CO}_2$ -Strom kann nach einer Reinigung endgelagert (CCS) oder als Rohstoff für die chemische Industrie verwendet werden (CCU) [76].



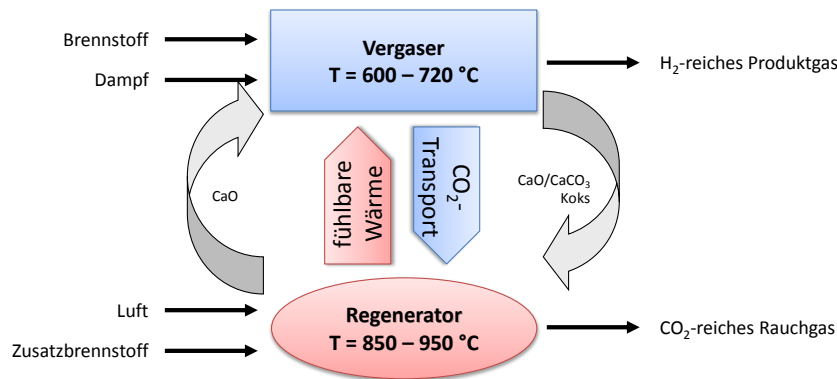


Abbildung 2.3: Prinzip der SER Wasserdampfvergasung

## 2.5 Stand der Technik und Entwicklungsbedarf der Zweibett-Wasserdampfvergasung

Die Zweibett-Wasserdampfvergasung mittels umlaufendem Bettmaterial als Wärmeträger wird von mehreren Forschungsinstituten intensiv erforscht und kontinuierlich weiterentwickelt. Insbesondere an der TU Wien am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, sowie an der Universität Stuttgart am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, wurden in der vergangenen Dekade zahlreiche Forschungsprojekte zu diesem Verfahren durchgeführt.

Auch wurden bereits einige Demonstrations- und kommerzielle Anlagen mit einer thermischen Leistung von 8 - 30 MW in Betrieb genommen [112, 140, 192, 193]. All diese Anlagen verwenden ausschließlich holzartige Biomassen als Brennstoff.

### 2.5.1 Entwicklungsbedarf der Wasserdampfvergasung

Zwar wird die Wasserdampfvergasung bereits kommerziell eingesetzt, jedoch gibt es immer noch großen Forschungsbedarf um das Verfahren zu optimieren. Aus aktuellen Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten stehen 3 Hauptforschungsthemen heraus:

- **Verfahrensoptimierungen**

Durch die hohe Komplexität der Zweibett-Wasserdampfvergasung und die geringe Zahl an kommerziellen Anlagen sind zahlreiche Potentiale für Prozessverbesserungen und Wirkungsgradsteigerungen noch nicht ausgereizt. Häufige Themen sind Untersuchungen zur Anlagenverfügbarkeit und Zuverlässigkeit, zur Hydrodynamik, zum Reaktordesign, zur Wärme- und Stoffstromintegration sowie zum Gas- und Feststoffhandling.

- **Produktgasnutzung**

Aktuell wird das Produktgas der meisten industriellen Vergasungsanlagen in einem Gasmotor in mechanische Arbeit (und anschließend über einen Generator in elektrische Energie) umgewandelt. Lediglich in einer Anlage in Göteborg wird das Produktgas zu Methan synthetisiert und in das Gasnetz eingespeist. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten bietet die Umwandlung des Produktgases in Produkte mit einem höheren Marktwert [134] wie z. B. Methanol oder Wasserstoff Vorteile, jedoch stellen die dafür notwendigen Syntheseschritte die Gasreinigungsanlagen vor große Herausforderungen. Ein wichtiges Forschungsgebiet ist daher die Entwicklung und Optimierung geeigneter Produktgasreinigungstechnologien sowie geeigneter Syntheseverfahren.

- **Brennstoffflexibilität**

Für eine energetische und wirtschaftliche Biomassenutzung ist eine konstante und zuverlässige Brennstoffverfügbarkeit bei geringen Brennstoffkosten entscheidend. Die (im Vergleich zu fossilen Brennstoffen) hohen Brennstoffkosten [244] sowie die begrenzte regionale Verfügbarkeit von holzartigen Brennstoffen bzw. die saisonal schwankenden Produktionsmengen von landwirtschaftlich erzeugten Biomassen (z. B. Mais, Miscanthus) machen die Wasserdampfvergasung von Biomasse wirtschaftlich und logistisch anspruchsvoll. Bei der Verwendung von holzartigen Biomassen als Brennstoff ist ein wirtschaftlicher Betrieb dieser Anlagen nur in Gegenden mit niedrigen Holzpreisen oder hohen Subventionen möglich [32, 109, 248]. Zwar ist in den letzten 10 Jahren der Marktpreis für Energieholz nur leicht gestiegen [72], jedoch können durch die zunehmende Nutzung von Holz als Brennstoff [10] die Brennstoffkosten künftig ansteigen, was die Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage belastet.

Daher ist es ein aktuelles Forschungsziel, die Nutzung von alternativen, kostengünstigen Brennstoffen zu untersuchen. Insbesondere die Nutzung von biogenen Brennstoffen (siehe Anhangkapitel A) bietet, aufgrund der hohen und konstanten Verfügbarkeit und der niedrigen, zum Teil sogar negativen Brennstoffkosten das Potential, die Betriebskosten deutlich zu senken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Brennstoffflexibilität des Wasserdampfvergasungsprozesses untersucht und die Eignung von verschiedenen biogenen Brennstoffen wie Gärreste, Klärschlamm, sowie Rinder- und Schweinegülle als Vergasungsbrennstoff untersucht.

## 2.5.2 Herausforderungen bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen

Die Verwendung von biogenen Brennstoffen als Brennstoff kann den Prozess auf zahlreichen Ebenen beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen unter anderem folgende Problemstellungen detailliert untersucht werden:

Der höhere Aschegehalt von biogenen Brennstoffen kann zur Bildung von Agglomerationen führen, welche die Hydrodynamik beeinflussen und zum Prozessausfall führen können. Auch kann die sich im Prozess anreichernde Asche zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, welche die Produktgasausbeute und -zusammensetzung verändern. Ebenso haben die unterschiedlichen Brennstoffstrukturen und -zusammensetzungen von biogenen Brennstoffen einen Einfluss auf die Produktgasausbeute und -zusammensetzung. So führt z. B. der höhere Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalt von biogenen Brennstoffen (im Vergleich zu holzartigen Brennstoffen) zur Bildung erhöhter Schadstoffkonzentrationen im Produktgas des Vergasungsreaktors sowie im Rauchgas des Verbrennungsreaktors. Notwendig sind daher genaue Kenntnisse über die Menge, Zusammensetzung und Qualität des Produktgases, um geeignete Gasreinigungs- und Gasnutzungsanlagen auszulegen.

## 2.6 Definition aller Stoffströme der Wasserdampfvergasung

Ein vereinfachtes Prozessschaubild des Zweibett-Wasserdampfvergasungsprozesses wurde bereits in Abbildung 2.2 dargestellt. Jedoch ist für eine detaillierte Betrachtung und Bewertung des Prozesses eine präzise Beschreibung und insbesondere eine Definition aller Stoffströme notwendig. Abbildung 2.4 zeigt alle relevanten Stoffströme des Wasserdampfvergasungsprozesses.

Als Brennstoff (Br) für den Vergasungsreaktor (Ga) wird ein Festbrennstoff  $\dot{M}_{Br}^{Ga}$ , bestehend aus den Komponenten Feuchtigkeit ( $H_2O$ ), Asche (A) und den Brennstoffhauptelementen k (C, H, O, N, S, Cl), verwendet. Als Vergasungsmedium (VM) wird dem Vergasungsreaktor ein Dampfstrom  $\dot{M}_{VM}^{Ga}$  zugeführt. Die Vergasung findet in einem stationären Wirbelschichtvergasungsreaktor mit dem Feststoffinventar  $M^{Ga}$  statt. Das Reaktorinventar besteht aus den Komponenten Bettmaterial (Bett), Asche (A) sowie Koks (K) (bestehend aus den Brennstoffhauptelementen k).

Aus dem dabei entstehenden Produktgasstrom werden in einer Entstaubung (ZF)

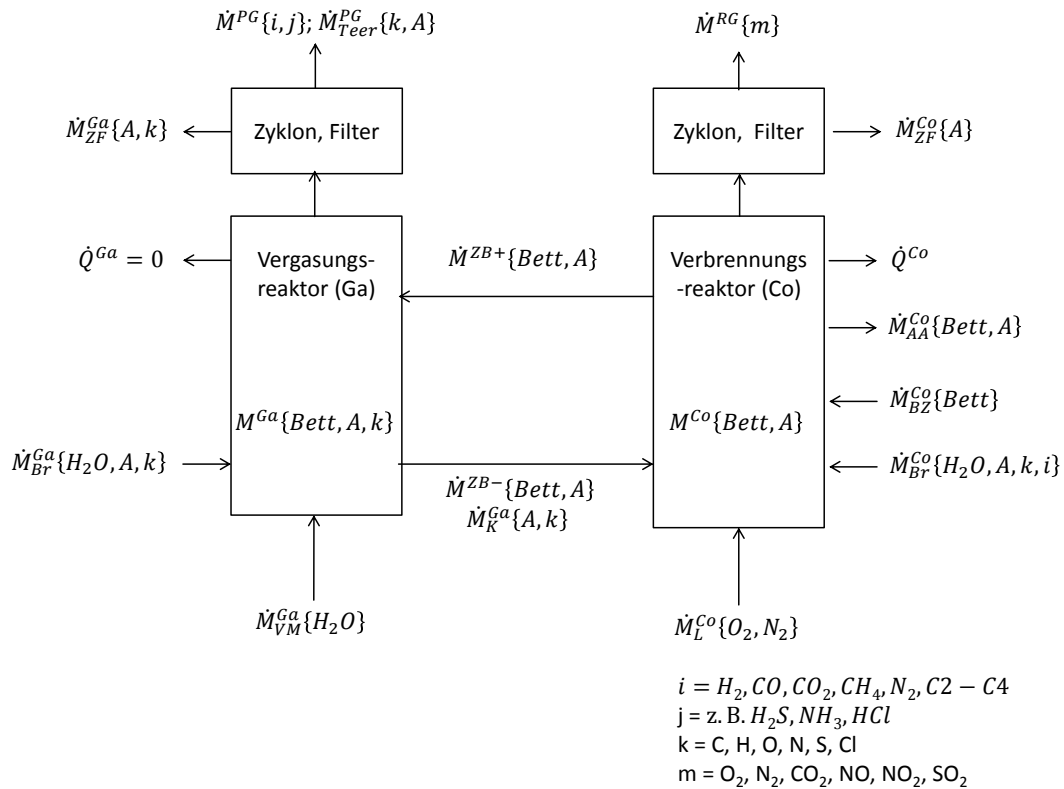


Abbildung 2.4: Stoffströme der Vergasung

(z. B. in Zyklonen und Filtern) die festen Bestandteile  $\dot{M}_{ZF}^{Ga}$  abgetrennt. Dieser Feststoffstrom besteht aus Asche (A) und den Elementen k. Das resultierende Produktgas (PG)  $\dot{M}^{PG}$  besteht aus den Produktgashauptkomponenten i ( $H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2 - C_4$ ), sowie den gasförmigen Begleitgaskomponenten j (z. B.  $N_2, H_2S, NH_3, HCl$ ). Des Weiteren beinhaltet das Produktgas signifikante Mengen an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Teere). Auch der Teerstrom  $\dot{M}_{Teer}^{PG}$ , bestehend aus den Elementen k und kann ggf. noch anorganische Komponenten (A) beinhalten.

Der bei der Vergasung zurückbleibende Koks (K)  $\dot{M}_K^{Ga}$  besteht aus Asche sowie den Elementen k. Er verlässt den Vergasungsreaktor zusammen mit dem zirkulierenden Material (ZB)  $\dot{M}^{ZB-}$ , bestehend aus Asche (A) und Bettmaterial (Bett). In der Regel wird der Prozess so ausgelegt, dass der Wärmestrom des Vergasungsreaktors ausgeglichen ist ( $\dot{Q}^{Ga}=0$ ). Jedoch kann es in einigen Fällen sinnvoll sein diesen Wärmestrom zu berücksichtigen, um z. B. Wärmeverluste, Wärmeauskopplung oder eine Beheizung abzubilden.

Der Verbrennungsreaktor (Co) wird mit Luft<sup>4</sup> (L)  $\dot{M}_L^{Co}$  fluidisiert. Die Koksverbren-

<sup>4</sup>In dieser Arbeit wird vereinfacht angenommen, dass Luft aus einer trockenen Gasmischung, bestehend aus 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Stickstoff, besteht.

nung findet in einem zirkulierenden Wirbelschichtverbrennungsreaktor mit dem Feststoffinventar  $M^{Co}$  statt. Vereinfacht wird angenommen, dass sich der Koksstrom  $\dot{M}_K^{Ga}$  in diesem Reaktor vollständig umsetzt und sich die dabei verbleibenden Aschekomponenten dem Feststoffinventar hinzufügen. Daher besteht das Feststoffinventar nur aus den Komponenten Bettmaterial (Bett) und Asche (A). Gegebenenfalls ist die entstehende Wärme aus der Koksverbrennung nicht ausreichend, sodass dem Verbrennungsreaktor noch ein gasförmiger oder fester Zusatzbrennstoffstrom (ZB)  $\dot{M}_{Br}^{Co}$  zugeführt werden muss. Auch hier müssen noch weitere zu- oder abgeführte Wärmeströme  $\dot{Q}^{Co}$  (z. B. in Form von Wärmeverlusten, Wärmeauskopplung) beachtet werden. Dem Verbrennungsreaktor wird noch frisches Bettmaterial (BZ) zugeführt  $\dot{M}_{BZ}^{Co}$ , sowie überschüssiges Inventar (AA) abgezogen  $\dot{M}_{AA}^{Co}$ . Aus dem Verbrennungsreaktor strömt der zirkulierende Bettmaterialstrom  $\dot{M}^{ZB+}$  zurück in den Vergasungsreaktor.

Im Rauchgas des Verbrennungsreaktors werden in der Gasentstaubung feste Aschebestandteile  $\dot{M}_{ZF}^{Co}$  abgetrennt. Vereinfacht wird angenommen, dass der verbleibende Rauchgasstrom RG  $\dot{M}_{RG}^{Co}$  nur aus den Rauchgaskomponenten m ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ) besteht.

Aus den hier definierten Stoffströmen können die verschiedenen Verfahrensparameter, welche den Prozess charakterisieren, abgeleitet werden. Diese sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

## 2.7 Verfahrensparameter und Bewertungskriterien der Wasserdampfvergasung

Für eine detaillierte und eindeutige Beschreibung des Wasserdampfvergasungsprozesses ist ein System an aussagekräftigen Verfahrensparametern und Bewertungskriterien notwendig. In bisherigen Arbeiten zum Wasserdampfvergasungsprozess wurde eine Vielzahl an verschiedenen Verfahrensparametern und Bewertungskriterien verwendet, um den Prozess zu beschreiben und zu bewerten.

Poboss definierte in seiner Arbeit zur SER Vergasung (siehe Kapitel 2.4.2) ein System an eindeutigen Verfahrensparametern [178]. Das in dieser Arbeit verwendete System an Verfahrensparametern und Bewertungskriterien basiert auf dieser Arbeit von Poboss.



### 2.7.1 Verfahrensparameter des Vergasungsreaktors

Zur eindeutigen Beschreibung des Vergasungsreaktors werden folgende Verfahrensparameter verwendet:

- Brennstoff
- Bettmaterial
- Vergasungstemperatur
- Reaktorbeladung
- Dampf-/Brennstoffverhältnis
- Bettumlauftrate
- Brennstoffverweildauer
- Fluidisierungsgeschwindigkeit

#### **Brennstoff**

Unterschiedliche Brennstoffe und deren Eigenschaften haben einen maßgeblichen Einfluss auf den Vergasungsprozess. So führen z. B. die unterschiedlichen molaren Verhältnisse der Brennstoffhauptkomponenten Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor zu unterschiedlichen Produktgaszusammensetzungen und -ausbeuten [174, 178, 210]. Die Struktur des Brennstoffes hat ebenfalls einen großen Einfluss auf den Vergasungsprozess. So bestehen z. B. holzartige Biomassen überwiegend aus den Komponenten Lignin, Cellulose und Hemicellulose [129], wohingegen tierische Biomassen noch weitere organische Komponenten wie z. B. Proteine, Fette und Huminsäuren (Abbauprodukte von Lignin) beinhalten [13]. Diese unterschiedlichen Komponenten beeinflussen die Umsatzrate und -geschwindigkeit des Brennstoffes. So zeigen z. B. frühere Untersuchungen, dass die Vergasung von ligninreichen Brennstoffen zu deutlich höheren Teerkonzentrationen im Produktgas führt [246].

#### **Bettmaterial**

Die Wahl eines geeigneten Bettmaterials ist entscheidend für einen effizienten Vergasungsprozess, da sich mit verschiedenen aktiven oder inerten Bettmaterialien die Vergasungs- und Verbrennungsreaktionen beeinflussen lassen. Auch ermöglicht die Zugabe verschiedener Stoffe zusätzliche Reaktionssysteme wie z. B. Reaktionen zur Einbindung oder Reformierung unerwünschter Gaskomponenten.

### Vergasungstemperatur

Einer der bedeutendsten Einflussparameter auf den Prozess ist die Temperatur des Vergasungsreaktors ( $T^{Ga}$  bzw.  $\vartheta^{Ga}$ ). Dieser Prozessparameter beeinflusst das Gleichgewicht und die Kinetik der Vergasungsreaktionen [129], sowie als Folge davon den Brennstoffumsatz und die Produktgasausbeute und -zusammensetzung.

### Dampf-/Brennstoffverhältnis

Analog zu Verbrennungsprozessen, bei denen die Luftzahl  $n$  das Verhältnis aus zugeführtem Verbrennungssauerstoff und notwendigem Verbrennungssauerstoff angibt, haben sich auch für Vergasungsverfahren verschiedene Kennzahlen etabliert. Jedoch gibt es im Gegensatz zu Verbrennungsprozessen, in denen die Luftzahl (nahezu) immer gleich definiert ist, bei Vergasungsverfahren eine Vielzahl an unterschiedlichen Definitionen. Die am häufigsten verwendeten Parameter sind das ‐Dampf-zu-Brennstoff‐ und das ‐Dampf-zu-Kohlenstoff‐ Verhältnis. Das Dampf-zu-Brennstoff Verhältnis wird in der Regel als das Massenverhältnis aus zugegebenem Wasserdampfstrom und zugegebenem Brennstoffstrom angegeben. Je nach Autor ist dieser Parameter leicht unterschiedlich definiert. Einige Autoren berücksichtigen im Dampfstrom die Brennstofffeuchte. Für den Brennstoffstrom wird je nach Autor der Rohzustand, der wasserfreie Zustand oder der wasser und aschefreie Zustand verwendet.

In dieser Arbeit wird die Brennstofffeuchte dem Dampfstrom zugeschlagen. Als Brennstoffstrom soll sowohl der wasserfreie Zustand, wie auch der wasser und aschefreie Zustand verwendet werden. Dadurch definieren sich diese Parameter wie folgt:

$$\Phi_{SB,wf} = \frac{\dot{M}_{VM}^{Ga} + \dot{M}_{Br}^{Ga}\{H_2O\}}{\dot{M}_{Br,wf}^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{H_2O}}{kg_{BS,wf}} \quad (2.17)$$

$$\Phi_{SB,waf} = \frac{\dot{M}_{VM}^{Ga} + \dot{M}_{Br}^{Ga}\{H_2O\}}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{H_2O}}{kg_{BS,waf}} \quad (2.18)$$

Zusätzlich zu diesen Parametern wird das Dampf-zu-Kohlenstoffverhältnis (engl. Steam-to-Carbon Ratio) angegeben. Dieser Wert gibt das molare Verhältnis von zugeführtem Wasserdampf und Brennstoffkohlenstoff an. Als Wasserdampfstrom wird in dieser Definition die Summe aus Fluidisierungsdampf und Brennstofffeuchte definiert. Dieser Parameter definiert sich wie folgt:

$$\chi_{SC} = \frac{\dot{N}_{VM}^{Ga} + \dot{N}_{Br}^{Ga}\{H_2O\}}{\dot{N}_{Br}^{Ga}\{C\}} \quad in \quad \frac{mol_{H_2O}}{mol_C} \quad (2.19)$$

### Reaktorbeladung

Zur Bewertung der spezifischen Menge an zugeführtem Brennstoff haben sich zwei Größen etabliert: Die Raumgeschwindigkeit WHSV (in der Literatur oft als “weight hourly space velocity“ bezeichnet) und die Flächenbelastung FB.

Die Raumgeschwindigkeit beschreibt das Verhältnis aus zugeführtem Brennstoffstrom und Bettinventar des Vergasungsreaktors. Dieser Parameter korreliert mit der Reaktionsdichte im Reaktor. Auch hier ist es oftmals sinnvoll, den zugeführten Brennstoffstrom auf den wasser und aschefreien Zustand zu beziehen, um eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Brennstoffen zu ermöglichen.

$$\Phi_{WHSV,i.r.} = \frac{\dot{M}_{Br,i.r.}^{Ga}}{M^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{BS}}{h \cdot kg_{Bett}} \quad (2.20)$$

$$\Phi_{WHSV,waf} = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}}{M^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{BS,waf}}{h \cdot kg_{Bett}} \quad (2.21)$$

Bezieht man das Reaktorinventar auf den Produktgasstrom, erhält man die Raumzeit ST (in der Literatur oft als “space time“ bezeichnet). Es ist demnach eine Größe, welche mit der Verweilzeit des Gases in der Wirbelschicht korreliert.

Bei diesem Parameter handelt es sich um eine abgeleitete Größe aus der Raumgeschwindigkeit und der Gasausbeute. Daher ist dieser Wert bereits durch andere Parameter ausreichend definiert und soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden. Zur Vollständigkeit wird trotzdem die Definition dokumentiert.

$$\tau_{ST} = \frac{M^{Ga}}{\dot{M}^{PG}} \quad in \quad s \quad (2.22)$$

Zusätzlich ist noch die Verweilzeit  $t_{ST}$  der Gase im Wirbelbett wichtig. Diese kann aus dem Verhältnis der (feuchten) Gesamtproduktgas-Leerrohrgeschwindigkeit und der Betthöhe berechnet werden. Da dieser Wert mit der “Kontaktzeit“ zwischen Produktgas und Bettmaterial korreliert, ist er besonders bei der Untersuchung von verschiedenen Reaktionssystemen wichtig. Jedoch kann dieser Parameter aus anderen hergeleitet werden und soll daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden. Zur Vollständigkeit wird trotzdem die Definition angegeben.

$$t_{ST} = \frac{h^{Ga}}{u^{PG,ges}} \quad in \quad s \quad (2.23)$$

Eine ähnliche Größe gibt die Flächenbelastung an. Im Gegensatz zur Raumeschwindigkeit bezieht sich diese Größe auf die Querschnittsfläche anstatt auf das Wirbelbettinventar. Auch hier ist der Bezug auf den wasser und aschefreien Zustand oftmals sinnvoll.

$$\Phi_{FB,i.r.} = \frac{\dot{M}_{Br,i.r.}^{Ga}}{A^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{BS}}{s \cdot m_{Bett}^2} \quad (2.24)$$

$$\Phi_{FB,waf} = \frac{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}}{A^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{BS,waf}}{s \cdot m_{Bett}^2} \quad (2.25)$$

Neben den Einflüssen auf die Vergasungseigenschaften wie Brennstoffumsatz und Produktgaszusammensetzung sind diese Werte für die Auslegung des Vergasungsreaktors wichtig: So erhöhen hohe Raumeschwindigkeiten und hohe Flächenbelastungen die umgesetzte Brennstoffmenge und führen zu kleineren Reaktoren, was die Investitions- und CAPEX-Kosten senkt.

### Bettumlaufrate

Die Bettumlauf- bzw. Zirkulationsrate ist definiert als das Verhältnis von zirkulierendem Bettmaterial zu zugeführtem Brennstoffstrom. In einigen Arbeiten wird der zugeführte Brennstoffstrom auf den Rohzustand, in anderen Arbeiten auf den wasser und aschefreien Zustand bezogen. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Arbeiten zu ermöglichen, werden beide Definitionen angegeben. Sie sind wie folgt definiert:

$$\Phi_{ZR,i.r.} = \frac{\dot{M}^{ZB+}}{\dot{M}_{Br,i.r.}^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{Bett}}{kg_{BS,i.r.}} \quad (2.26)$$

$$\Phi_{ZR,waf} = \frac{\dot{M}^{ZB+}}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}} \quad in \quad \frac{kg_{Bett}}{kg_{BS,waf}} \quad (2.27)$$

### Brennstoffverweildauer

Als abgeleiteter Parameter aus der Zirkulationsrate und der Raumeschwindigkeit lässt sich die (mittlere) Verweildauer des Bettmaterials und des Brennstoffes im Reaktor berechnen. Dabei wird die Annahme getroffen, dass der gesamte Reaktor ein idealer Rührkessel ist. Berechnet wird dieser Wert aus dem Verhältnis des Reaktorinventars

und des zirkulierenden Materials. Da dieser Wert die mittlere Verweildauer des Brennstoffes im Vergasungsreaktor angibt, muss er sich auf den zirkulierenden Massenstrom am Ausgang des Vergasungsreaktors beziehen.

$$t_{VD} = \frac{M^{Ga}}{\dot{M}^{ZB-} + \dot{M}_K^{Ga}} \quad \text{in } s \quad (2.28)$$

Der dem Vergasungsreaktor zugeführte Zirkulationsmassenstrom  $\dot{M}^{ZB+}$  und der abgeführte Zirkulationsmassenstrom  $\dot{M}^{ZB-}$  sind bei der Wasserdampfvergasung nahezu identisch: Der zirkulierende Materialstrom ändert sich durch Reaktionen zwischen Gas- und Feststoff (vgl. Kapitel 5.10.2) oder durch Abrieb nur minimal und der aus dem Vergasungsreaktor abgezogene Koksstrom  $\dot{M}_K^{Ga}$  ist um ein vielfaches kleiner als der zirkulierende Feststoffstrom (vgl. Kapitel 7.3). Daher kann die Verweildauer  $\tau_{VD}$  näherungsweise vereinfacht über den zugegebenen Massenstrom in den Vergasungsreaktor berechnet werden.

$$\tau_{VD} = \frac{M^{Ga}}{\dot{M}^{ZB+}} \quad \text{in } s \quad (2.29)$$

Bedingt durch die unterschiedlichen Dichten der verschiedenen Materialien im Reaktor (z. B. Bettmaterial, Brennstoff, Asche), kann es je nach Reaktordesign und hydrodynamischen Eigenschaften aller Materialien zu Entmischungseffekten kommen, welche sich auf die Verweilzeiten auswirken können [235]. Jedoch soll auf diese Entmischungseffekte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden.

### Fluidisierungsgeschwindigkeit

Die Fluidisierungsgeschwindigkeit (bzw. Gas-Leerrohrgeschwindigkeit)  $u_{FG}^{Ga}$  ist ein Betriebsparameter, welcher sich insbesondere auf das Fluidisierungsregime und die Hydrodynamik auswirkt [143]. Dieser Wert kann entweder auf den Fluidisierungsgasstrom  $\dot{V}_{VM}^{Ga}$  oder auf den (feuchten) Gesamtproduktgasstrom  $\dot{V}_{PG,ges}^{Ga}$  bezogen werden. Zur Konsistenz mit anderen Arbeiten wird in dieser Arbeit die Fluidisierungsgeschwindigkeit auf den Eingangsgasstrom  $\dot{V}_{VM}^{Ga}$  bezogen.

$$u_{FG}^{Ga} = \frac{\dot{V}_{VM}^{Ga}}{A^{Ga}} \quad \text{in } \frac{m}{s} \quad (2.30)$$

### **Gegenseitige Beeinflussung der Verfahrensparameter**

In Gegensatz zu kommerziellen Anlagen lassen sich in den in dieser Arbeit verwendeten elektrisch beheizten Versuchsanlagen (siehe Kapitel 3.1) die verschiedenen Parameter bis zu einem gewissen Grad voneinander entkoppeln.

In einer kommerziellen Anlage stehen die Verfahrensparameter in Abhängigkeiten zueinander und lassen sich nur sehr eingeschränkt unabhängig voneinander beeinflussen. So ist z. B. die Geometrie der Anlage fix. Das Bettinventar und die Fluidisierungsgeschwindigkeiten lassen sich aufgrund der Anlagenauslegung und der Hydrodynamik in der Regel nur in einem sehr geringen Maße ändern.

Die Temperatur wiederum ist eine Prozessgröße, welche sich in kommerziellen Anlagen nur indirekt beeinflussen lässt: Dieser Verfahrensparameter ergibt sich aus der Energiebilanz des Vergasungsreaktors (vgl. Kapitel 7.3.1). So lässt sich z. B. eine Anhebung der Vergasungstemperatur nur durch eine Reduzierung des Brennstoffstromes oder durch eine Steigerung des zirkulierenden Bettmaterials realisieren. Eine Reduktion des Brennstoffstroms (bei sonst gleichen Betriebsparametern) reduziert den Wärmebedarf des Vergasungsreaktors, was zu einer Steigerung der Temperatur führt. Allerdings hat eine Reduzierung des Brennstoffstroms wiederum einen Einfluss auf die Raumgeschwindigkeit und die Flächenbelastung. Eine Erhöhung der Zirkulationsrate führt zu einem zunehmenden Wärmeeintrag und daher zu einer steigenden Temperatur im Vergasungsreaktor. Dies beeinflusst wiederum die Verweildauer (nur um einige Beispiele zu nennen).

### **2.7.2 Bewertungskriterien für den Vergasungsprozess**

Zusätzlich zur Definition von Verfahrensparametern ist auch die Definition von Bewertungskriterien notwendig, um den Vergasungsreaktor zu beschreiben. Dazu wurden folgende Parameter eingeführt:

- Produktgasausbeute und Produktgaszusammensetzung
- Begleitgaskonzentration im Produktgas
- Kaltgaswirkungsgrad
- Brennstoffumsatz und Koksbeute

Anhand dieser Parameter können die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen miteinander verglichen und bewertet werden. Diese Kriterien werden auch in leicht

unterschiedlichen Ausführungen von anderen Autoren zur Bewertung von Vergasungsprozessen verwendet.

### Produktgasausbeute und Produktgaszusammensetzung

Die Produktgasausbeute gibt die erzeugte Menge an trockenem Produktgas pro zugeführter Brennstoffeinheit an. Zur besseren Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Brennstoffen wird dieser Wert oftmals auf den wasser und aschefreien Brennstoffzustand bezogen. Bei der Produktgasausbeute  $Y^{PG}$  und Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  werden in dieser Arbeit nur die Hauptgaskomponenten ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2 - C_4$ ,  $CO_2$ ) berücksichtigt.

$$Y^{PG,ges} = \frac{\sum_i \dot{V}^{PG,ges}\{i\}}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}} \quad in \quad \frac{m_{i,N.}^3}{kg_{BS,waf}} \quad (2.31)$$

$$y_i^{PG} = \frac{\dot{V}^{PG}\{i\}}{\sum_i \dot{V}^{PG}\{i\}} \quad in \quad Vol. - \%_{i,tr.} \quad (2.32)$$

$$i = \{H_2, CO, CH_4, C_2 - C_4, CO_2\}$$

### Begleitgaskonzentration und -ausbeute im Produktgas

Zusätzlich zu der Produktgaszusammensetzung ist oftmals die Konzentration der Begleitgase eine wichtige Information. Je nach Produktgasnutzungstechnologie müssen oftmals strenge Grenzwerte erfüllt sein. So dürfen z. B. für eine Gasnutzung in einer Fischer-Tropsch Synthese die Konzentrationen an  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$  oder Kohlenwasserstoffen einen Bereich von wenigen ppbv nicht überschreiten [114, 229]. Für die Verwendung von Gasen in einem Gasmotor oder einer Gasturbine gibt es keine allgemeingültigen Grenzwerte, jedoch werden in Literaturquellen als Qualitätsanforderung für Gasturbinen und Motoren zulässige Schwefel-Konzentrationen von 100 - 350 ppmv bzw. zulässige Ammoniak-Konzentrationen von 12 - 70 ppmv angegeben [117]. Daher wird in einzelnen Kapiteln zusätzlich zur Konzentration und Ausbeute der Hauptgaskomponenten die Konzentration und Ausbeute an Begleitgasen (Teer,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $Cl^5$  und  $N_2$ ) angegeben.

<sup>5</sup>Aufgrund der Bildung von Salzen bei der Gasanalyse (siehe Kapitel 5.3.3), kann die  $HCl$ -Konzentration im Produktgas nicht direkt gemessen werden, sondern nur indirekt als  $Cl$ .

Der Volumenanteil der Komponente  $i$  im Gesamtgasgemisch<sup>6</sup>  $y_i^{PG,ges}$  berechnet sich wie folgt:

$$y_i^{PG,ges} = \frac{\dot{V}^{PG}\{i\}}{\sum_i \dot{V}^{PG}\{i\}} \text{ in Vol. - \%}_{i,tr.} \quad (2.33)$$

$$i = \{H_2, CO, CH_4, C_2 - C_4, CO_2, NH_3, H_2S, Cl, N_2\}$$

Analog zur Definition der Produktgasausbeute lässt sich auch die Komponentengasausbeute  $Y_i^{PG,ges}$  und die Gesamtgasausbeute  $Y^{PG,ges}$  berechnen.

$$Y_i^{PG,ges} = \frac{\dot{V}^{PG,ges}\{i\}}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}} \text{ in } \frac{m_{i,N.}^3}{kg_{BS,waf}} \quad (2.34)$$

$$Y_j^{PG,ges} = \frac{\dot{M}^{PG,ges}\{j\}}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}} \text{ in } \frac{g}{kg_{BS,waf}} \quad (2.35)$$

$$Y^{PG,ges} = \frac{\sum_i \dot{V}^{PG,ges}\{i\}}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga}} \text{ in } \frac{m_{i,N.}^3}{kg_{BS,waf}} \quad (2.36)$$

$$i = \{H_2, CO, CH_4, C_2 - C_4, CO_2, NH_3, H_2S, Cl, N_2\}$$

$$j = \{grav.Teer, GC - MS Teer\}$$

### Kaltgaswirkungsgrad

Der Kaltgaswirkungsgrad gibt das Verhältnis aus dem Heizwert des erzeugten Produktgases zu dem Heizwert des zugeführten Brennstoffes an [227]. Dieser Wert ist eine wichtige Bewertungsgröße, um die energetische Effizienz eines Vergasungsprozesses zu bewerten. Jedoch ist dieser Parameter aufgrund der gegebenenfalls notwendigen Zuführung eines Zusatzbrennstoffstroms  $\dot{M}_{Br}^{Co}$  in den Verbrennungsreaktor insbesondere bei der Wasserdampfvergasung nicht ausreichend, um die Gesamtprozesseffizienz zu beschreiben (siehe Kapitel 2.7.5).

$$\eta_{CGE}^{PG} = \frac{Y^{PG} \cdot H_u^{PG}}{H_u^{Br,Ga}} \text{ in } - \quad (2.37)$$

<sup>6</sup>Da Teere bei Normbedingungen in flüssiger Form vorliegen, werden sie bei der Produktgaszusammensetzung nicht berücksichtigt.



### **Brennstoffumsatz und Koksausbeute**

Eine wichtige Bewertungsgröße eines Vergasungsprozesses ist der Brennstoffumsatz bzw. die Koksausbeute. Ein hoher Brennstoffumsatz führt in der Regel zu einer hohen Produktgasausbeute und damit zu einem hohen Kaltgaswirkungsgrad.

Jedoch resultiert bei der Wasserdampfvergasung ein steigender Brennstoffumsatz nicht zwangsläufig in eine steigende Prozesseffizienz. So wird bei einem zu hohen Brennstoffumsatz nicht ausreichend Koks erzeugt, um den Verbrennungsreaktor zu beheizen. In diesem Fall ist ein zusätzlicher Energieeintrag in den Vergasungsreaktor notwendig.

### **2.7.3 Verfahrensparameter des Verbrennungsreaktors**

Wie für den Vergasungsreaktor sind auch für den Verbrennungsreaktor einige charakteristische Verfahrensparameter notwendig, um den Prozess zu beschreiben. Angelehnt sind diese Parameter an die Beschreibung von Verbrennungsprozessen. Für diese Arbeit wurden als Verfahrensparameter für den Verbrennungsreaktor folgende Parameter definiert:

- Brennstoff
- Temperatur
- Luftzahl
- Fluidisierungsgeschwindigkeit

#### **Brennstoff**

In Verbrennungsprozessen ist die Zusammensetzung des Brennstoffes eine maßgebliche Einflussgröße auf die Zusammensetzung des Rauchgases. Zusätzlich müssen neben den Brennstoffhauptelementen, insbesondere bei Wirbelschichtprozessen, auch die anorganischen Bestandteile des Brennstoffes berücksichtigt werden. So kann ein zu hoher Anteil an niederschmelzenden Mineralien in der Brennstoffasche, wie z. B. Kalium oder Natrium, zur Bildung von Bettagglomerationen und zum Prozessausfall führen.

#### **Verbrennungstemperatur**

Die Temperatur des Verbrennungsreaktors ( $T^{Co}$  bzw.  $\vartheta^{Co}$ ) ist ebenso ein wichtiger Parameter für den Verbrennungsreaktor und den Gesamtprozess. In einem Wasserdampfvergasungsprozess muss die Temperatur des Verbrennungsreaktors  $\vartheta^{Co}$  größer als die Temperatur des Vergasungsreaktors  $\vartheta^{Ga}$  sein. Folglich ist der Verbrennungsreaktor in

den meisten Fällen der kritischere Prozessschritt im Hinblick auf das Ascheschmelzverhalten: Eine Erweichung oder ein Schmelzen der Asche kann zu Agglomerationen und damit zu Prozessausfällen führen. Des Weiteren beeinflusst die Verbrennungstemperatur die Konzentration an Spurengasen im Rauchgas (z. B.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ).

### Luftzahl

In Verbrennungsprozessen gibt die Luftzahl  $n$  das Verhältnis aus zugeführter Verbrennungsluft und für eine stöchiometrische Verbrennung notwendiger Verbrennungsluft an [113]. Dieser Parameter ist wie folgt definiert:

$$n^{Co} = \frac{\mu_{Ltr.}}{\mu_{Lo_{tr.}}} \quad (2.38)$$

Neben den Einflüssen auf die Verbrennungseigenschaften wie z. B. Ausbrand und Emissionen ist dieser Wert auch für die Auslegung des Verbrennungsreaktors wichtig: Eine niedrige Luftzahl erhöht den pro Reaktorquerschnitt umgesetzten Brennstoff und beeinflusst somit die Flächenbelastung des Verbrennungsreaktors sowie dessen spezifische Investitionskosten. Zusätzlich senkt eine niedrige Luftzahl die Betriebskosten wie z. B. die notwendige Gebläseleistung.

### Fluidisierungsgeschwindigkeit

Analog zum Vergasungsreaktor kann beim Verbrennungsreaktor die Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{FG}^{Co}$  entweder auf den Eingangsgasstrom  $\dot{V}_L^{Co}$  oder auf den (feuchten) Rauchgasstrom  $\dot{V}_{RG}^{Co}$  bezogen werden. Zur Konsistenz mit anderen Arbeiten wird in dieser Arbeit die Fluidisierungsgeschwindigkeit auf den Eingangsgasstrom  $\dot{V}_L^{Co}$  bezogen.

$$u_{FG}^{Co} = \frac{\dot{V}_L^{Co}}{A^{Co}} \quad \text{in} \quad \frac{m}{s} \quad (2.39)$$

## 2.7.4 Bewertungskriterien für den Verbrennungsprozess

Ebenso wie für den Vergasungsreaktor wurden auch für den Verbrennungsreaktor einige Bewertungskriterien definiert, um verschiedene Betriebszustände zu vergleichen und zu bewerten. Die folgenden Größen werden zur Bewertung des Verbrennungsreaktors herangezogen.

- Ausbrand

- Rauchgasausbeute und Rauchgaszusammensetzung
- Begleitgaskonzentration im Rauchgas

### Ausbrand

Der Ausbrand ist eine entscheidende Größe um die Feuerungsverluste<sup>7</sup>, welche bei einer unvollständigen Oxidation des Brennstoffes entstehen, bewerten zu können. Aufgrund der elektrischen Beheizung der hier verwendeten Versuchsanlagen ist eine Bestimmung des Ausbrandes nicht sinnvoll und daher wird diese Größe im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

### Rauchgasausbeute und Rauchgaszusammensetzung

Die Rauchgasausbeute gibt die erzeugte Menge an trockenem Rauchgas pro zugeführter Brennstoffmenge an. Im Gegensatz zum Vergasungsreaktor ist eine Messung des Rauchgasstromes am Rektorausgang nicht notwendig. Bei Verbrennungsvorgängen kann die Rauchgasausbeute  $Y^{RG}$  (unter der Annahme einer vollständigen Verbrennung) mit ausreichender Genauigkeit aus dem zugeführten Verbrennungsluft- und Brennstoffstrom berechnet werden.

Bei der Rauchgaszusammensetzung  $y_i^{RG}$  werden in dieser Arbeit nur die Gaskomponenten ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ) berücksichtigt. Dadurch berechnet sich die Rauchgaszusammensetzung wie folgt:

$$y_i^{RG} = \frac{\dot{V}^{RG}\{i\}}{\sum_i \dot{V}^{RG}\{i\}} \text{ in Vol. - \%}_{i,tr}. \quad (2.40)$$

$$i = \{O_2, N_2, CO_2, CO, NO, NO_2, SO_2, HCl\}$$

### Begleitgaskonzentration im Rauchgas

Analog zum Vergasungsreaktor ist auch beim Verbrennungsreaktor die Konzentration an Schadstoffen im Rauchgas von Bedeutung. Insbesondere der Ausstoß an Schadstoffen wie Schwefel- und Stickoxide (angegeben als Summe der  $NO$ - und  $NO_2$ -Konzentration im Produktgas) ist in Europa streng reglementiert, um Schäden an der Mensch-, Tier- und Pflanzenwelt zu minimieren. Die zulässigen Grenzwerte für verschiedene Energie- und Industrieprozesse sind in einer Vielzahl von Gesetzen und Verordnungen festgelegt. Für die energetische Nutzung von Biomasse sind die relevantesten deutschen Gesetze

<sup>7</sup>Für die Feuerungsverluste gibt es keine eindeutige Definition. Oftmals wird dieser Parameter als Massenverhältnis aus nicht umgesetztem Brennstoff zu zugeführtem Brennstoff definiert [113].

Tabelle 2.2: Zulässige  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$  Grenzwerte, bezogen auf einen Restsauerstoffgehalt von 6 Vol.-%<sub>tr.</sub> [40, 71]

	13.BImSchV §5			TA Luft §5.4.1.3	
	50-100	100-300	>300	<1	1-50
thermische Leistung in MW					
$\text{NO}_x$ in $\frac{\text{mg}}{\text{m}_i^3 \cdot \text{N}}$ (als $\text{NO}_2$ )	250	200	150	750	600
$\text{SO}_x$ in $\frac{\text{mg}}{\text{m}_i^3 \cdot \text{N}}$ (als $\text{SO}_2$ )	200	200	150	n. a.	

und Regularien die TA Luft sowie die BImSchV [40, 71].

In der TA Luft sind keine eindeutig definierten Grenzwerte für Wasserdampfvergasungsanlagen festgelegt. Durch den Vergleich mit ähnlichen Verfahren ergeben sich die in Tabelle 2.2 dargestellten zulässigen Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas in Abhängigkeit der Brennstoffwärmeleistung. Zur besseren Vergleichbarkeit der Werte wurden die Konzentrationen auf einen einheitlichen Sauerstoffgehalt von 6 Vol.-%<sub>tr.</sub> umgerechnet. Diese Grenzwerte müssen für jeden Rauchgasstrom (also für den Rauchgasstrom des Verbrennungsreaktors und für den Rauchgasstrom einer möglichen Produktgasverbrennung z. B. in einem Gasmotor oder einer Gasturbine) eingehalten werden.

### 2.7.5 Bewertungskriterien für den Gesamtprozess

Neben Verfahrens- und Bewertungskriterien für die beiden Reaktoren sind weitere Bewertungskriterien notwendig, um den Gesamtprozess zu beschreiben. Dafür sollen folgende Bewertungskriterien herangezogen werden:

- Produktgasrezirkulationsrate und Gesamtgasausbeute
- Gesamtkaltgaswirkungsgrad und Brennstoffnutzungsgrad
- Mineralienrückgewinnbarkeit

#### Produktgasrezirkulationsrate und Gesamtgasausbeute

In der Regel ist es das Ziel eines Vergasungsprozesses, einen möglichst hohen Kaltgaswirkungsgrad zu erreichen. Bei der Wasserdampfvergasung jedoch muss zum Ausgleich der Energiebilanz des Verbrennungsreaktors gegebenenfalls ein Teil des Produktgases in den Verbrennungsreaktor rezirkuliert werden. Diese Produktgasrezirkulationsrate  $X^{PG,Rezi}$  definiert sich als (Volumen-) Verhältnis aus dem in den Verbrennungs-

reaktor rezirkuliertem Produktgas  $\dot{V}_{Rezi}^{PG}$  und dem Produktgasstrom des Vergasungsreaktors  $\dot{V}^{PG}$ .

$$X^{PG,Rezi} = \frac{\dot{V}_{Rezi}^{PG}}{\dot{V}^{PG}} \quad (2.41)$$

Nach Abzug des rezirkulierten Produktgases verbleibt das für eine energetische oder stoffliche Nutzung verwendbare Gas. Bei dieser Gesamtgasausbeute  $Y^{GG}$  muss noch eine mögliche Zufuhr von zusätzlichem Brennstoff in den Verbrennungsreaktor berücksichtigt werden.

$$Y^{GG} = \frac{\dot{V}^{PG} \cdot (1 - X^{PG,Rezi})}{\dot{M}_{Br,waf}^{Ga} + \dot{M}_{Br,waf}^{Co}} \quad \text{in} \quad \frac{m^3}{kg_{BS,waf}} \quad (2.42)$$

### Gesamtkaltgaswirkungsgrad und Brennstoffnutzungsgrad

Zur energetischen Bewertung des Gesamtprozesses muss zusätzlich zum Kaltgaswirkungsgrad noch der Gesamtkaltgaswirkungsgrad  $\eta_{CGE}^{GG}$  berücksichtigt werden. In dieser Definition ist das in den Verbrennungsreaktor rezirkulierte Produktgas berücksichtigt, welches für eine Gasnutzung nicht mehr zur Verfügung steht.

$$\eta_{CGE}^{GG} = \frac{\dot{V}^{PG} \cdot (1 - X^{PG,Rezi}) \cdot H_u^{GG}}{\dot{M}_{Br}^{Ga} \cdot H_u^{BrGa} + \dot{M}_{Br}^{Co} \cdot H_u^{BrGa}} \quad \text{in} \quad - \quad (2.43)$$

In dieser Arbeit soll nicht im Detail untersucht werden, was die ökologisch und wirtschaftlich effizientesten Nutzungspfade für die erzeugten Produkte sind, trotzdem sind Bewertungsgrößen notwendig, welche den Vergasungsprozess als Ganzes beschreiben. Beim Wasserdampfvergasungsprozess fallen neben dem Produktgas auch andere nutzbare Produkte, wie Wärmeströme aus den Produktgas- und Rauchgaswärmeübertragern  $\dot{Q}^{PG}$  und  $\dot{Q}^{RG}$  (siehe auch Abbildung 7.5) sowie aus dem Verbrennungsreaktor  $\dot{Q}^{Co}$  an.

Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Definitionen um aus diesen Produkten einen optimalen Brennstoffnutzungsgrad zu berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Definition des Brennstoffnutzungsgrades an eine Definition von Schuster et al. angelehnt werden [208]. Dabei werden die beiden Produktarten (Produktgas und Wärmeströme) jeweils mit verschiedenen Nutzungsgraden  $\eta_{Gas}$  und  $\eta_{Wärme}$  gewichtet, um einen Brennstoffnutzungsgrad zu berechnen.

$$\omega_{BNG} = Y_{CGE}^{GG} \cdot H_u^{GG} \cdot \eta_{Gas} + \frac{\dot{Q}^{PG} + \dot{Q}^{RG} + \dot{Q}^{Co}}{\dot{M}_{Br}^{Ga} \cdot H_u^{BrGa} + \dot{M}_{Br}^{Co} \cdot H_u^{BrGa}} \cdot \eta_{Wärme} \quad \text{in} \quad - \quad (2.44)$$

**Mineralienrückgewinnbarkeit**

Im Kontext der verstärkten Rückgewinnung von Mineralien aus Brennstoffaschen (vgl. Kapitel A.2.1) dürfen die gewählten Betriebsparameter, sowie die eingesetzten Betriebsstoffe, keinen negativen Einfluss auf eine Rückgewinnung von Mineralien, wie z. B. Phosphor, haben.

# Kapitel 3

## Versuchsanlagen, Messmethoden und Versuchsmaterialien

In diesem Kapitel werden die verwendeten Versuchsanlagen, Messtechniken und Versuchsmaterialien beschrieben.

### 3.1 Beschreibung der Versuchsanlagen

Für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden mehrere Versuchsanlagen verwendet.

Diese Anlagen wurden im Rahmen von früheren Forschungsvorhaben am IFK gebaut und im Rahmen dieser Arbeit teilweise modifiziert.

- Die 20 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage (Kapitel 3.1.1) wurde im Rahmen der Forschungsaktivitäten von Alexandros Charitos und Craig Hawthorne zum Calcium-Looping Verfahren aufgebaut [50].
- Die 5 kW<sub>th.</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage (Kapitel 3.1.2) wurde im Rahmen der Forschungsaktivitäten von Theodor Beisheim zur Direktentschwefelung in Oxy-Fuel Feuerungen aufgebaut [26, 209].
- Die 5 kW<sub>th.</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage (Kapitel 3.1.3) wurde im Rahmen der Forschungsaktivitäten von Nina Armbrust und Norman Poboss zur SER- und gestuften Vergasung aufgebaut [17, 178].

Der Großteil der experimentellen Untersuchungen wurde an der 20 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage durchgeführt. Unterstützende Arbeiten wurden an der 5 kW<sub>th.</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage, sowie an der 5 kW<sub>th.</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage durchgeführt. In

den folgenden Kapiteln 3.1.1 - 3.1.3 werden die einzelnen Anlagen im Detail beschrieben.

### 3.1.1 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage

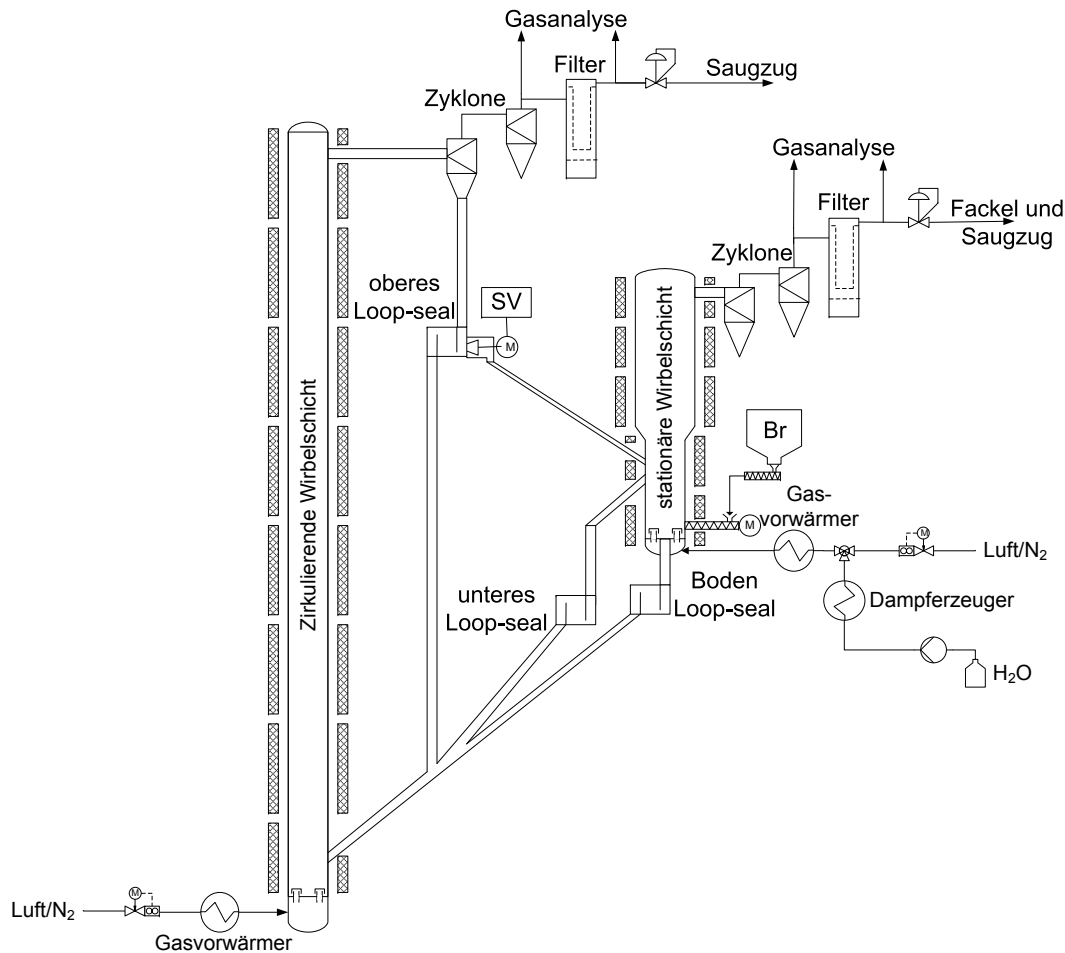


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Schaubild der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage

Die Verbrennungs- und Vergasungsversuche wurden an der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage (Abbildung 3.1) durchgeführt. Diese Anlage besteht aus zwei gekoppelten Reaktoren: Der stationäre Wirbelschichtreaktor hat einen inneren Durchmesser von 150 mm im Bereich der Wirbelschicht, einen inneren Durchmesser von 200 mm im Bereich des Freeboards, bei einer Gesamthöhe von 3,5 m. Der zirkulierende Wirbelschichtreaktor hat einen inneren Durchmesser von 69 mm bei einer Gesamthöhe von 12 m.

Die stationäre Wirbelschicht kann mit Luft, Stickstoff oder Dampf fluidisiert werden. Der Fluidisierungsluft- bzw. Fluidisierungsstickstoffstrom wird über ein MFC gesteuert. Zur Bereitstellung des Fluidisierungsdampfes pumpt eine Kolbenpumpe VE-Wasser aus



einem Reservoir in einen elektrisch beheizten Dampferzeuger, welcher den Dampf auf Temperaturen von 150 °C überhitzt. Aus der Gewichtsabnahme des Wasserreservoirs wird der Dampfstrom berechnet. Über eine beheizte Dampfleitung strömt der Dampf in den Luftvorwärmer, in welchem das Gas auf Temperaturen von bis zu 600 °C erhitzt, und von dort in die Windbox geleitet wird. Über 6 Bodenglocken<sup>8</sup> strömt das Fluidisierungsgas aus der Windbox in den Reaktor. Über zwei zusätzliche Bodenglocken können gasförmige Brennstoffe bei Bedarf in den Reaktor geleitet werden. Werden keine gasförmigen Brennstoffe dosiert, müssen diese Düsen mit einer kleinen Menge an N<sub>2</sub> oder Luft gespült werden, um ein Verblocken zu verhindern. Festbrennstoffe werden über einen volumetrischen Dosierer gefördert und von einer Schnecke (zusammen mit Spül-N<sub>2</sub>) in den unteren Bereich des Wirbelbettes eingebracht. Aus der Gewichtsabnahme des Vorratsbehälters des Dosierers wird der Brennstoffstrom berechnet. Die Temperatur des Reaktors kann mittels keramischer Heizschalen geregelt werden. Insgesamt stehen 5 separate, über die Reaktorhöhe verteilte Heizzonen zur Verfügung. Damit können verschiedene Temperaturprofile eingestellt werden. 4 Drucksensoren und 7 Temperatursensoren sind verteilt über die Höhe des Reaktors angebracht, um das Druck- und Temperaturprofil aufzunehmen. Auch die Drucksensoren müssen mit einer geringen Menge an N<sub>2</sub> gespült werden. Ausgetragene Partikel werden vom Gasstrom mithilfe zweier Zyclone und eines Kerzenfilters entfernt. Die Zyclone und der Kerzenfilter können auf Temperaturen bis 450 °C beheizt werden. Nach dem Kerzenfilter ist eine Klappe zur Druckregelung angebracht. Gasproben für die Gasanalyse können vor oder nach dem Kerzenfilter entnommen werden.

Die zirkulierende Wirbelschicht wird mit Luft fluidisiert. Der Fluidisierungsluftstrom wird über ein MFC gesteuert. Die Fluidisierungsluft wird in einem Luftvorwärmer auf Temperaturen von bis zu 600 °C erhitzt und von dort in die Windbox geleitet. Über 4 Bodenglocken strömt das Fluidisierungsgas aus der Windbox in den Reaktor. Die Temperatur des Reaktors kann mittels keramischer Heizschalen geregelt werden. Insgesamt stehen 7 separate, über die Reaktorhöhe verteilte Heizzonen zur Verfügung. Damit können verschiedene Temperaturprofile eingestellt werden. 7 Drucksensoren und 14 Temperatursensoren sind über die Höhe des Reaktors verteilt angebracht, um das Druck- und Temperaturprofil aufzunehmen. Auch diese Drucksensoren müssen mit N<sub>2</sub> gespült werden. Ausgetragenes Bettmaterial wird von einem Primärzyklon vom Gasstrom getrennt. Das vom Primärzyklon abgeschiedene Bettmaterial wird über das obere

---

<sup>8</sup>Spezielle Bauform von Gaseintrittsdüsen (engl.: Bubble-Caps), welche sich durch eine gute Gasverteilung bei geringen Gaseintrittsgeschwindigkeiten und geringen Druckverlusten auszeichnen [143].

Loop-Seal in den Verbrennungsreaktor zurückgeführt. Die Fluidisierung des Loop-Seals erfolgt mit  $N_2$ . Die Entstaubung des Gases erfolgt in einem Sekundärzyklon und einem Kerzenfilter. Nach dem Kerzenfilter ist ein Schieberventil zur Druckregelung angebracht. Gasproben zur Gasanalyse können vor oder nach dem Kerzenfilter entnommen werden.

Diese Versuchsanlage lässt sich auf zwei verschiedene Betriebsarten betreiben:

### **DFB Vergasungskonfiguration**

Bei dieser Betriebsart kann über das Spießventil im oberen Loop-Seal ein Teil des Materials der zirkulierenden Wirbelschicht in die stationäre Wirbelschicht geleitet werden. Der Materialstrom lässt sich über den Öffnungsgrad und die Druckdifferenz des Spießventils steuern. Das Verhalten dieses Spießventils und die Hydrodynamik der Anlage wurde in früheren Arbeiten von Charitos und Bidwe untersucht [29, 51, 52].

Der Materialstrom aus dem Spießventil kann mittels zwei verschiedener hydrodynamischer Konfigurationen in die zirkulierende Wirbelschicht zurückgeführt werden.

- Bei der ersten Konfiguration fließt das Material über einen Überlauf und das untere Loop-Seal vom Vergasungs- in den Verbrennungsreaktor. Bei dieser Konfiguration können Bettadditive über einen gravimetrischen Dosierer und eine Schleuse in den zirkulierenden Materialstrom eingebracht werden.
- Bei der zweiten Konfiguration fließt das zirkulierende Material über ein Loop-Seal unterhalb der Wirbelschicht (Boden Loop-Seal) vom Vergasungs- in den Verbrennungsreaktor.

Die Verwendung von  $N_2$  als Fluidisierungsgas für die Loop-Seals, sowie als Spülgas für die Dosierung und die Drucksensoren, führt zu einer Verdünnung des erzeugten Produktgases von ca. 20 - 30 Vol.-%. Insbesondere über das Spießventil gelangen größere Mengen an  $N_2$  in den Vergaser. Da der größte Teil dieses Stickstoffstroms oberhalb des Bettes in den Reaktor geführt wird und daher nicht mit der Vergasungszone im Bett in Berührung kommt wird angenommen, dass der Einfluss dieser Verdünnung auf die Vergasungsreaktionen und damit die (stickstofffreie) Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  gering ist.

### **Verbrennungskonfiguration und Semi-Batch-Vergasungskonfiguration**

Bei dieser Betriebsart wird nur der stationäre Reaktor betrieben; die Kopplungsrohre zwischen den Reaktoren werden blockiert. In dieser Verschaltung ist der Überlauf

verschlossen, wodurch die Betthöhe nicht definiert ist. Optional kann die Betthöhe der Wirbelschicht mittels des Überlaufs auf 500 mm begrenzt werden. Dabei fließt überschüssiges Material in einen inertisierten Behälter, wo es abkühlt und aus der Anlage entfernt wird.

### 3.1.2 5 kW<sub>th</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage

Die 5 kW<sub>th</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage (Abbildung 3.2) besteht aus einem BFB Wirbelschichtreaktor mit einem Innendurchmesser von 69 mm im Wirbelschichtbett, sowie einem Durchmesser von 155 mm im Freeboard und einer Gesamthöhe von 1 m. Der Wirbelschichtreaktor wird über 4 Bodenglocken fluidisiert. Der Anlage ist ein Zyklon zur Entstaubung nachgeschaltet. Die Gasanalyse erfolgt nach dem Zyklon.

Die Fluidisierung der Anlage erfolgt mittels einer vorgewärmten Gasmischung aus Luft, N<sub>2</sub> und Dampf. Wie bei der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage (siehe Kapitel 3.1.1) wird die Fluidisierungsluft und der N<sub>2</sub>-Strom über ein MFC gesteuert. Für die Dosierung des Dampfstroms pumpt eine Kolbenpumpe VE-Wasser in den Verdampfer. Aus der Gewichtsabnahme des Wasserreservoirs wird der Dampfstrom berechnet. Nach einer Vorwärmung auf 400 °C strömen die Gasströme in die Windbox. Zusätzlich kann in die Windbox eine Mischung aus H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO und CO<sub>2</sub> geleitet werden. Die Beheizung der Anlage erfolgt über 2 separat geregelte Heizzonen. Dadurch ist eine Betttemperatur von bis zu 900 °C realisierbar. Über eine Materialschleuse können Versuchsmaterialien in das Bett gegeben werden. Bei dieser Anlage ist die Zugabe von zusätzlichem Stickstoff nicht notwendig.

### 3.1.3 5 kW<sub>th</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage

Die 5 kW<sub>th</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage (Abbildung 3.3) besteht aus einer stationären Wirbelschicht mit einem inneren Durchmesser von 69 mm im Bereich der Wirbelschicht, 100 mm im Bereich des Freeboards und einer Gesamthöhe von 2 m. Die Grobentstaubung des Gasstromes erfolgt in einem Zyklon. Nach dem Zyklon ist ein zusätzliches Freeboard angebracht, welches die Gasverweilzeit erhöht. Anschließend wird das Gas in einem Kerzenfilter entstaubt. Das entstaubte Gas kann nach einer Gasreinigung analysiert oder genutzt werden. Überschüssiges Gas wird nach einer Abkühlung und Kondensation über einen Saugzug abgezogen. Mittels einer Falschluffklappe kann der Prozessdruck geregelt werden. Die Brennstoffdosierung erfolgt mittels eines volumetrischen Dosierers. Aus der Gewichtsabnahme des Vorratsbehälters des Dosierers

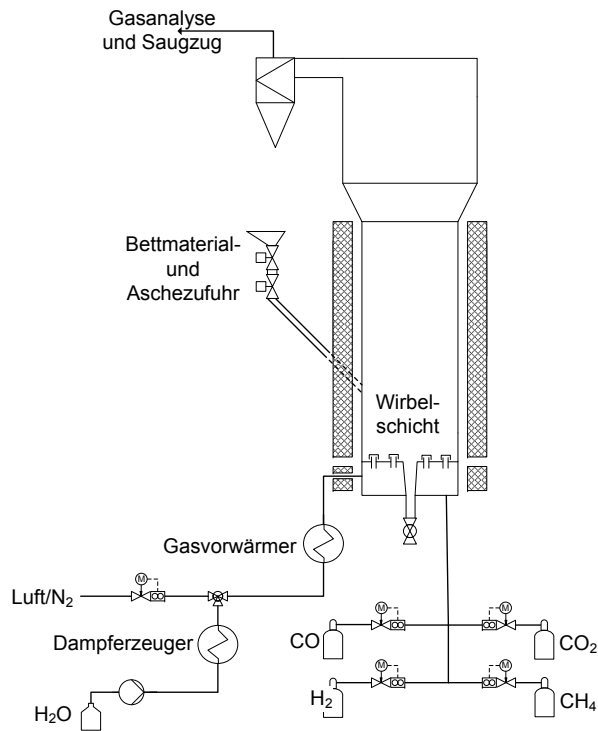


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Schaubild der 5 kW<sub>th</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage

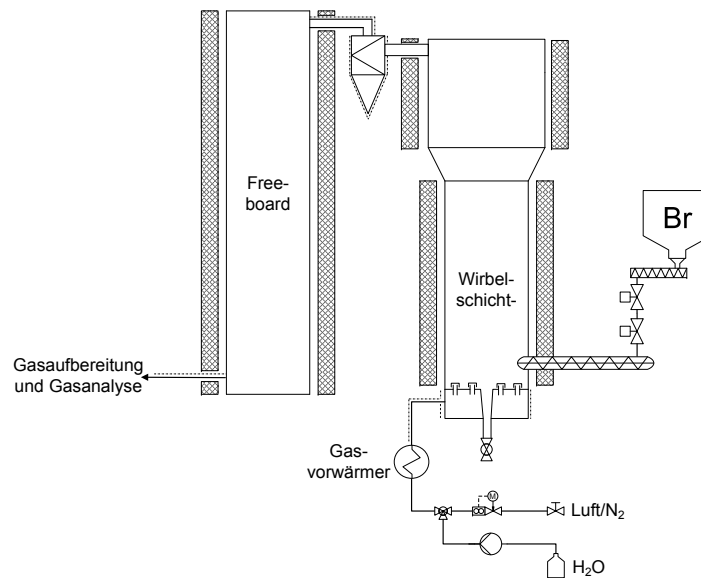


Abbildung 3.3: Vereinfachtes Schaubild der 5 kW<sub>th</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage

wird der Brennstoffstrom berechnet. Über eine Schleuse und eine Förderschnecke wird der Brennstoff (zusammen mit einer geringen Menge an Spül-N<sub>2</sub>) in das Wirbelbett gefördert. Die Fluidisierung erfolgt mittels einer auf 400 °C vorgewärmten Gasmischung bestehend aus Luft/N<sub>2</sub> oder Dampf. Wie bei den anderen Wirbelschichtanlagen wird die Fluidisierungsluft und der N<sub>2</sub>-Strom über ein MFC gesteuert. Für die Dosierung des Dampfstromes pumpt eine Schlauchpumpe VE-Wasser in den Gasvorwärmer in dem den Wasserstrom verdampft und überhitzt. Aus der Gewichtsabnahme des Wasserreservoirs kann der Dampfstrom berechnet werden.

## 3.2 Erfassung der Messgrößen

Bei den experimentellen Untersuchungen müssen eine Vielzahl von verschiedenen Messgrößen und Versuchsparameter erfasst werden. Im Folgenden wird die Erfassung der wichtigsten Messgrößen und Versuchsparameter beschrieben.

### Datenaufzeichnung

Alle Betriebsdaten wie Temperaturen, Drücke, Dampf- und Brennstoffströme sowie Gaskonzentrationen werden im 1-3 Sekunden-Intervall mittels der Steuerungs- und Kontrollsoftware LabView<sup>®</sup> V 11.0 visualisiert und aufgezeichnet.

### Temperaturmessung

Für die spätere Auswertung und Bewertung der Versuche sind die Prozesstemperaturen einer der entscheidendsten Parameter. Die Messung der Temperaturen erfolgt mit Thermoelementen der Typen N und K [90].

Für die stationäre Wirbelschicht der 20-kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage (siehe Abbildung 3.1) wurde als charakteristische Temperatur die mittlere Temperatur im Kern der Wirbelschicht des Vergasungsreaktors definiert. Diese Temperatur wird mit drei Temperatursensoren des Typs N im Wirbelbett gemessen. Aufgrund der guten Durchmischung in der Wirbelschicht unterschieden sich die Temperaturen nur um wenige K. Die Temperatur im Freeboard des Vergasers entspricht in allen Versuchen der Wirbelschichttemperatur mit einer Abweichung von nur wenigen K.

Für die zirkulierende Wirbelschicht der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage wurde als charakteristische Prozesstemperatur die mittlere Temperatur der oberen Hälfte der Wirbelschicht definiert. Durch die Rückführung von kaltem Material aus dem Vergasungsreaktor bzw. abgekühltem Bettmaterial der zirkulierenden Wirbelschicht ist die Tem-

peratur im unteren Teil etwas geringer (siehe Kapitel 4.5.3). Die charakteristische Temperatur wurde mit 7 Temperatursensoren des Typs N im Wirbelbett gemessen.

Für die beiden 5 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlagen (siehe Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3) wurde als charakteristische Temperatur die mittlere Temperatur im Kern der Wirbelschicht definiert. Die Temperatur wurde mit je 2 Temperatursensoren des Typs K gemessen. Die beiden Temperaturen unterschieden sich nur um wenige K.

### Zirkulationsrate

Die Messung des Feststoffstromes zwischen den beiden Reaktoren ist bei der Wasserdampfvergasung eine wichtige Messgröße, um Verfahrensparameter wie die Bettumlauftrate  $\Phi_{ZR}$  und die Verweildauer  $\tau_{VD}$  zu bestimmen.

Die Massenstrommessung erfolgt diskontinuierlich im Kopplungsrohr zwischen der zirkulierenden und der stationären Wirbelschicht. Periodisch wird der Massenstrom in diesem Kopplungsrohr mittels einer Klappe aufgestaut und die Zeit gemessen, welche notwendig ist, um eine Messkammer zu füllen. Aus der benötigten Zeit, dem Volumen der Messkammer und der Schüttdichte des Materials kann die Zirkulationsrate berechnet werden. Des Weiteren zeigte sich, dass die Temperatur im unteren Loop-Seal der Anlage abhängig von der Zirkulationsrate ist. Durch diese Abhängigkeit kann aus der diskontinuierlichen Massenstrommessung und der Temperatur im unteren Loop-Seal ein kontinuierlicher Verlauf der Zirkulationsrate berechnet werden.

### Bettinventar

Das Bettinventar der stationären Wirbelschicht der 20 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage lässt sich aus der Druckdifferenz der Wirbelschicht  $\Delta p^{WS}$  berechnen. Die Druckdifferenz der Wirbelschicht berechnet sich aus der Differenz des Druckes am Reaktorboden (bei der 20 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage ist ein Drucksensor nur wenige Millimeter oberhalb des Düsenbodens angebracht) zum Druck im Freeboard. Aus dieser Druckdifferenz berechnet sich das Bettinventar näherungsweise nach einer Gleichung von Kunii und Levenspiel [143]:

$$M^{WS} = \frac{1}{g} \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \Delta p^{WS} \text{ in kg} \quad (3.1)$$

### Gasesstechnik

Eine der wichtigsten Messgrößen ist die Zusammensetzung der Gase. Bei den expe-

rimentellen Untersuchungen wurde die Zusammensetzung der Gase auf verschiedene Arten gemessen. Die Gasmessungen lassen sich dabei in zwei Gruppen unterteilen:

- kontinuierliche Gasanalytik

Bei der kontinuierlichen Gasanalytik wurden verschiedene kommerzielle Gasanalytoren verwendet, um die Konzentration an  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2 - C_4$  im Produktgas und  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  und  $HCl$  im Rauchgas zu messen.

- diskontinuierliche Gasanalytik

Mittels diskontinuierlicher nasschemischer Verfahren wurde die Konzentration an Teeren,  $H_2S$ ,  $NH_3$  und  $Cl$  im Produktgas gemessen.

Eine detaillierte Beschreibung der Gasmesstechnik und der verwendeten Analysatoren ist im Anhang in Kapitel B dokumentiert.

### Produktgasstrom

Der erzeugte Produktgasstrom der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage wurde mittels der "Tracer Method" gemessen: Bei dieser Methode wird dem Gasstrom nach dem Kerzenfilter (siehe Abbildung 3.1) mittels eines MFM ein definierter Stickstoffstrom zugegeben. Aus der dadurch hervorgerufenen Änderung der Gaskonzentrationen kann der Volumenstrom berechnet werden. Der Gesamtgasstrom  $\dot{V}^{Gas}$  (Gleichung (3.2)) wurde jeweils aus den Konzentrationsänderungen der Gaskomponenten  $H_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$  berechnet und anschließend gemittelt. Die Konzentrationsänderung der  $CO_2$ -Messung wurde für die Berechnung des Gasstromes nicht verwendet, da diese, bedingt durch die Löslichkeit von  $CO_2$  in den Gaswaschflaschen, eine hohe Trägheit aufweist.

Aus diesem Gesamtgasstrom kann der Gasstrom der einzelnen Gaskomponenten, bzw. aus deren Summe, der Produktgasstrom  $\dot{V}^{PG}$  (Gleichung (3.3)) berechnet werden.

$$\dot{V}^{Gas} = \frac{1}{3} \cdot \sum_i \dot{V}_{N_2, Verd.} \cdot \frac{y_{i, nach Verd.}}{y_{i, vor Verd.} - y_{i, nach Verd.}} \quad \text{in} \quad \frac{m^3}{h} \quad (3.2)$$

$$i = \{H_2, CO, CH_4\}$$

$$\dot{V}^{PG} = \sum_i \frac{y_i}{\dot{V}^{Gas}} \quad \text{in} \quad \frac{m^3}{h} \quad (3.3)$$

$$i = \{H_2, CO, CH_4, CO_2, C_2 - C_4\}$$

### 3.3 Verwendete Versuchsmaterialien

In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Brennstoffe sowie die verwendeten Bettmaterialien und Additive dokumentiert und deren Herkunft, Aufbereitung, Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung beschrieben.

#### 3.3.1 Brennstoffe

In dieser Arbeit wurden 4 verschiedene Brennstoffe untersucht:

- Getrockneter Klärschlamm (KS)
- Getrocknete Rindergülle (RiG)
- Getrocknete Schweinegülle (SwG)
- Holzpellets (HP)

Der in dieser Arbeit verwendete fermentierte Klärschlamm stammt aus verschiedenen kommunalen Klärwerken aus dem Raum Marbach, Deutschland. Die Trocknung erfolgte nach einer mechanischen Entwässerung mit der Abwärme eines Gasmotors. Über den gesamten Untersuchungszeitraum wurden vier Klärschlammchargen verwendet. Die Zusammensetzung aller vier Chargen ist im Anhang in Tabelle D.1 dokumentiert. Dabei zeigt sich eine sehr konstante Zusammensetzung über den gesamten Untersuchungszeitraum. Die Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Klärschlammchargen stimmt sehr gut mit der Zusammensetzung von verschiedenen Literaturquellen überein (siehe Tabelle D.1).

Die Rinder- und Schweinegülle wurde von der Firma Outotec GmbH & Co. KG, dem Projektpartner des Debugger Projektes, bereitgestellt.

Als Referenzbrennstoff wurden PELLOX<sup>®</sup>-Holzpellets (Qualitätsstufe ENplus-A1) der Firma SCHARR WÄRME GmbH & Co. KG verwendet. Dabei handelt es sich um Holzpellets mit einem geringen Feuchtigkeits- und Aschegehalt. Über die Laufzeit der Arbeit wurden insgesamt 4 Analysen dieser Holzpellets durchgeführt (siehe Tabelle D.4). Auch hier zeigt sich eine sehr konstante Zusammensetzung des Brennstoffes über den gesamten Untersuchungszeitraum.

In Tabelle 3.1 ist die gemittelte Zusammensetzung der verschiedenen Brennstoffe dargestellt. Die Analysen der Brennstoffe erfolgten nach DIN EN 14774, DIN EN 14780, DIN EN 15148, DIN EN 14775, DIN EN 15104, DIN EN 15289, DIN EN 14918



Tabelle 3.1: Zusammensetzung der verschiedenen Brennstoffe

	Kurzanalyse			Elementaranalyse							$H_u$ $\frac{MJ}{kg_{i.r.}}$
	Feuchtigkeit	Asche	Flüchtige	C	H	O <sup>9</sup>	O <sup>10</sup>	N	S	Cl	
	Ma.-% <sub>i.r.</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>	Ma.-% <sub>waf</sub>							
HP	7,9	0,9	80,5	50,7	6,7	42,5	37,3	0,16	0,02	0,02	17,0
KS	7,0	47,6	47,8	48,8	7,4	34,2	37,3	7,11	2,30	0,21	9,4
RiG	8,1	20,2	63,0	51,3	6,0	38,4	n.a.	2,56	1,12	0,73	14,4
SwG	12,1	19,9	62,8	48,9	6,3	40,1	n.a.	3,08	1,11	0,46	12,9

[85, 86, 88, 89, 91–93]. Zusätzlich wurden für Klärschlamm (nur 3. Charge) sowie Holzpellets (nur 3. Charge) der Sauerstoffgehalt des Brennstoffes mittels des Sauerstoffanalysators rapid OXY cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH analysiert. Beim Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Sauerstoffkonzentration zeigt sich ein signifikanter Unterschied von ca. 10 % zwischen den beiden Methoden. Dieser Unterschied kann insbesondere auf die Energiebilanz des Vergasungsprozesses (siehe Abbildung 7.10) einen großen Einfluss haben (siehe Kapitel 7.3.2).

### 3.3.2 Brennstoffaufbereitung

Durch das hier verwendete Wirbelschichtverfahren müssen an die Brennstoffaufbereitung einige Anforderungen gestellt werden:

- Der Brennstoff darf nicht zu fein aufgemahlen sein; er würde sonst aus dem Wirbelbett ausgetragen und die Verweilzeit wäre zu gering für einen hohen Brennstoffumsatz.
- Die Brennstoffkorngröße darf nicht zu groß sein; der Brennstoff würde sonst im Bett absinken und sich im unteren Bettbereich sammeln. Eine stabile Fluidisierung wäre nicht mehr möglich.

In den Untersuchungen zeigte sich, dass die ideale Brennstoffgröße im Bereich von 0,3 - 2 mm liegt. Der verwendete Rohklärschlamm wurde mit einer Partikelgröße von 5 - 15 mm angeliefert und in einer Hammermühle auf die gewünschte Korngröße aufgemahlen. Die Partikelgrößenverteilung nach der Aufmahlung ist in Abbildung 3.4b

<sup>9</sup>Berechneter Sauerstoffgehalt über einen Massenschluss aus der Elementaranalyse

<sup>10</sup>Analysewert des Sauerstoffgehaltes

dargestellt. Die verwendete Rinder- und Schweinegülle wurde bereits vom Projektpartner in einem Trommeltrockner getrocknet. Die Schweinegülle wurde in einer pulverigen und die Rindergülle in einer faserigen, klumpigen Konsistenz angeliefert. Eine weitere Aufmahlung wurde nicht durchgeführt. Eine Kompaktierung (z. B. Pelletierung) wurde in Betracht gezogen, jedoch aufgrund der dafür notwendigen Zugabe von Hilfsmitteln verworfen.

### 3.3.3 Bettmaterialien und Additive

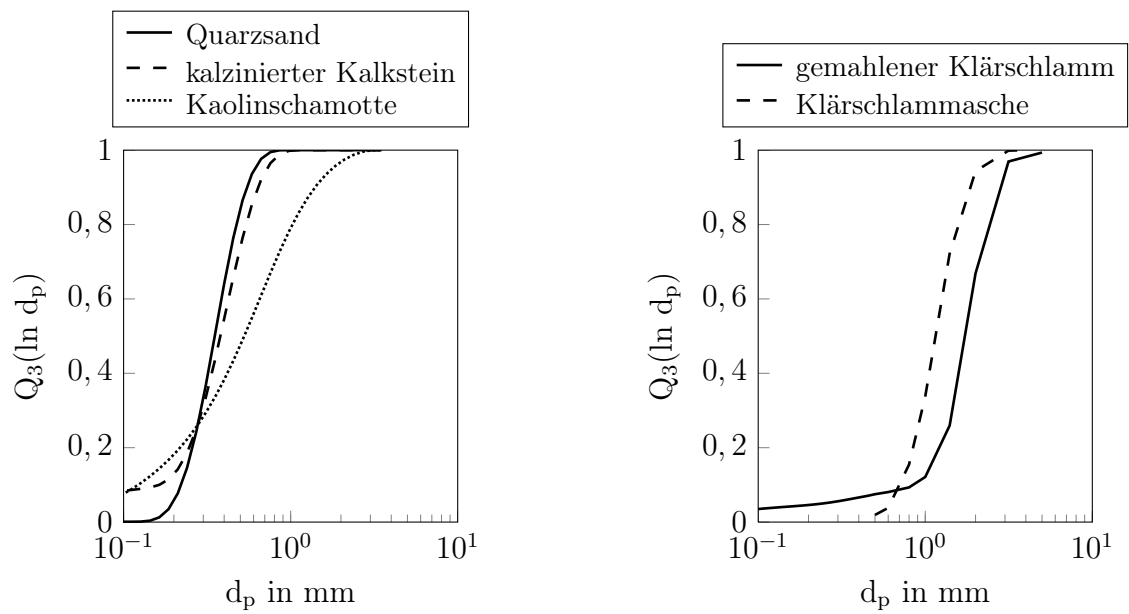
Für die experimentellen Untersuchungen wurden verschiedene Bettmaterialien und Additive verwendet. Tabelle 3.2 zeigt die Zusammensetzung des verwendeten Wirbelschichtquarzsandes, des verwendeten kalzinierten Kalksteins und der Kaolinschamotte AS 45 (bereitgestellt von den Amberger Kaolinwerken). Die Analyse erfolgte nach DIN 15290 [87].

### 3.3.4 Partikelgrößenverteilung und Beschaffenheit der verwendeten Materialien

Die Partikelgrößenverteilung ist ein wichtiger Einflussfaktor, welcher insbesondere das Fluidisierungsverhalten und die Hydrodynamik bei den verschiedenen Untersuchungen beeinflusst. Abbildungen 3.4a und 3.4b zeigen die Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Versuchsmaterialien. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mit dem Laserbeugungs-Partikelgrößenmessgerät Malvern Mastersizer 3000 oder anhand von Siebanalysen nach DIN 66165 Teil 1 & 2 [78, 79]. Die Darstellung der Verteilungssumme  $Q_{3,i}$  erfolgt nach DIN ISO 9276-1 [94].

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der verwendeten Bettmaterialien

	Elementaranalyse							Partikelgröße		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	d <sub>p,10</sub>	d <sub>p,50</sub>	d <sub>p,90</sub>
	Ma.-%							μm		
Quarzsand	1,3	0,1	0,4	0,5	-	97,9	-	210	350	900
Kalkstein	0,9	91,8	0,3	0,1	0,9	6,0	-	165	370	640
Kaolin	42,4	0,1	0,5	1,3	0,1	55,0	0,3	140	600	1600



(a) Verteilungssumme der verwendeten Bettmaterialien

(b) Verteilungssumme des aufgemahlene Klärschlamm und der Asche

Abbildung 3.4: Verteilungssumme der verwendeten Materialien



# Kapitel 4

## Vorgehen und Ziele der Untersuchungen dieser Arbeit

In diesem Kapitel werden, ausgehend von der Beschreibung des aktuellen Entwicklungsstandes der Wasserdampfvergasung (Kapitel 2.5) und der Beschreibung der Verfahrens- und Bewertungskriterien der Wasserdampfvergasung (Kapitel 2.7), die Ziele der Untersuchungen definiert. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von biogenen Brennstoffen wie Klärschlamm und Gülle auf den Vergasungsprozess. Daher wird insbesondere auf die Prozessunterschiede zwischen der Vergasung von Holzpellets (als Referenzbrennstoff) und biogener Reststoffe (Klärschlamm und Gülle) eingegangen. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen zeigte sich, dass die verschiedenen Brennstoffe den Vergasungsprozess auf vielfältige Arten beeinflussen. Dabei wurden vier maßgebliche Einflüsse identifiziert, auf die im Rahmen dieser Arbeit besonders eingegangen werden soll:

1. Einfluss biogener Brennstoffe auf das Produktgas des Vergasungsreaktors
2. Einfluss biogener Brennstoffe auf das Rauchgas des Verbrennungsreaktors
3. Einfluss der Brennstoffasche auf den Gesamtprozess
4. Einfluss biogener Brennstoffe auf den Gesamtprozess

Die Auswirkungen dieser Einflüsse auf den Wasserdampfvergasungsprozess und die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden sind in den folgenden Kapiteln 4.1 bis 4.4 beschrieben. Einige dieser Einflüsse überlagern sich gegenseitig: So kann z. B. eine Anreicherung der Brennstoffasche die Gasausbeute im Gesamtprozess durch Nebenreaktionen beeinflussen. Aufgrund dieser Abhängigkeiten und Überlagerungen wurden

einige der Untersuchungen in kontinuierlichen Versuchen in einer DFB-Versuchen, andere Untersuchungen in Batch<sup>11</sup>- und Semi-Batch<sup>12</sup>-Versuchen durchgeführt.

Am Ende dieses Kapitels sind in Abschnitt 4.5 die experimentellen Rahmenbedingungen begründet und dokumentiert.

## 4.1 Einfluss biogener Brennstoffe auf das Produktgas des Vergasungsreaktors

Die vermutlich wichtigste Anforderung eines Vergasungsprozesses ist die Erzeugung eines qualitativ und quantitativ hochwertigen Produktgases. Dafür wurden verschiedene Prozessparameter variiert, um deren Einfluss auf den Gesamtprozess zu untersuchen.

### **Einfluss des Brennstoffes**

Als erstes wurde der Einfluss verschiedener Brennstoffe (siehe Kapitel 3.3.1) auf den Vergasungsprozess untersucht. Dazu wurden die Brennstoffe unter Referenzbedingungen ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ °C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ °C}$ ,  $S/C = 1,5 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_C$ , Bettmaterial: Quarzsand) vergast und der Einfluss der Brennstoffe auf das Produktgas untersucht. Dabei spielte insbesondere die erzeugte Gasmenge pro eingesetzter Brennstoffmasse, sowie deren Zusammensetzung, eine große Rolle. Im Bereich der Gaszusammensetzung wurde zwischen den Hauptgaskomponenten ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2 - \text{C}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) und den Begleitgaskomponenten (Teere,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{Cl}$ ) unterschieden. Diese Untersuchungen wurden in der  $20 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Wirbelschichtanlage in DFB Vergasungskonfiguration durchgeführt.

### **Einfluss des Bettmaterials**

In zahlreichen früheren Untersuchungen zeigte sich, dass das verwendete Bettmaterial den Prozess und insbesondere die Teerkonzentration im Produktgas maßgeblich beeinflussen kann [174]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Bettmaterialien und Additive untersucht.

In den aktuell existierenden, kommerziell eingesetzten Wasserdampfvergasungsanlagen (siehe Kapitel 2.5) wird Olivin als Bettmaterial verwendet. Die wichtigsten Kriterien

---

<sup>11</sup>Batch Versuche: einmalige Material- bzw. Brennstoffzugabe und keine Zirkulation von Bettmaterialien zwischen den Reaktoren

<sup>12</sup>Semi-Batch Versuche: konstanter Brennstoffstrom aber keine Zirkulation von Bettmaterialien zwischen den Reaktoren

für das Bettmaterial sind ein wirtschaftlicher Preis, sowie eine zuverlässige Versorgung. Ebenso darf das Bettmaterial keinen negativen Einfluss auf die Rückgewinnbarkeit von Mineralien aus der Asche besitzen. Verschiedene Publikationen zeigen, dass sich Kalkstein und Olivin durch eine gute Teerreformierungseffizienz auszeichnen [73, 137, 138, 174, 190]. Zusätzlich zeichnen sich kalksteinbasierte Materialien sowie Kaolin (ein Aluminiumsilikat) durch asheschmelzpunkterhöhende Eigenschaften aus und können somit die Bildung von Bettagglomeraten reduzieren [23, 109, 139]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Quarzsand (als inertes Material), Kalkstein und Kaolin als Bettmaterial oder Bettadditiv verwendet. Auch diese Untersuchungen wurden in der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage in DFB Vergasungskonfiguration durchgeführt.

### **Einfluss der Vergasungstemperatur**

Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Temperatur des Vergasungsreaktors variiert, um den Einfluss der Temperatur für verschiedene Brennstoffe auf die Produktgasausbeute und -zusammensetzung zu untersuchen. Wie bereits in Kapitel 2.7.1 beschrieben, ist die Temperatur eine abgeleitete Größe, welche sich aus anderen Betriebsparametern ergibt. Die in dieser Arbeit verwendeten elektrisch beheizten Versuchsanlagen (siehe Kapitel 3.1) bieten jedoch die Möglichkeit, diesen Parameter unabhängig von anderen zu untersuchen, um den Einfluss der Temperatur auf die Vorgänge im Vergasungsreaktor untersuchen zu können. Auch diese Untersuchungen wurden in der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage in DFB Vergasungskonfiguration durchgeführt.

### **Einfluss der Raumzeit**

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen soll der Einfluss der Raumzeit unabhängig vom Einfluss der Temperatur untersucht werden. Dazu wurde die Temperatur des Vergasungsreaktors mittels der elektrischen Beheizung auf einem konstanten Wert gehalten und die Zirkulationsrate bei konstantem Bettinventar variiert. Als Grenzfall wurde in einem separaten Versuch der Brennstoff unter Semi-Batch Bedingungen und folglich mit sehr hoher Raumzeit vergast.

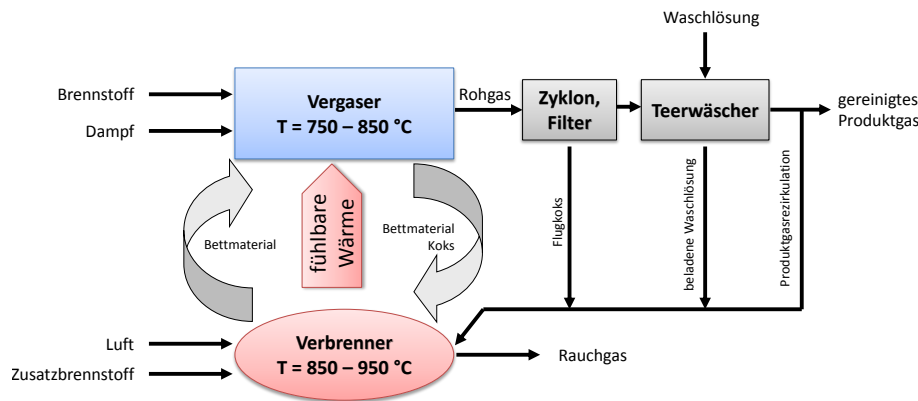


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Prozessfließbild eines Wasserdampfvergasungsprozesses

## 4.2 Einfluss biogener Brennstoffe auf das Rauchgas des Verbrennungsreaktors

Energiebilanzen und Prozessmodelle von verschiedenen Autoren bestätigen, dass die Verbrennung des Vergasungskokes im Verbrennungsreaktor in einigen Fällen nicht genügend Energie freisetzt, um den Vergasungsprozess zu betreiben [175]. Daher ist oftmals ein zusätzlicher Energieeintrag in den Verbrennungsreaktor notwendig. In den aktuell existierenden Wasserdampfvergasungsanlagen wird diese zusätzliche Energie durch die Verbrennung von beladener Waschlösung aus dem Gaswäscher, sowie rezirkuliertem Produktgas bereitgestellt [183]. Ein vereinfachtes Prozessfließbild einer solchen Prozesskonfiguration ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Zusammensetzung aller in den Verbrennungsreaktor eingebrachten Stoffströme, und insbesondere deren Schwefel-, Stickstoff- und Chlorgehalt, hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Konzentration der Begleitgaskomponenten  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  und  $\text{HCl}$  im Rauchgas des Verbrennungsreaktors. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss von biogenen Brennstoffen auf die Konzentration von Schadstoffen im Verbrennungsreaktor untersucht werden. Um die Bildung der Begleitgaskomponenten aus den einzelnen im Verbrennungsreaktor verbrannten Brennstoffströmen untersuchen zu können, wurden diese (Brennstoff, Koks, Waschlösung, rezirkuliertes Produktgas) einzeln in einer Wirbelschicht verbrannt.



### 4.3 Einfluss der Brennstoffasche auf den Gesamtprozess

Auch der hohe Ascheanteil (insbesondere bei Klärschlamm) der Brennstoffe kann den Vergasungsprozess auf mehrere Arten beeinflussen:

#### **Ascheschmelz- und Agglomerationsverhalten**

Die eingebrachten Aschemineralien können bei den vorliegenden Prozessbedingungen erweichen oder schmelzen, was zur Bildung von Agglomerationen und im schlimmsten Fall zur Defluidisierung und damit zum Prozessausfall führt. Um dies zu untersuchen, wurden Verbrennungsversuche mit den verschiedenen Brennstoffen durchgeführt.

#### **Einfluss der Asche auf die Hydrodynamik**

Die eingebrachte Brennstoffasche kann sich im Bettinventar anreichern, was zu hydrodynamischen Veränderungen führt. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Klärschlamm der Fall, wobei die Partikelgrößenverteilung der eingebrachten Asche entscheidend ist. Dazu wurden der Einfluss der Brennstoffaufbereitung auf die Partikelgrößenverteilung der Asche untersucht.

#### **Nebenreaktionen der Asche**

Die sich im Bett anreichernde Brennstoffasche und damit das eingebrachte Inventar an zusätzlichen Mineralien kann zu erwünschten oder unerwünschten Nebenreaktionen im Prozess führen: So wurde festgestellt, dass zum Beispiel der hohe Eisenanteil in der Klärschlamm-Asche zu einem Sauerstofftransport zwischen den Reaktoren führt. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurde in Batch-Versuchen das Oxidations- und Reduktionsverhalten von Klärschlamm-Aschen in oxidierenden und reduzierenden Gasatmosphären bei verschiedenen Bedingungen untersucht.

### 4.4 Einfluss biogener Brennstoffe auf den Gesamtprozess

Mittels experimenteller Untersuchungen in Laboranlagen ist es nur möglich, Teilaspekte der Wasserdampfvergasung zu untersuchen. Zum Beispiel kann aufgrund der relativ geringen Versuchszeiten und der nicht konstanten Bettzusammensetzung der Einfluss der

sich anreichernden Asche nur zum Teil experimentell untersucht werden. Auch ist die notwendige Zirkulationsrate aufgrund der elektrischen Beheizung und der großen Wärmeverluste der Versuchsanlagen nicht experimentell bestimmbar. Aus diesem Grund kann auch die notwendige Menge an zusätzlichem Brennstoff (bzw. freiwerdender Wärme im Verbrennungsreaktor) nicht experimentell bestimmt werden. Folglich ist der Gesamtkaltgaswirkungsgrad und der Brennstoffnutzungsgrad nicht experimentell bestimmbar.

Daher wurden die experimentellen Ergebnisse genutzt, um ein Prozessmodell für die Wasserdampfvergasung zu erstellen. Damit kann der Einfluss der biogenen Brennstoffe, insbesondere Klärschlamm, auf den Gesamtprozess untersucht werden. Ebenso ist anhand eines Prozessmodells die Berechnung und Bewertung des Gesamtwirkungsgrades und des Brennstoffnutzungsgrades möglich.

## 4.5 Experimentelle Rahmendaten

Die Vergasungsversuche von Kapitel 5.2 bis 5.8 wurden an der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage durchgeführt. Um die Ergebnisse dieser Versuche besser interpretieren zu können und um eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten zu ermöglichen, sollen in diesem Kapitel einige experimentelle Rahmenbedingungen dokumentiert werden. Dies beinhaltet eine Begründung für die Wahl des verwendeten Vergasungsverfahrens, die Wahl des hydrodynamischen Konzeptes, eine Beschreibung des Temperatur- und Druckprofils der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage, sowie ein Nachweis der Reproduzierbarkeit der Versuche.

### 4.5.1 Auswahl des hydrodynamischen Konzeptes

Die 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage lässt sich mit zwei hydrodynamischen Konzepten (siehe Kapitel 3.1.1) betreiben: mittels des Boden-Loop-Seals oder mittels des Überlaufes. Mit beiden hydrodynamischen Konzepten wurden Vergasungsversuche durchgeführt (siehe Abbildung 3.1). Die Verwendung des Boden-Loop-Seals zeigte eine hohe Empfindlichkeit der Reaktorinventare und der Zirkulationsrate auf Schwankungen der Reaktordrücke, überwiegend hervorgerufen durch sich zeitlich verändernde Druckverluste der Kerzenfilter und durch Instabilitäten in der zirkulierenden Wirbelschicht. Ein Ausgleich dieser Druckänderungen konnte mit den vorhandenen Regeleinrichtungen nicht in ausreichendem Maße erreicht werden. Somit war mit dieser Konfiguration kein

stabiler Betrieb möglich. Daher wurde das Konzept mit einem Überlauf verwendet. Durch den Überlauf konnte ein konstantes Bettinventar sichergestellt werden, wodurch vergleichbare Bedingungen in allen Versuchen möglich waren.

Ein Nachteil dieser Verschaltung ist jedoch das größere Gesamtinventar: Für das zusätzliche Standpipe des unteren Loop-Seals ist zusätzliches Bettmaterial notwendig, wodurch das Gesamtinventar und der Energiebedarf für dessen Fluidisierung steigt. Auch beim Koksumsatz unterscheiden sich die beiden hydrodynamischen Konzepte. Die geringere Dichte des Brennstoffkokes im Vergleich zum Bettmaterial kann (je nach hydrodynamischem Regime) zu einem Aufschwimmen des Brennstoffkokes führen [235]. Bei der Verwendung des Überlaufes kann das zu einer geringeren Verweilzeit des Brennstoffkokes und als Folge daraus zu einem geringeren Brennstoffumsatz führen. Aus diesen Gründen verwenden die existierenden Demonstrationsanlagen (siehe Kapitel 2.5) und die 200 kW<sub>th.</sub>-Pilotanlage des IFK [210], eine Konfiguration mit einem Boden-Loop-Seal gewählt.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche überwiegen jedoch die Vorteile der Überlaufkonfiguration. Daher wurde für alle DFB-Vergasungsversuche im Rahmen dieser Arbeit diese Konfiguration gewählt.

#### 4.5.2 Auswahl des geeigneten Vergasungsverfahrens

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, gibt es mehrere Varianten der Wasserdampfvergasung. Neben der konventionellen Wasserdampfvergasung wurde auch die SER-Wasserdampfvergasung als mögliches Vergasungsverfahren untersucht. In einer vorangegangenen Arbeit von Poboss [178] wurden mit diesem SER-Verfahren bereits verschiedene holzartige Brennstoffe untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Klärschlamm sowie Holzpellets als Brennstoff für die SER-Wasserdampfvergasung untersucht. Abbildung 4.2a zeigt die Produktgaszusammensetzung von Holzpellets und Klärschlamm bei typischen SER-Vergasungsbedingungen. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass für beide Brennstoffe ein Produktgas mit einer hohen Wasserstoffkonzentration von 72 - 75 Vol.-%<sub>tr.</sub> erzeugt wurde. Auch unterschieden sich die Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  zwischen den beiden Brennstoffen nur in einem sehr geringen Maße. Dies stimmt mit bisherigen Untersuchungen zur SER-Vergasung überein [109, 178].

Beim Vergleich der Gasausbeuten zeigten sich jedoch große Unterschiede zwischen den Brennstoffen. Für Holzpellets wurde eine Gasausbeute von ca. 0,5 m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub>/kg<sub>Br,waf</sub> er-

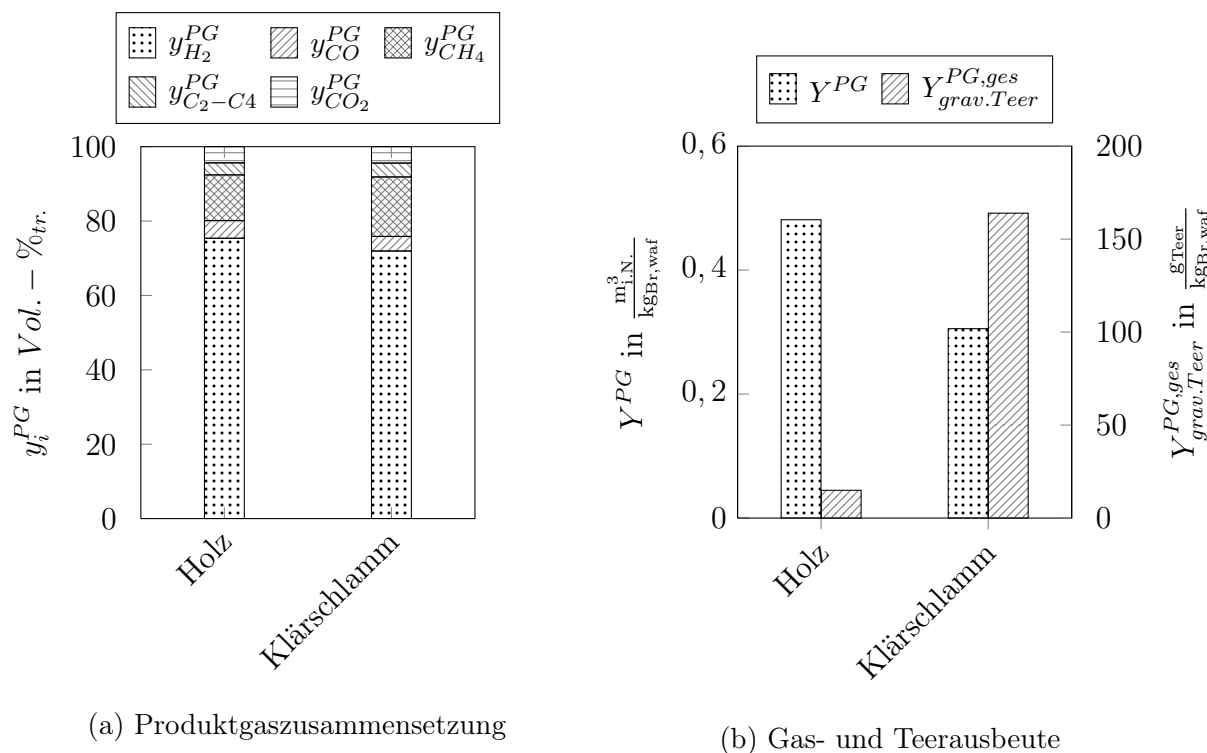


Abbildung 4.2: SER-Vergasung von Klärschlamm und Holzpellets ( $\vartheta^{Ga} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ ), Bettmaterial: CaO

reicht, während für Klärschlamm eine deutlich geringere Gasausbeute von nur  $0,3 \text{ m}^3_{i.N.}/\text{kg}_{Br,waf}$  erreicht wurde. Des Weiteren wurden für Klärschlamm sehr hohe gravimetrische Teerausbeuten von  $> 150 \text{ g}_{grav.Teer}/\text{kg}_{Br,waf}$  gemessen.

Zusätzlich wirkt das aus CaO bestehende Bettmaterial bei der SER-Vergasung als Katalysator für die Umsetzung von Koks-N zu  $\text{NO}_x$  im Regenerator [212]. Folglich wurden auch im Rauchgas des Regenerators sehr hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen gemessen.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass sich die SER-Vergasung aufgrund der niedrigen Temperaturen des Vergasungsreaktors nicht für die Vergasung von biogenen Brennstoffen wie Klärschlamm eignet. Die niedrige Gasausbeute führt zu einem geringen Kaltgaswirkungsgrad des Prozesses und die sehr hohe Teerkonzentration führt zu einem hohen Aufwand in der Gasreinigung. Aus diesen Gründen wurde die konventionelle Wasserdampfvergasung als geeignetes Vergasungsverfahren für diese Arbeit gewählt.

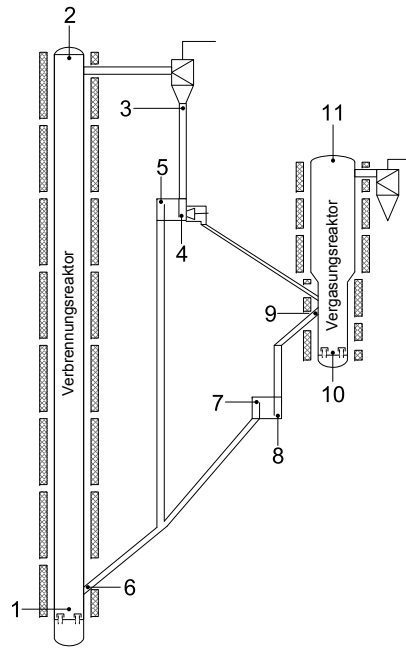
### 4.5.3 Beschreibung des Temperatur- und Druckprofils und der Hydrodynamik

Abbildungen 4.3b und 4.3c zeigen exemplarisch das Temperatur- und Druckprofil der DFB Versuchsanlage für einen repräsentativen Versuchspunkt.

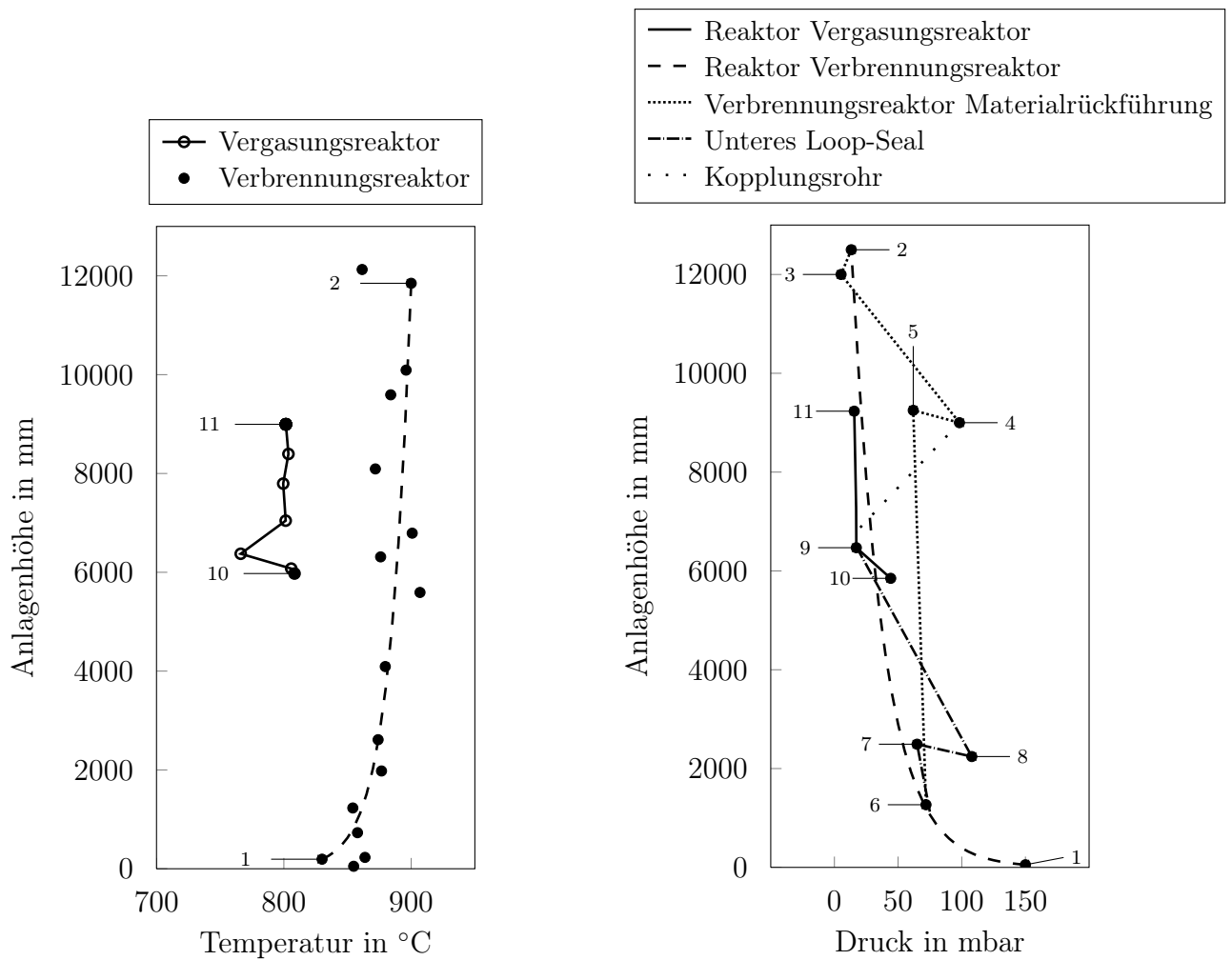
Das Temperaturprofil des Vergasungsreaktors zeigt eine konstante Temperatur im Bereich des Wirbelbettes. Oberhalb des Wirbelbettes kommt es zu einem geringen Temperaturabfall, welcher durch die Zuführung an zirkulierendem Bettmaterial erklärt werden kann. Zwar wird das erhitzte Bettmaterial aus dem Verbrennungsreaktor oberhalb des Wirbelbettes dem Vergasungsreaktor zugeführt, wodurch an dieser Stelle die lokale Temperatur größer der (mittleren) Betttemperatur sein müsste, jedoch ist das zirkulierende Bettmaterial in der hier verwendeten Versuchsanlage, bedingt durch die Abkühlung im Bereich des oberen Loop-Seals und des Kopplungsrohres, kälter als die Prozesstemperatur des Vergasungsreaktors  $\vartheta^{Ga}$ , was den Temperaturabfall erklärt.

Im Verbrennungsreaktor ist die Temperatur, bedingt durch die Zuführung von kälterem Material aus dem Vergasungsreaktor und ausgekühltem Material der internen Zirkulation, im unteren Reaktorbereich unterhalb der Prozesstemperatur  $\vartheta^{Co}$ . Durch die Koksverbrennung und die elektrische Beheizung des Verbrennungsreaktors nimmt die Temperatur über die Reaktorhöhe zu. In dem Temperaturprofil zeigt sich, dass die Temperatur in der oberen Hälfte des Reaktors relativ konstant ist, wodurch als repräsentative Prozesstemperatur  $\vartheta^{Co}$  die mittlere Temperatur der oberen Hälfte des Reaktors gewählt wurde.

Im Druckdiagramm (Abbildung 4.3c) ist das hydrodynamische Profil einer DFB Wasserdampfvergasung in Überlaufkonfiguration dargestellt. Der Vergasungsreaktor (10 → 11) zeigt das typische Profil einer stationären Wirbelschicht. Oberhalb des Bettes fließt das zirkulierende Material über den Überlauf (9) in das untere Loop-Seal (8 → 7) und wird von dort in den Verbrennungsreaktor (1 → 2) geleitet. Das Druckprofil des Verbrennungsreaktors zeigt den typischen Verlauf einer zirkulierenden Wirbelschicht (zur besseren Darstellung ist für den Reaktor des Verbrennungsreaktors nur eine Regressionsfunktion der Druckmessungen dargestellt). Nach dem Zyklon (3) wird ein Teil des ausgetragenen Bettmaterials über das obere Loop-Seal (4 → 5) in den Reaktor des Verbrennungsreaktors zurückgeführt. Ein anderer Teil wird durch das Spießventil (4) im oberen Loop-Seal in den Vergasungsreaktor geleitet.



(a) Positionsbeschreibung für Temperatur- und Druckprofil



(b) Temperaturprofil

(c) Druckprofil

Abbildung 4.3: Temperatur- und Druckprofile der DFB Wasserdampfvergasung von Klärschlamm ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ , Brennstoff: Klärschlamm, Bettmaterial: Quarzsand)

# Kapitel 5

## Experimentelle Untersuchung der Vergasungseigenschaften von biogenen Brennstoffen

Basierend auf dem in Kapitel 4 präsentierten Versuchsvorgehen und den Versuchszielen wurden an den verschiedenen Versuchsanlagen experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss der verschiedenen biogenen Brennstoffe auf den Vergasungsprozess zu untersuchen.

- In den Kapiteln 5.3 bis 5.7 wird der Einfluss der verschiedenen Brennstoffe und Einflussparameter auf den Vergasungsprozess beschrieben. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen biogenen Brennstoffen auf die Produktgasausbeute und -zusammensetzung.
- In Kapitel 5.8 wird der Einfluss der biogenen Brennstoffe auf die Konzentration an Schadstoffen im Rauchgas des Verbrennungsreaktors untersucht.
- In Kapitel 5.9 wird der Einfluss der sich anreichernden Asche auf den Prozess untersucht.

Das Kapitel endet mit einer Zusammenfassung aller experimentellen Ergebnisse.

### 5.1 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Sämtliche experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden in mehreren Versuchskampagnen von März 2014 bis Februar 2016 gewonnen. In diesem Zeitraum wurden insgesamt 5 Versuchsreihen mit jeweils unterschiedlichem Untersuchungsschwerpunkt und

verschiedenen Brennstoffchargen durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der Versuchsreihen sicherzustellen, wurden in jeder Versuchsreihe Referenzpunkte wiederholt.

Eine detaillierte Beschreibung aller Referenzversuche ist im Anhang in Kapitel C dokumentiert. Diese Referenzversuche zeigten, dass die Gaszusammensetzung und die Gasausbeute nur in einem sehr geringen Umfang zwischen den verschiedenen Versuchskampagnen streuen. Es wird daher angenommen, dass die Ergebnisse zwischen den verschiedenen Versuchskampagnen vergleichbar sind. Zur besseren Lesbarkeit der Arbeit wird daher nicht zwischen den verschiedenen Brennstoffchargen und Versuchskampagnen unterschieden. Wenn ein Versuchspunkt in mehreren Versuchsreihen wiederholt wurde, wird, sofern nicht anders angegeben, der Mittelwert der Ergebnisse dargestellt.

## 5.2 Einsetzbarkeit der Brennstoffe in Wirbelschichtverfahren

Das Ascheschmelzverhalten ist ein wichtiges Kriterium, welches unter anderem die Einsetzbarkeit von Brennstoffen in Wirbelschichtverfahren definiert. Ein Erweichen der Brennstoffasche kann zur Bildung von Bettagglomerationen führen, welche die Hydrodynamik negativ beeinflussen, und im schlimmsten Fall einen Prozessausfall verursachen [23]. In zahlreichen Arbeiten wurde der Einfluss von verschiedenen Aschezusammensetzungen auf das Ascheschmelzverhalten untersucht. Dabei wurden insbesondere Kalium und Natrium als ascheschmelzpunktsenkende Mineralien identifiziert [106], während Kalzium und Magnesium ascheschmelzpunkterhöhend wirken [23, 109]. In zahlreichen Arbeiten wurden universell gültige Gesetze gesucht, mit denen sich das Ascheschmelzverhalten vorhersagen lässt [23]. Jedoch haben diese Untersuchungen gezeigt, dass diese Ansätze oft nur für einen sehr eingeschränkten Anwendungsbereich gültig sind. Daher sind weiterhin experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens notwendig. Auch Laboruntersuchungen zum Ascheschmelzverhalten<sup>13</sup> sind nur bedingt auf Wirbelschichtprozesse übertragbar, da bereits eine Erweichung der Asche ausreichen kann, um das Bettmaterial mit der Asche zu “verkleben“ [250–252]. Die Folge sind Bettagglomerationen und Prozessbeeinflussungen.

---

<sup>13</sup>Eine oftmals angewandte Analysemethode ist die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens nach DIN CEN/TS 15370 [82]. Bei diesem Verfahren wird ein gepresster Aschezylinder in einem Ofen langsam erwärmt und aus der Verformung des Aschekörpers lassen sich die charakteristischen Ascheerweichungs- und Ascheschmelztemperaturen bestimmen.



Daher wurde die Einsetzbarkeit der verschiedenen Brennstoffe für die Wasserdampfvergasung an der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage (siehe Kapitel 3.1.1) untersucht. Als Kriterium wurde definiert, dass eine Verbrennung bei einer Temperatur  $\vartheta = 950$  °C und einer Luftzahl  $n_{LZ} = 1,2$  bei inertem Bettmaterial (Quarzsand) über eine Dauer von mehreren Stunden ohne die Bildung von Bettagglomerationen möglich sein muss. Bei diesen Untersuchungen wurden neben den bereits genannten Brennstoffen Holzpellets, Klärschlamm und Gülle (siehe Kapitel 3.3.1) auch Gärreste und Hühnerkot untersucht: Bei Holzpellets, Klärschlamm und die beiden Güllen wurde das oben genannte Kriterium erfüllt. Bei Geflügelkot und Gärreste führte der zu geringe Ascheschmelzpunkt zur Bildung von Bettagglomerationen und im Falle von Hühnerkot sogar zu einer Defluidisierung [212]. Damit sind diese beiden Brennstoffe nur eingeschränkt (z. B. durch die Zugabe von asheschmelzpunkterhöhenden Additiven wie Kalkstein und Kaolin [109, 139]) in Wirbelschichtprozessen einsetzbar und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Diese Ergebnisse decken sich mit Ergebnissen von früheren Untersuchungen [154, 212].

## 5.3 Einfluss der Brennstoffe auf das Produktgas

### 5.3.1 Einfluss der Brennstoffe auf die Produktgaszusammensetzung und -ausbeute

Zur Bestimmung des Einflusses der verschiedenen Brennstoffe auf das Produktgas, wurden die Brennstoffe bei vergleichbaren Bedingungen vergast und die Ausbeute und Zusammensetzungen der dabei entstehenden Produktgase miteinander verglichen (siehe Abbildung 5.1a).

Die Experimente zeigten ein gutes Vergasungsverhalten für alle vier Brennstoffe:

Die Produktgaszusammensetzung unterscheidet sich zwischen den verschiedenen Brennstoffen nur in geringem Maße: das Produktgas aus Klärschlamm hatte etwas eine höhere H<sub>2</sub>-Konzentration (46 Vol.-%<sub>tr.</sub> vs. 42 Vol.-%<sub>tr.</sub>), sowie niedrigere CO-Konzentration (12 Vol.-%<sub>tr.</sub> vs. 20 Vol.-%<sub>tr.</sub>) als das Produktgas von vergleichbaren Experimenten mit Holzpellets als Brennstoff. Dies stimmt mit Ergebnissen von Pfeifer et al. überein [174]. Pfeifer zeigte, dass sich die Produktgaszusammensetzung für verschiedene biogene Brennstoffe nur in einem schmalen Bereich verändert.

Untersuchungen anderer Autoren zeigen zum Teil höhere CO- und niedrigere H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei vergleichbaren Bedingungen [137, 174, 203]. Es wird ange-

nommen, dass in den hier durchgeführten Versuchen weniger  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  mittels der Wasser-Gas Shiftreaktion in  $\text{CO}$  umgewandelt wird (Reaktionsgleichung (2.10)). Dies kann z. B. durch unterschiedliche Verweilzeiten im Reaktor, unterschiedliche Temperaturverläufe und Gas-Feststoffkontakte aber auch durch unterschiedliche Bettmaterial und deren Aktivität verursacht werden.

Im Gegensatz zur SER Vergasung (siehe Kapitel 4.5.2) wurden für alle Brennstoffe relativ hohe Gasausbeuten und folglich auch hohe Brennstoffumsätze erreicht: So ist die Gasausbeute für Holzpellets nur leicht größer als die Gasausbeuten von Klärschlamm und den Güllen. Die höhere Gasausbeute von Holzpellets korreliert mit den Brennstoffkonversionsraten. Elementarbilanzen (siehe Kapitel 6) zeigten, dass sich bei Klärschlamm nur ca. 51 Mol.-% des Brennstoffkohlenstoffes in Produktgas umsetzt, während für Holzpellets dieser Anteil mit 65 Mol.-% deutlich höher ist.

Jedoch können die unterschiedlichen Brennstoffumsätze auch zum Teil durch die Brennstoffaufbereitung verursacht werden. Insbesondere die faserige Konsistenz der verwendeten Rinder- und Schweinegülle führt dazu, dass größere Brennstoffmengen ausgebracht werden (erkennbar am höheren Kohlenstoffanteil in der Zyklon- und Kerzenfilterasche). Der hohe Austrag und die damit geringere Verweilzeit führt zu einem geringeren Brennstoffumsatz und folglich zu einer geringeren Gasausbeute. Auch bei Klärschlamm kann der Feinanteil des Brennstoffes (siehe Abbildung 3.4b) zu einem höheren Brennstoffaustrag im Vergleich zu Holzpellets führen [118]. Diese physikalischen Brennstoffeigenschaften (Größenverteilung, Dichte, Form) wurden durch vorgeschaltete Prozessschritte (z. B. Trocknung) vorgegeben. Da eine Kompaktierung (z. B. Pelletierung) mit hohen Energiekosten [167] und der Zugabe von Hilfs- oder Bindemitteln verbunden ist, wurde darauf verzichtet. Lediglich eine Aufmahlung des Klärschlammes (siehe Kapitel 5.9.1) wurde durchgeführt.

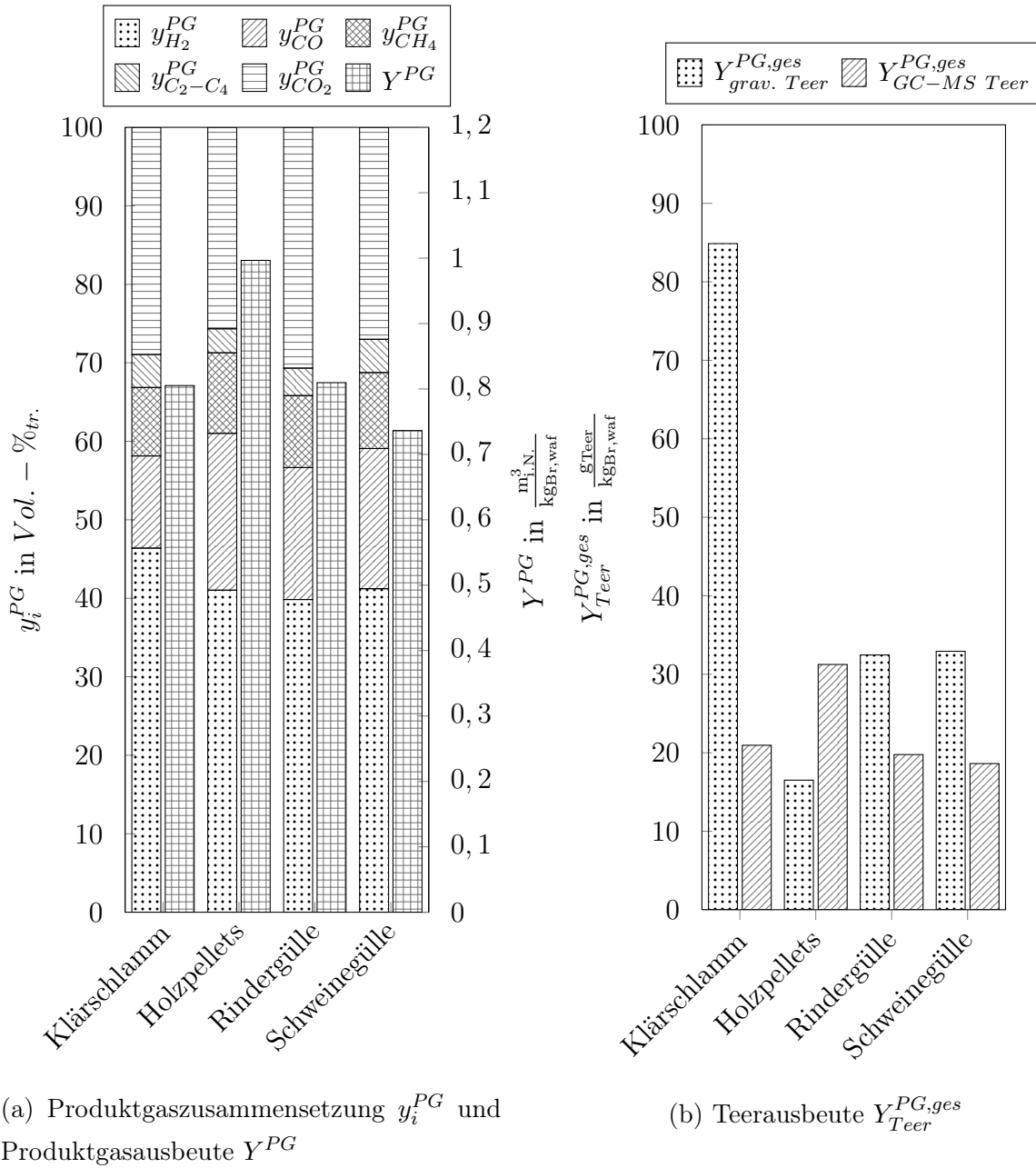


Abbildung 5.1: Einfluss verschiedener Brennstoffe auf das Produktgas

( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ , Bettmaterial: Quarzsand)

### 5.3.2 Einfluss der Brennstoffe auf die Teerkonzentration im Produktgas

Beim Vergleich der Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG,ges}$  zwischen den Brennstoffen fällt sofort die sehr hohe Teerausbeute bei der Verwendung von Klärschlamm als Brennstoff auf (Abbildung 5.1b). Bei den gewählten Versuchsbedingungen wurden sehr hohe gravimetrische Teerausbeuten  $Y_{grav. Teer}^{PG,ges}$  von bis zu 85 g<sub>Teer</sub>/kg<sub>Br,waf</sub> gemessen. Bei geringeren Vergasungstemperaturen stiegen die gravimetrischen Teerausbeuten sogar auf Werte von  $> 100$  g<sub>Teer</sub>/kg<sub>Br,waf</sub>.

Jedoch können die hohen gravimetrischen Teerausbeuten von Klärschlamm nicht direkt mit denen von Holzpellets verglichen werden. Insbesondere beim Vergleich der Elementarzusammensetzung des Teerrückstandes<sup>14</sup> zwischen Holzpellets und Klärschlamm (siehe Tabelle 5.1) fallen große Unterschiede auf: So besteht der gravimetrische Teerrückstand von Holzpellets überwiegend aus Kohlenstoff und geringen Anteilen von Wasserstoff und Stickstoff, wohingegen der Teerrückstand von Klärschlamm aus wesentlich geringeren Kohlenstoffanteilen sowie deutlich höheren Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteilen besteht.

Diese sehr unterschiedlichen Teerzusammensetzungen deuten auf verschiedene Teerbildungsmechanismen hin. Einen Erklärungsansatz bieten die Untersuchungen von Yu und Amir [13, 246]. In diesen Studien wurde die Struktur von Klärschlamm analysiert. Laut diesen Untersuchungen enthält Klärschlamm bereits hohe Konzentrationen an komplexen aromatischen, organischen Verbindungen. Diese Verbindungen verflüchtigen sich teilweise bei den vorliegenden Vergasungsbedingungen. Aufgrund der kurzen Verweilzeit setzt sich nur ein Teil dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe in Gase oder leichtere Teere um [234]. Die verbleibenden Verbindungen können verschiedene stickstoff-, schwefel- und chlorhaltige organische Molekülgruppen beinhalten [13]. Diese nicht umgesetzten Verbindungen werden in den Waschflaschen der Teeranalyse (siehe Abbildung B.2) gelöst und als gravimetrischer Teer gewertet. Auch können anorganische Komponenten wie z. B. Ammoniumchlorid in dem gravimetrischen Teerrückstand enthalten sein.

Des Weiteren ist in Abbildung 5.1b ersichtlich, dass die GC-MS Teerausbeute  $Y_{GC-MS Teer}^{PG,ges}$  von Klärschlamm niedriger ist als von Holzpellets. Dies war ein uner-

<sup>14</sup>Bei der diskontinuierlichen Teermessung (siehe Kapitel B.2.1) werden die im Produktgas enthaltenen Teerkomponenten in Isopropanol gelöst. Als Teerrückstand wird die Substanz bezeichnet, welche nach einer Verdampfung des Lösungsmittels (Verdampfungsbedingungen nach Vornorm DIN CEN/TS15439 [83]) verbleibt.

Tabelle 5.1: Elementarzusammensetzung des gravimetrischen Teerrückstandes ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{C}}}$ )

Brennstoff	Bettmaterial	C	H	N	S	Cl
		Ma.-%				
Holz	Quarzsand	86	7,8	1,6	n.b.	n.a.
Klärschlamm	Quarzsand	57	11,4	12,2	2,6	n.a.
Klärschlamm	Quarzsand + CaO	62,3	8,7	7,7	1,8	1,3
Rindergülle	Quarzsand	66,1	7,9	5,4	4,5	2,2

wartetes Ergebnis, da in bisherigen Untersuchungen für holzartige Brennstoffe ein relativ konstantes Verhältnis zwischen der gravimetrischen und der GC-MS Teerausbeute gemessen wurde [135, 178].

Ein Erklärungsansatz für dieses unerwartete Verhalten können die sehr unterschiedlichen Elementarzusammensetzungen des gravimetrischen Teerrückstandes bieten (Tabelle 5.1): die leichten GC-MS Teere entstehen überwiegend aus Reformierungsreaktionen von schwereren Teerkomponenten (siehe Kapitel 2.2). Die Menge der erzeugten GC-MS Teere ist somit abhängig von Reaktionsbedingungen wie z. B. Temperatur, Verweilzeit, Partialdruck, sowie von der Menge und Zusammensetzung der Ausgangsprodukte. Bei sehr unterschiedlichen Ausgangsprodukten werden folglich unterschiedliche Anteile in leichtere Teere reformiert. Dies kann das unterschiedliche Verhältnis zwischen den gravimetrischen und den GC-MS Teeren erklären.

Überraschenderweise war die Teerausbeute für Rinder- und Schweinegülle mit einer gravimetrischen Teerausbeute  $Y_{grav. Teer}^{PG, ges}$  von ca.  $35 \text{ g}_{\text{Teer}}/\text{kg}_{\text{Br, waf}}$  gering. Zur genaueren Untersuchung der Teerbildung wird empfohlen, in künftigen Untersuchungen neben der Teerausbeute auch die Elementarzusammensetzung (C, H, O, N, S, Cl, Asche) des Teerrückstandes zu untersuchen, um detailliertere Aussagen über die Teerzusammensetzung und die Bildungsmechanismen treffen zu können.

Diese Trends deckt sich mit anderen Vergasungsuntersuchungen von Schmid et al. [205].

### 5.3.3 Einfluss der Brennstoffe auf die Begleitgaskonzentration im Produktgas

Zusätzlich zur Teerkonzentration ist die Konzentration an weiteren Begleitgasen wie z. B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCl}$  von Interesse, um geeignete Produktgasanwendungen zu wäh-

len und um notwendige Produktgasreinigungsanlagen auszulegen. Zur Vermeidung von Schäden an Anlagenkomponenten müssen für verschiedene Produktgasnutzungspfade oftmals strenge Grenzwerte eingehalten werden (siehe Kapitel 2.7.2). Abbildung 5.2 zeigt die gemessenen Konzentrationen an  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Cl}$  für die verschiedenen Brennstoffe.

Erwartungsgemäß ist die Konzentration der Begleitgaskomponenten bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen wesentlich höher als bei der Verwendung von Holzpellets. Verursacht wird dies durch den hohen Schwefel-, Stickstoff- und Chloranteil der Brennstoffe (siehe Tabelle 3.1).

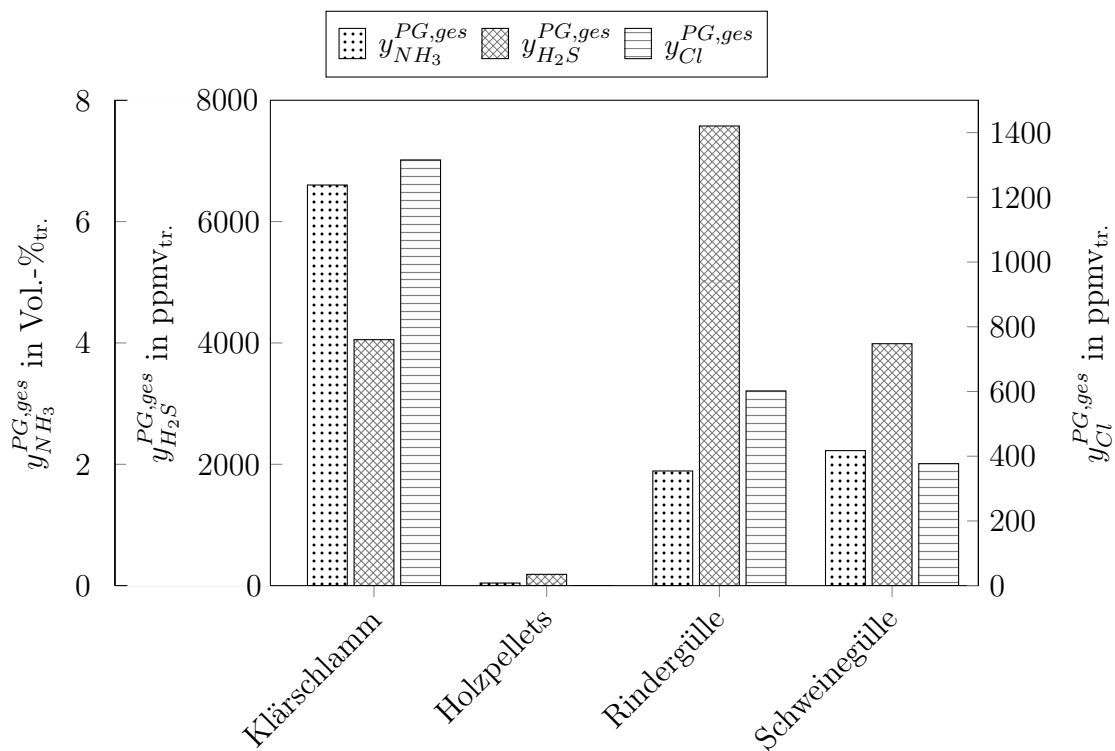


Abbildung 5.2: Begleitgaskonzentration im Produktgas für verschiedene Brennstoffe unter Referenzbedingungen ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{S/C} = 1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{C}}}$ , Bettmaterial: Quarzsand)

Bei den biogenen Brennstoffen wurden sehr hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von bis zu 6 Vol.-%<sub>tr.</sub> im Produktgas gemessen. Untersuchungen von Leppälähti [149] haben gezeigt, dass der Brennstoffstickstoff in verschiedenen organischen Strukturen gebunden ist. Bei der Vergasung wird ein Großteil des Stickstoffes freigesetzt und in gasförmige Stickstoffverbindungen (überwiegend  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{N}_2$ ) überführt [228]. Geringere N-Anteile verbleiben im Vergasungskoks. Messungen verschiedener Auto-

ren haben gezeigt, dass die dominierenden Stickstoffverbindungen im Produktgas  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  sind [58, 228, 241]. Die Bildung von  $\text{N}_2$  ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanlagen nicht direkt messbar, da der  $\text{N}_2$ -Anteil im Produktgas nicht nur aus dem Brennstoff resultiert, sondern auch aus der Zugabe von  $\text{N}_2$  als Spül- und Fluidisierungsgas (siehe Kapitel 3.1.1). Daher beschränkt sich diese Arbeit auf die Messung der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas. Die Abschätzung der  $\text{N}_2$ -Bildung aus dem Brennstoff erfolgte anschließend mittels Bilanzrechnungen (siehe Kapitel 6.3.4).

Abbildungen 5.3a und 5.3b zeigen die  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas sowie die  $\text{NH}_3$ -Ausbeute, in Abhängigkeit vom Brennstoffstickstoffgehalt  $\gamma_N$  für die verschiedenen Brennstoffe. Daraus ist ersichtlich, dass es einen klaren Zusammenhang zwischen der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas und dem N-Gehalt im Brennstoff gibt. Dieser Zusammenhang war erwartet worden: Die stickstoffhaltigen organischen oder anorganischen Verbindungen im Brennstoff setzen sich im Vergasungsreaktor bei den vorliegenden Vergasungstemperaturen von 700 - 850 °C überwiegend in gasförmige Komponenten um (siehe Kapitel 6.3.4). Mit zunehmendem Stickstoffanteil im Brennstoff nimmt die Menge an freigesetzten gasförmigen Stickstoffkomponenten zu und somit auch die Konzentration an  $\text{NH}_3$  im Produktgas. Der sehr lineare Verlauf zwischen der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas und dem Brennstoffstickstoffgehalt deckt sich mit früheren Arbeiten von Kitzler [135].

Untersuchungen von Pinto [176] haben gezeigt, dass  $\text{H}_2\text{S}$  die dominierende gasförmige Schwefelkomponente ist. Daher wurden die Messungen auf diese Komponente beschränkt. Abbildungen 5.3c und 5.3d zeigen die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration sowie die  $\text{H}_2\text{S}$ -Ausbeute im Produktgas in Abhängigkeit des Brennstoffschwefelgehaltes  $\gamma_S$  für verschiedene Brennstoffe. Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Ergebnissen von Kitzler [135] wurde für die untersuchten Brennstoffe kein linearer Zusammenhang zwischen dem Schwefelgehalt im Brennstoff und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration im Produktgas gefunden. Eine Erklärung ist der erhöhte Aschegehalt der hier untersuchten Brennstoffe und die damit verbundenen komplexeren Schwefelbilanzen: In der Arbeit von Kitzler wurden nur aschearme Brennstoffe mit einem maximalen Schwefelgehalt von 0,2 Ma.-%<sub>waf</sub> untersucht. Im Unterschied zu Stickstoff setzen sich deutlich höhere Anteile des Brennstoffschwefels im Vergasungsreaktor in feste Komponenten um (z. B. Sulfate oder Salze). Zusätzlich kann ein Teil der gasförmigen Schwefelverbindungen von Aschemineralien wie z. B. Kalkstein eingebunden werden (siehe Reaktionsgleichungen (5.3) und (5.4)). Daher ist bei der Verwendung von asche- und schwefelreichen Biomassen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration im

Brennstoff und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration im Produktgas erkennbar.

Die Abbildungen 5.3e und 5.3f zeigen die Cl-Konzentration und die Cl-Ausbeute im Produktgas in Abhängigkeit vom Brennstoffchlorgehalt  $\gamma_{\text{Cl}}$  für die verschiedenen Brennstoffe. Wie für  $\text{H}_2\text{S}$ , ist auch für diese Komponente kein klarer Zusammenhang zwischen dem Anteil an freigesetztem Chlor und der Chlorkonzentration im Brennstoff erkennbar. Dies lässt sich damit erklären, dass sich analog zum Schwefelverhalten die vorliegenden organischen und anorganischen (z. B.  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KCl}$ ) Chlorverbindungen nur zum Teil im Vergasungsreaktor in gasförmige Komponenten umsetzen lassen. So haben Gleichgewichtsuntersuchungen mit FactSage<sup>©</sup> sowie experimentelle Untersuchungen von anderen Autoren [131] gezeigt, dass z. B.  $\text{NaCl}$  bei  $800\text{ °C}$  in oxidierenden Atmosphären in  $\text{HCl}$  und verschiedene Mineralverbindungen (z. B.  $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$ ) zerfällt, jedoch in reduzierenden Bedingungen auch bei einer Temperatur von  $> 800\text{ °C}$  stabil bleibt. Der nicht freigesetzte Chloranteil verbleibt als feste Komponente im Brennstoffkoks bzw. in der Asche.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Bildung von Salzen aus gasförmigen Chlorverbindungen vor der nasschemischen Messung. So reagiert z. B. bei Temperaturen von  $< 300\text{ °C}$   $\text{HCl}$  mit  $\text{NH}_3$  zu Ammoniumchlorid (Reaktionsgleichung (5.1)).



Bei der Gasmessung kann dieser Feststoff bereits im Messgasfilter oder der Analysegasleitung (siehe Abbildung B.1a) zurückgehalten werden; als Folge davon werden zu geringe Chlorkonzentrationen im Produktgas gemessen. Aufgrund von schwankenden Bedingungen im Bereich des Analysegasstranges (Staubschicht des Messgasfilters, Gasgeschwindigkeiten etc.) kann der zurückgehaltene Chloranteil stark schwanken.

Diese These der Bildung von festen Chlorverbindungen aus dem Produktgas wird durch veröffentlichte Chlorbilanzen der Wasserdampfvergasungsanlage Güssing untermauert [195]: In diesen Bilanzrechnungen wird nahezu der gesamte Brennstoffchlor in gasförmige Komponenten umgewandelt und anschließend im Tuchfilter bei Filtertemperaturen von ca.  $200 - 250\text{ °C}$  als fester Filterstaub aus dem Produktgasstrom abgeschieden. Dies untermauert die These, dass Chlor bei diesen Temperaturen weitgehend als Feststoff vorliegt.



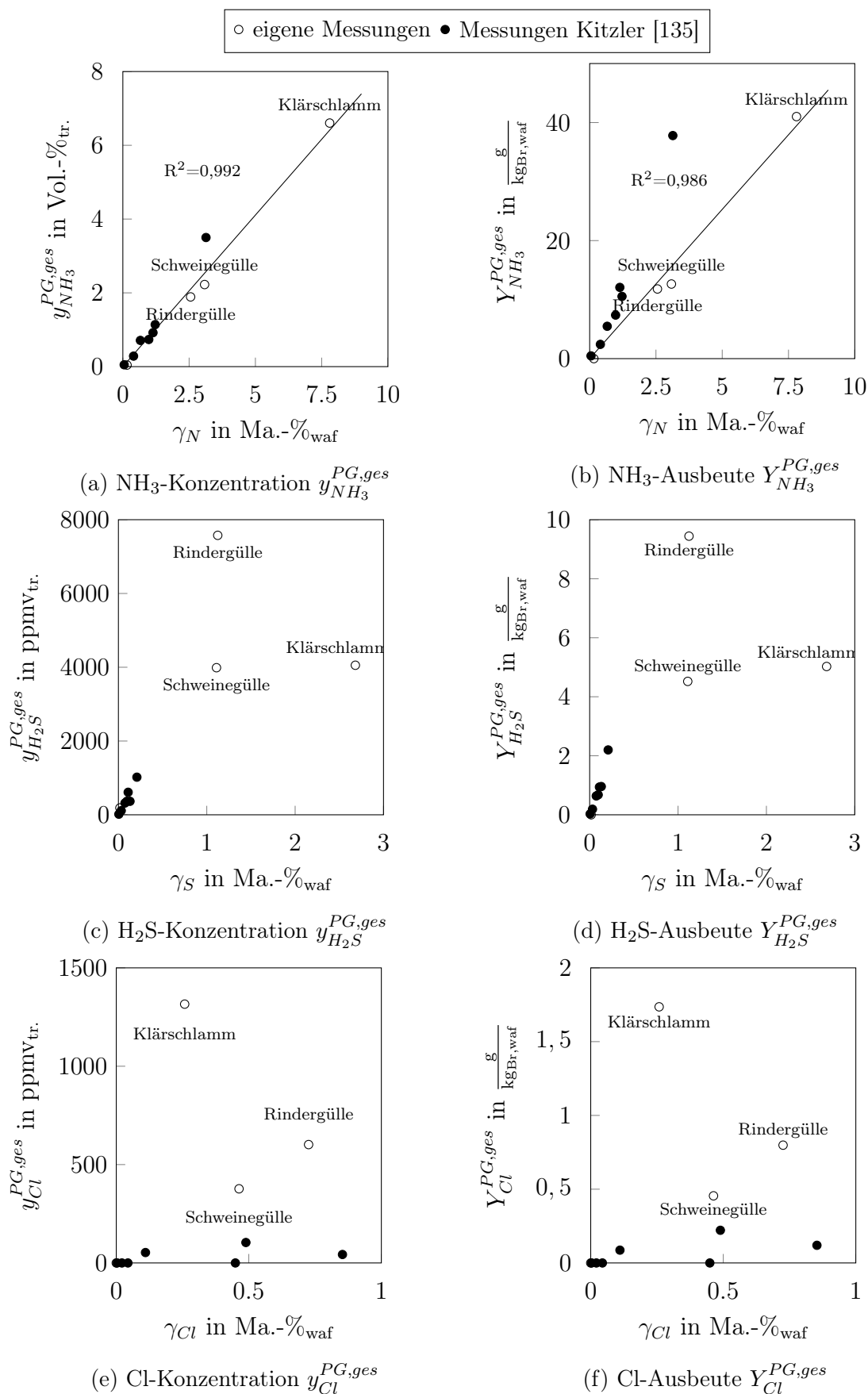


Abbildung 5.3: Begleitgaskonzentration im Produktgas in Abhängigkeit von der Brennstoffzusammensetzung  $\gamma_i$  unter Referenzbedingungen ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{molC}}$ , Bettmaterial: Quarzsand)

## 5.4 Einfluss der hydrodynamischen Konfigurationen auf die Begleitgaskonzentration im Produktgas

Die Versuche zeigten, dass auch das hydrodynamische Konzept einen Einfluss auf die Konzentration der Begleitgase hat. So zeigte sich, dass insbesondere die  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen bei Semi-Batch Versuchen deutlich geringer waren, als bei Versuchen in einer gekoppelten Wirbelschicht. Die Vermutung ist, dass bei Semi-Batch Versuchen (sowie in abgeschwächter Form auch bei der hydrodynamischen Verschaltung mit einem Boden-Loop-Seal) Koks aufschwimmt, welcher durch seine katalytische Aktivität zu einer Reduzierung des Ammoniaks in  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  beiträgt [121, 173].



Durch die Verwendung eines Boden-Loop-Seals in kommerziellen Anlagen werden daher geringere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen erwartet. Eine detaillierte Untersuchung und Quantifizierung dieses Effektes war aufgrund der anlagentechnischen Beschränkungen (siehe Kapitel 4.5.1) im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

## 5.5 Einfluss verschiedener Bettmaterialien auf die Begleitgaskonzentration im Produktgas

Um eine effiziente und wirtschaftliche Produktgasnutzung zu ermöglichen, ist die Minimierung der Begleitgaskomponenten notwendig. Dazu existieren eine Vielzahl an verschiedenen Maßnahmen und Verfahrensansätzen [19, 73, 180]. Die Nutzung von Primärmaßnahmen<sup>15</sup> ist eine günstige und effiziente Art, um die Begleitgaskonzentration zu minimieren, bzw. um die Invest- und Betriebskosten der darauffolgenden Produktgasreinigungseinrichtungen (Sekundärmaßnahmen) zu minimieren [62, 73]. In dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Bettmaterialien auf die Konzentration der Begleitgase untersucht.

Abbildung 5.4 zeigt wie erwartet, dass aktive Bettmaterialien einen positiven Einfluss auf die Reduktion von Teer-,  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im Produktgas haben.

---

<sup>15</sup>Unter Primärmaßnahmen wird die Minimierung von Begleitgasen in der Brennkammer bzw. im Vergasungsreaktor verstanden [73].

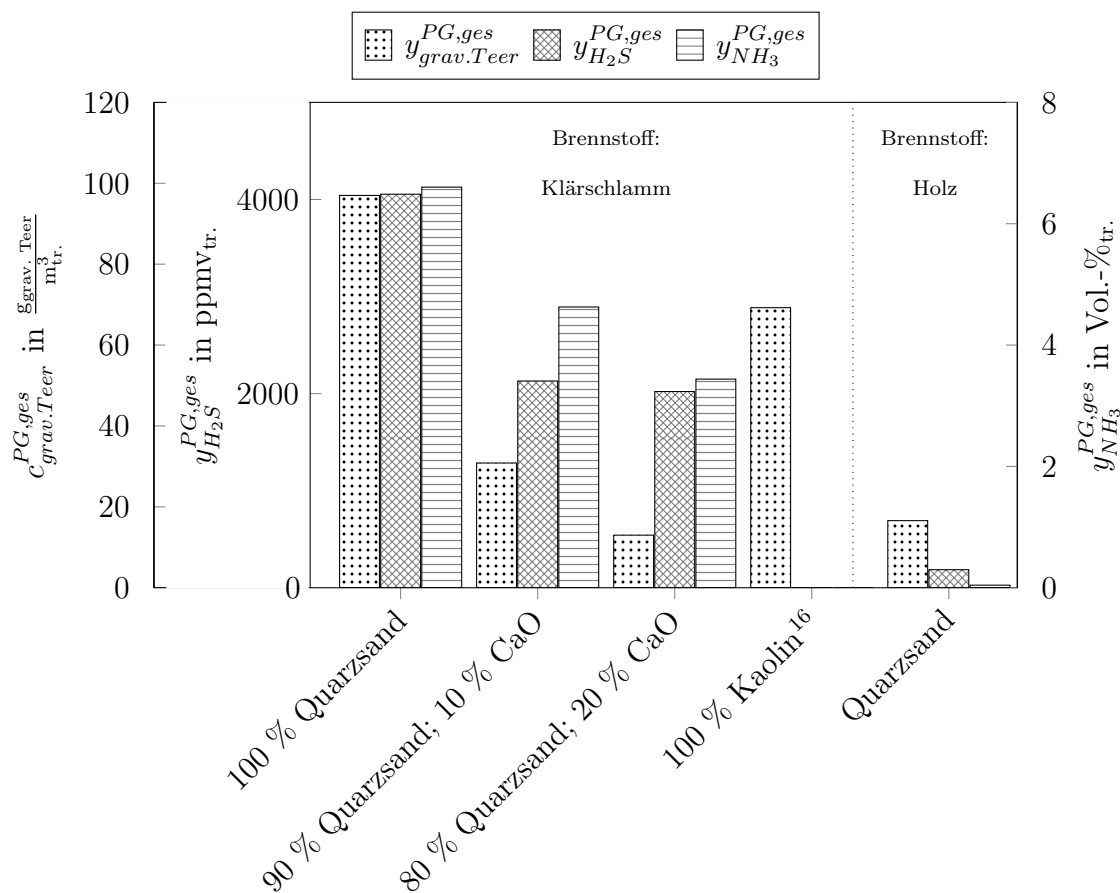


Abbildung 5.4: Einfluss verschiedener Bettmaterialien und Bettzusammensetzungen auf die Begleitgaskonzentration ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ )

Wie erwartet, senkt die Zugabe von Ca-haltigen Materialien die Teerkonzentration im Produktgas deutlich [174, 178]. Dies zeigt sich bereits bei der Zusammensetzung des gravimetrischen Terrückstandes: Bei der Verwendung von Kalkstein als Bettadditiv sinkt die Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelkonzentration im gravimetrischen Terrückstand und der Kohlenstoffgehalt steigt (siehe Tabelle 5.1). Dies deutet auf eine verbesserte Umwandlung der komplexen aromatischen organischen Verbindungen hin. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bereits geringe CaO-Konzentrationen im Bettmaterial von 10 - 20 Ma.-% zu einer deutlichen Senkung der Teerkonzentration von 68 - 87 % führen. Daher kann die Verwendung von Kalkstein als Bettadditiv ein geeigneter Weg sein, um die Begleitgaskonzentrationen zu senken. Kalkstein als reines Bettmaterial ist dagegen nicht ideal, da, bedingt durch den hohen Abrieb von Kalk-

<sup>16</sup>Für Kaolin wurde die H<sub>2</sub>S- und NH<sub>3</sub>-Konzentration im Produktgas nicht gemessen.

stein [200] in Wirbelschichtprozessen, dies zu hohen Ca-Konzentrationen in der Zyklonasche führt, was die Rückgewinnung von Mineralien wie z. B. Phosphor erschwert und zusätzlich die Kosten für die Beschaffung und Entsorgung von Bettmaterial und Aschen erhöht [179].

Die Nutzung von Kaolin als Bettmaterial reduziert die Teerkonzentration in etwas geringerem Maße, aber immer noch um ca. 30 %. Da die Teerreformierungseffizienz von Kaolin deutlich unterhalb der von Kalkstein liegt, wurden für dieses Bettmaterial keine weiterführenden Untersuchungen durchgeführt.

Neben der Teerreduktion hat Kalkstein zusätzlich einen positiven Einfluss auf die Reduktion von  $H_2S$  und  $NH_3$ . Die Reduktion der  $H_2S$ -Konzentration stimmt mit Untersuchungen anderer Autoren überein [6, 101, 122, 123]: Im Vergasungsreaktor reagiert  $H_2S$  mit  $CaO$  zu Kalziumsulfid (Reaktionsgleichung (5.3)), welches im Verbrennungsreaktor zu Kalziumsulfat aufoxidiert (Reaktionsgleichung (5.4)).



Aufgrund des chemischen Gleichgewichtes und der langsameren Kinetik können bei der Produktgasentschwefelung keine so hohen Entschwefelungseffizienzen wie bei der Rauchgasentschwefelung in Wirbelschichtfeuerungen (Reaktionsgleichung (5.5)) erreicht werden [26, 60].



Weiterhin reduziert  $CaO$  als katalytisch aktives Material  $NH_3$  in  $N_2$  und  $H_2$  (Reaktionsgleichung (5.2)). Bei Untersuchungen in dieser Arbeit konnte ein  $CaO$ -Gehalt von 20 Ma.-% die  $NH_3$ -Konzentration bereits um 50 % senken. Laut Literaturangaben sollte Kalkstein auch einen positiven Effekt auf die Reduktion der  $HCN$ -Konzentration im Produktgas haben [226].

Diese Versuche zeigten, dass die Zugabe von Kalkstein ein sehr günstiges und effizientes Verfahren ist, um die Konzentration an Begleitgasen im Produktgas zu minimieren und um gleichzeitig die  $SO_2$ -Konzentrationen  $y_{SO_2}^{RG}$  im Rauchgas des Verbrennungsreaktors zu senken (siehe Kapitel 5.8).

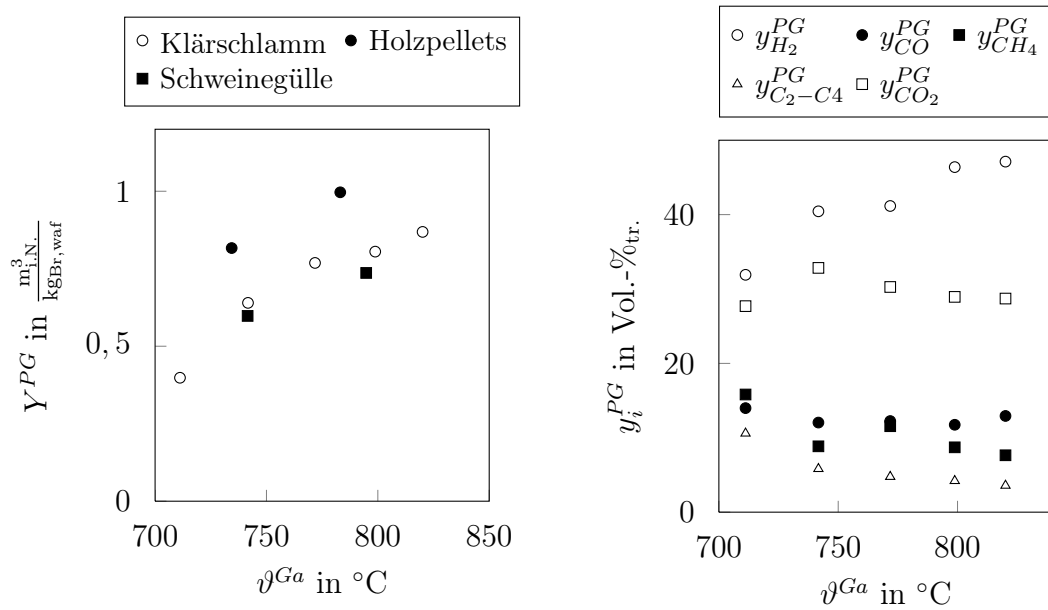
## 5.6 Einfluss der Vergasungstemperatur auf das Produktgas

Um den Einfluss der Vergasungstemperatur auf das Produktgas zu untersuchen, wurde die Vergasungstemperatur in mehreren Schritten von 710 °C bis 820 °C erhöht. Alle anderen Versuchsparameter wurden dabei konstant gehalten. Aufgrund von Fluktuationen in der Dampf- und Brennstoffdosierung müssen Schwankungen des S/C Verhältnisses von ca. 0,2 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>C</sub> sowie Schwankungen in der Zirkulationsrate akzeptiert werden. Abbildung 5.5a zeigt den Einfluss der Vergasungstemperatur auf die Gasausbeute für die verschiedenen Brennstoffe. Die Abbildung zeigt, dass die Gasausbeute aller untersuchter Brennstoffe mit zunehmender Temperatur ansteigt. So wird für Klärschlamm bei einer Vergasungstemperatur von 710 °C eine Gasausbeute von 0,4 m<sup>3</sup><sub>i,N.</sub>/kg<sub>Br,waf</sub> erreicht. Bei einer Vergasungstemperatur von 820 °C steigt dieser Wert bis auf 0,85 m<sup>3</sup><sub>i,N.</sub>/kg<sub>Br,waf</sub> an. Bei hohen Vergasungstemperaturen von > 780 °C ist die Gasausbeute von Klärschlamm nur ca. 20 % unterhalb der von Holzpellets. Mit fallender Vergasungstemperatur nimmt dieser prozentuale Unterschied zu.

In Abbildung 5.5b ist der Einfluss der Vergasungstemperatur auf die Produktgaszusammensetzung dargestellt. Dabei ist insbesondere eine steigende H<sub>2</sub>-Konzentration und eine abnehmende Konzentration an Kohlenwasserstoffen (CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>) mit zunehmender Temperatur ersichtlich. Betrachtet man jedoch die Ausbeute der einzelnen Gaskomponenten (Abbildung 5.5c), ist nur eine steigende H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Ausbeute ersichtlich. Bei dieser Darstellung bleiben die erzeugten Kohlenwasserstoffausbeuten bei verschiedenen Vergasungstemperaturen relativ konstant. Diese Trends stimmen mit den zugrundeliegenden thermochemischen Mechanismen der Wasserdampfvergasung überein (siehe Kapitel 2.2): Mit steigender Vergasungstemperatur reagiert ein zunehmender Brennstoffanteil in die Produktgaskomponenten (überwiegend H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CO). Zusätzlich nimmt durch die steigende Reaktionskinetik auch die Reformierung der Kohlenwasserstoffe zu (überwiegend Reaktionsgleichungen (2.3) und (2.4), (2.9)). Dieses Verhalten wird durch die Koksproben bestätigt: Bei einer Vergasungstemperatur von 750 °C besitzt der Vergasungskoks einen Restkohlenstoffanteil von 14,3 Ma.-%<sub>wf</sub>. Bei einer Vergasungstemperatur von 800 °C sinkt dieser Anteil auf 12,6 Ma.-%<sub>wf</sub> (siehe Kapitel 6.3.1).

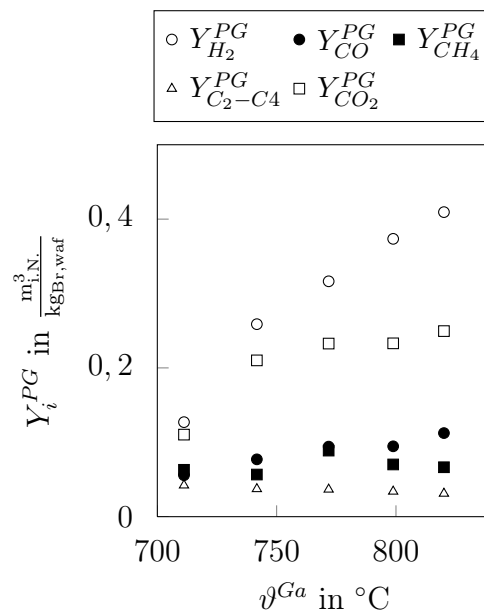
Die relativ konstante Ausbeute von Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Vergasungstemperatur lässt sich wie folgt erklären: Kohlenwasserstoffe (CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>) werden durch die pyrolytische Zersetzung des Brennstoffes und durch verschiedene Reformie-

rungsreaktionen von längerkettigen Kohlenwasserstoffen (Teeren) gebildet und durch verschiedene homogene Gasreaktionen zersetzt (siehe Abbildung 2.1 und Reaktionsgleichungen (2.3) und (2.4)). Die konstante Ausbeute der Kohlenwasserstoffe erklärt sich aus der sich ausgleichenden Wirkung der zunehmenden Bildung und der zunehmenden Zersetzung.



(a) Einfluss der Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  auf die Produktgasausbeute  $Y^{PG}$  von Klärschlamm, Schweinegülle und Holzpellets

(b) Einfluss der Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  auf die Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  von Klärschlamm



(c) Einfluss der Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  auf die Komponentengasausbeute  $Y_i^{PG}$  von Klärschlamm

Abbildung 5.5: Einfluss der Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  auf das Produktgas ( $\vartheta^{Co} = 900$   $^{\circ}\text{C}$ , S/C = 1,5  $\frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ , Bettmaterial: Quarzsand)

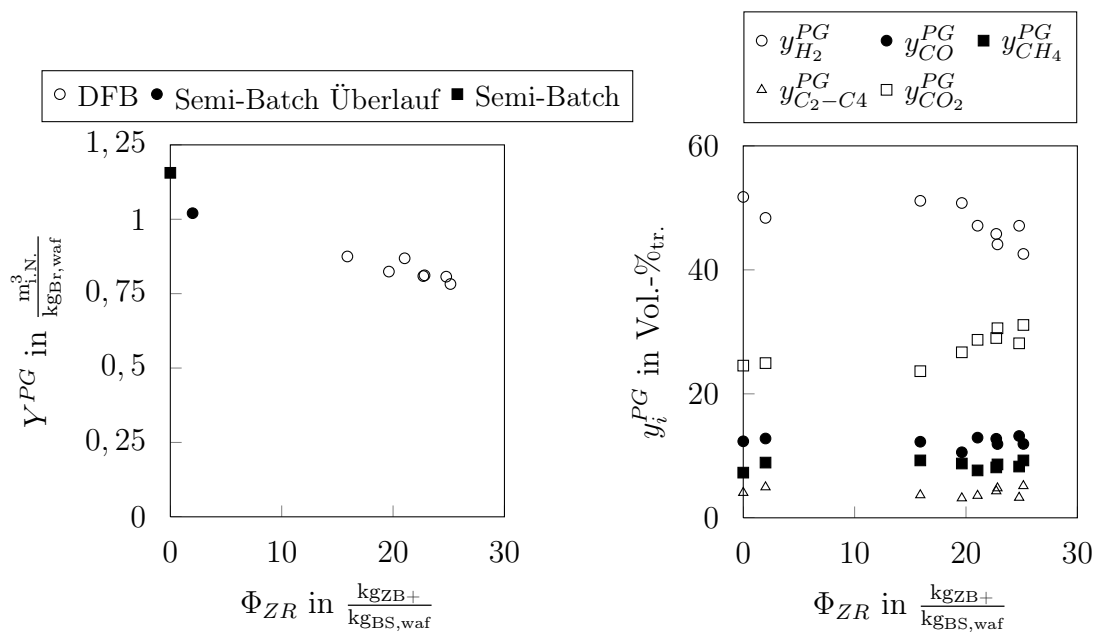
## 5.7 Einfluss der Zirkulationsrate

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss der Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  auf die Produktgasausbeute  $Y^{Ga}$  und -zusammensetzung  $y_i^{Ga}$  untersucht. Dabei wurde, wie erwartet, eine steigende Ausbeute mit zunehmender Temperatur festgestellt. Jedoch ist die Vergasungstemperatur kein unabhängiger Parameter, sondern ergibt sich aus der Energiebilanz des Vergasungsreaktors (siehe Kapitel 2.7.1 und 7.3.1). Die wichtigste Einflussgröße auf diese Energiebilanz ist die Zirkulationsrate  $\Phi_{ZR}$ . Die Weiteren wird die Verweilzeit  $\tau_{VD}$  des Brennstoffes im Vergasungsreaktor durch die Zirkulationsrate (siehe Gleichung (2.29)) vorgegeben (bei Annahme eines konstanten Reaktorinventars). Die Verweilzeit wiederum beeinflusst den Brennstoffumsatz und somit die Produktgasausbeute [178].

Bei der Verweilzeit  $\tau_{VD}$  handelt es sich um einen abgeleiteten Parameter aus dem Zirkulationsmassenstrom  $\dot{M}^{ZB+}$  und dem Reaktorinventar  $M^{Ga}$ . Da das Reaktorinventar des Vergasungsreaktors der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage durch das hydrodynamische Konzept festgelegt ist (siehe Kapitel 4.5.1), wurde in den Untersuchungen zur Beeinflussung der Verweilzeit  $\tau_{VD}$  der Zirkulationsmassenstrom variiert. Alle anderen Prozessgrößen wurden soweit möglich konstant gehalten. Zur besseren Vergleichbarkeit der Untersuchungen wurde der Zirkulationsmassenstrom auf die spezifische Zirkulationsrate  $\Phi_{ZR}$  (Gleichung (2.27)) bezogen. Im Rahmen der kontinuierlichen DFB Versuche wurde die spezifische Zirkulationsrate für Klärschlamm in einem Bereich von 15 - 25 kg<sub>ZB+</sub>/kg<sub>Br,waf</sub> variiert. Zusätzlich wurden als Grenzwertuntersuchungen eine Semi-Batch Vergasung sowie eine Semi-Batch Vergasung mit Überlauf (siehe Kapitel 3.1.1) durchgeführt. Die Semi-Batch Vergasung entspricht einer Zirkulationsrate von 0 kg<sub>ZB+</sub>/kg<sub>BS,waf</sub>, bzw. einer unendlich langen Verweilzeit ( $\tau_{VD} \rightarrow \infty$ ). Bei der Semi-Batch Vergasung mit Überlauf wurde der Koks über den Überlauf aus dem Bett entfernt, was einer durchschnittlichen Verweildauer von ca. 60 min bzw. einer rechnerischen Zirkulationsrate von  $\tau_{VD} = 2$  kg<sub>ZB+</sub>/kg<sub>BS,waf</sub> entspricht.

Abbildung 5.6a zeigt den Einfluss der Zirkulationsrate auf die Produktgasausbeute  $Y^{PG}$ . Die Darstellung zeigt eine leicht abnehmende Produktgasausbeute bei zunehmender Zirkulationsrate. Dieses Verhalten war erwartet worden, da eine steigende Zirkulationsrate zu einer geringeren Koksverweildauer führt. Die Grenzwertversuche der Semi-Batch Vergasung bzw. der Semi-Batch Vergasung mit Überlauf bestätigen dies: Je länger die Verweilzeit des Kokes im Vergasungsreaktor, desto größere Brennstoffanteile werden umgesetzt. In diesen Versuchen war der Einfluss der Zirkulations-





(a) Einfluss der Zirkulationsrate  $\Phi_{ZR}$  auf die Produktgasausbeute  $Y^{PG}$

(b) Einfluss der Zirkulationsrate  $\Phi_{ZR}$  auf die Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$

Abbildung 5.6: Einfluss der Zirkulationsrate  $\Phi_{ZR}$  auf das Produktgas ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{C}}}$ , Brennstoff: Klärschlamm, Bettmaterial: Quarzsand)

rate  $\Phi_{ZR}$  (bzw. der Verweilzeit  $\tau_{VD}$ ) im Vergleich zu den Untersuchungen zum SER Prozess von Poboss [178] deutlich geringer: Bei der SER Vergasung führen die geringeren Vergasungstemperaturen von  $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$  und die somit langsameren Reaktionskinetiken zu einem höheren Einfluss der Verweilzeit. Bei Vergasungstemperaturen von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  laufen die Vergasungsreaktionen wesentlich schneller ab, wodurch ein hoher Brennstoffumsatz bereits nach kurzen Verweilzeiten erreicht wird; längere Verweilzeiten führen nur zu einer geringen Steigerung des Brennstoffumsatzes.

Bei der Betrachtung des Einflusses der Zirkulationsrate auf die Produktgaszusammensetzung (Abbildung 5.6b) ist kein eindeutiger Trend erkennbar: Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass die  $\text{H}_2$ -Konzentration mit zunehmender Zirkulationsrate abnimmt und die  $\text{CO}$ -Konzentration leicht zunimmt. Da sich diese Trends innerhalb der Streuung der Messwerte befinden, wird darauf nicht weiter eingegangen.

## 5.8 Begleitgaskonzentrationen im Verbrennungsreaktor

In bisherigen Arbeiten zur Wasserdampfvergasung von biogenen Brennstoffen wurde der Einfluss dieser Brennstoffe auf den Verbrennungsreaktor nicht beachtet. Insbesondere bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen kann der Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalt zu erhöhten Konzentrationen an Begleitgaskomponenten (z. B.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ) im Rauchgas des Verbrennungsreaktors führen. Wie bereits in Abbildung 2.2 dargestellt, wird der bei der Vergasung zurückbleibende Brennstoffkoks zusammen mit dem Bettmaterial vom Vergasungs- in den Verbrennungsreaktor geführt und dort verbrannt. In den bisher realisierten kommerziellen Anlagen werden dem Verbrennungsreaktor zusätzlich kohlenstoffhaltige Brennstoffströme wie Flugkoks (aus dem Zyklon und Produktgasfilter), teerhaltige Waschlösung aus dem Teerwäscher, sowie rezirkuliertes Produktgas zugeführt [183]. Eine stark vereinfachte Verschaltung eines solchen Anlagenkonzeptes wurde bereits in Abbildung 4.1 dargestellt.

Bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen besitzen diese Brennstoffströme wesentlich höhere Stickstoff-, Schwefel- und Chlorkonzentrationen. Im folgenden Kapitel soll das Verbrennungsverhalten dieser Brennstoffströme und insbesondere die bei der Verbrennung entstehenden Begleitgaskonzentrationen untersucht werden.

### 5.8.1 Methodik der Verbrennungsuntersuchungen

Eine aussagekräftige Messung der Begleitgaskonzentrationen im Rauchgas des Verbrennungsreaktors ist in der  $20 \text{ kW}_{\text{th}}$ -DFB-Wirbelschichtanlage (siehe Abbildung 3.1) in einem kontinuierlichen Betrieb nicht möglich: Im Verhältnis zum Vergasungsreaktor ist der Verbrennungsreaktor überdimensioniert. Dadurch gelangt zu wenig Koks in den Verbrennungsreaktor, was zu einer nicht repräsentativen Verbrennung mit einer Luftzahl  $n_{LZ}$  von  $> 4$  führt. Doch bereits bei dieser sehr überstöchiometrischen Verbrennung wurde deutlich, dass bei der Verwendung von biogenen Brennstoffen das Rauchgas wesentlich höhere Konzentrationen an Begleitgasen enthält als bei der Verwendung von stickstoff-, schwefel-, und chlorarmen Brennstoffen wie z. B. Holzpellets.

Um trotzdem die Begleitgaskonzentrationen zu quantifizieren, wurden die dem Verbrennungsreaktor zugeführten Brennstoffströme einzeln gewonnen und anschließend in der  $20 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Wirbelschichtanlage in Verbrennungskonfiguration in einem realistischen

Luftzahlbereich  $n_{LZ}$  von 1 - 3 einzeln verbrannt. Die einzelnen Brennstoffströme wurden nach der folgenden Methodik gewonnen:

- **Vergasungskoks**

Vergasungskoks wurde in der 20 kW<sub>th.</sub> Semi-Batch Wirbelschichtanlage unter Überlaufkonfiguration erzeugt: Dabei wurde der Brennstoff zusammen mit zusätzlichem Quarzsand (im Verhältnis von 1 kg<sub>Quarzsand</sub> pro 3 kg<sub>Brennstoff</sub>) bei verschiedenen Temperaturen und einem S/C Verhältnis von 1,5 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>C</sub> vergast. Der dabei entstehende Vergasungskoks wurde über den Überlauf in den inertisierten Abkühlbehälter geleitet. Anschließend wurde der Koks vom Bettmaterial mittels eines Siebes mit einer Maschenweite von 750 μm getrennt. Tabelle D.5 zeigt die Zusammensetzung des dabei gewonnenen Vergasungskokes.

Durch die Verbrennung des so gewonnenen Kokes kann die Verbrennung von Vergasungskoks und Flugstaub nachgestellt werden, um die Begleitgaskonzentration im Rauchgas zu quantifizieren.

- **gereinigtes Produktgas**

Für die Untersuchung der Verbrennungseigenschaften des Produktgases wurde Klärschlamm in der 5 kW<sub>th.</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage (siehe Abbildung 3.3) bei einer Temperatur von 800 °C und einem S/C Verhältnis von 1,5 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>C</sub> vergast. Das dabei erzeugte Produktgas wurde in zwei mit Isopropanol gefüllten Waschflaschen gereinigt und anschließend über eine auf 250 °C beheizte Pumpe, sowie eine auf 300 °C beheizte Analysegasleitung in die 20 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage geleitet.

Mit dem so erzeugten Brennstoffstrom kann die Verbrennung von gereinigtem Produktgas nachgestellt werden.

- **Teerwaschflüssigkeit**

Die Untersuchung der Verbrennungseigenschaften von beladener Waschlösung aus dem Produktgaswäscher ist nicht direkt möglich. Die genaue Zusammensetzung der Waschflüssigkeit ist von zahlreichen Rahmen- und Betriebsdaten (Bauform, Waschmedium, Betriebstemperatur, Waschmittelzugabe ...) des Gaswäschers abhängig. Auf detaillierte Untersuchungen zu Gaswäschern soll im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden. Stattdessen wurde an der 5 kW<sub>th.</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage der Brennstoff bei einer Temperatur von 800 °C und einem S/C Verhältnis von 1,5 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>C</sub> vergast. Ohne eine weitere Produktgasaufbereitung wurde das dabei entstehende Produktgas über eine auf 250 °C beheizte

Pumpe, sowie eine auf 300 °C beheizte Analysegasleitung mit allen darin enthaltenen Komponenten in die 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage geleitet. Damit kann die Verbrennung von Produktgas zusammen mit allen darin enthaltenen Verunreinigungen abgebildet werden.

Da bei der Vergasung von Klärschlamm die höchste Konzentration an Begleitgaskomponenten entsteht (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.3.3), wurden die Emissionsuntersuchungen des Verbrennungsreaktors nur für diesen Brennstoff durchgeführt.

Alle Gaskonzentrationen in den Kapiteln 5.8.2 und 5.8.3 sind auf einen einheitlichen Restsauerstoffgehalt von 6 Vol.-%<sub>tr</sub> bezogen.

### 5.8.2 Verbrennung von Klärschlamm

Als Vergleichsbasis für die Emissionsuntersuchungen wurde zuerst Klärschlamm bei verschiedenen Temperaturen und Luftzahlen in der 20 kW<sub>th</sub>-Wirbelschichtanlage verbrannt. Zur Einordnung der Ergebnisse wurden bei vergleichbaren Bedingungen zusätzlich Holzpellets verbrannt. Die Abbildungen 5.7a und 5.7b zeigen die Konzentration an NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> bei der Verbrennung von Klärschlamm bzw. Holzpellets bei Verbrennungstemperaturen  $\vartheta^{Co}$  von 850 - 950 °C und einer Luftzahl  $n_{LZ}$  von 1,1 - 3.

Wie erwartet sind die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Rauchgas von Klärschlamm wesentlich höher als bei Holzpellets. Dies lässt sich mit dem deutlich höheren Brennstoffstickstoffgehalt von Klärschlamm im Vergleich zu den Holzpellets erklären: In Wirbelschichtprozessen entsteht ein Großteil der Stickoxide (> 90 %) aus der Oxidation des Brennstoffstickstoffs und nicht (aufgrund der relativ geringen Maximaltemperaturen in der Oxidationszone) aus der Oxidation des Luftstickstoffes [23]. Auch ist ersichtlich, dass die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit zunehmender Luftzahl ansteigen. Auch dies stimmt mit dem erwarteten Trend überein: Ein zunehmender Sauerstoffanteil im Rauchgas führt zu einer steigenden Konversionsrate von Brennstoffstickstoff zu Stickoxiden [212, 243]. Dagegen hatte die Verbrennungstemperatur keinen eindeutigen Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Konzentration im Rauchgas. Dieses Verhalten war überraschend, da bei den meisten Brennstoffen die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Rauchgas bei zunehmender Temperatur ansteigen. Ein Erklärungsansatz sind unterschiedliche, temperaturabhängige Stickoxidbildungsmechanismen bei verschiedenen Biomassen [18, 23]: In einem Verbrennungsprozess werden zuerst die flüchtigen Brennstoffbestandteile (organische Kohlenwasserstoffe, Terpene und Stickstoffverbindungen wie NH<sub>3</sub> oder HCN) freigesetzt und oxidiert. Erst danach oxidiert der verbleibende Brennstoffkoks. Abhängig

von den Betriebsbedingungen und der Zusammensetzung dieser stickstoffhaltigen Verbindungen oxidieren unterschiedliche Anteile zu Stickoxiden oder reduzieren zu  $N_2$ . Somit können die Stickoxidkonzentrationen mit zunehmender Temperatur sowohl ab- als auch zunehmen.

Die Konzentration an Schwefeloxiden im Rauchgas steigt mit zunehmender Temperatur an und fällt mit zunehmender Luftzahl ab. Dies deckt sich mit dem erwarteten Trend: Durch den relativ hohen Kalziumanteil in der Brennstoffasche (siehe Tabelle D.2) wird ein Teil der entstehenden Schwefeloxide von der Asche eingebunden (siehe Reaktionsgleichung (5.5)). Für diese Einbindungsreaktion ist Sauerstoff notwendig. Mit zunehmender Luftzahl steigt der lokale Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionszone an, wodurch die Einbindungsreaktion begünstigt wird [23]. Zunehmende Temperaturen bewirken ein Ansteigen der Schwefeloxidkonzentrationen im Rauchgas. Untersuchungen von Beisheim haben gezeigt, dass im hier untersuchten Temperatur- und Anwendungsbereich die Schwefeleinbindung in die Asche mit zunehmender Verbrennungstemperatur abnimmt [26].

Sowohl die Luftzahl als auch die Temperatur hatten keinen eindeutigen Einfluss auf die HCl-Konzentration im Rauchgas. Für alle Versuchspunkte lag die gemessene HCl-Konzentration im Rauchgas nahe der erwarteten Konzentration einer stöchiometrischen Verbrennungsrechnung. Das bedeutet, dass der Brennstoffchlor vollständig in HCl umgesetzt wurde.

### 5.8.3 Verbrennung von Koks und Produktgas

Die Abbildungen 5.8a und 5.8b zeigen die  $NO_x$ - und  $SO_2$ -Konzentrationen bei der Verbrennung von Klärschlammkoks, gereinigtem und ungereinigtem Produktgas sowie Klärschlamm (zum Vergleich).

Bei der Betrachtung der  $NO_x$ -Konzentration wird deutlich, dass diese bei der Verbrennung von Klärschlamm und Klärschlammkoks nahezu identisch sind. Dies war unerwartet, da Klärschlammkoks (bezogen auf den wasser- und aschefreien Zustand) einen deutlich geringeren Stickstoffanteil enthält als Klärschlamm (siehe Tabelle D.5). Folglich müsste bei der Verbrennung von Klärschlammkoks, unter Annahme eines einheitlichen Stickstoffkonversionsgrades, die  $NO_x$ -Konzentration im Rauchgas geringer sein. Der Konversionsgrad von Koks-N zu  $NO_x$  und Flüchtige-N zu  $NO_x$  wurde bereits in zahlreichen früheren Arbeiten untersucht [116, 128, 236, 243]. Dabei wurde festgestellt, dass sich diese Konversionsgrade sehr stark zwischen verschiedenen Brennstoffen

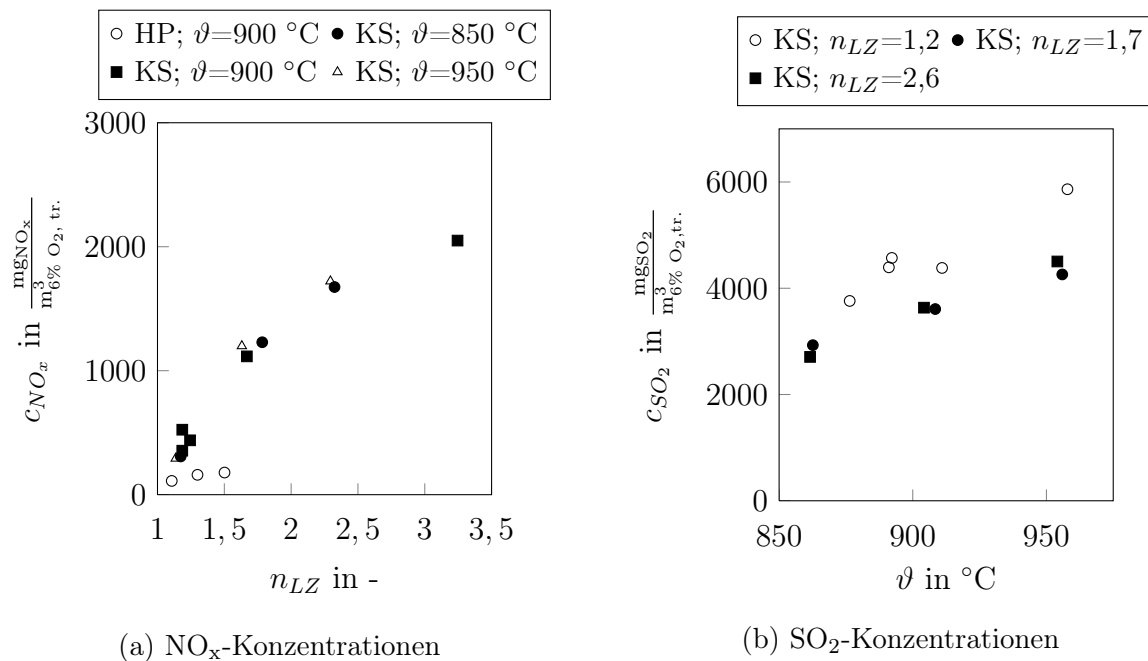


Abbildung 5.7: Begleitgaskonzentrationen<sup>17</sup> im Rauchgas bei der Verbrennung von Klärschlamm (KS) und Holzpellets (HP) in einer Wirbelschicht

unterscheiden. In dieser Arbeit zeigen die Versuchsergebnisse, dass der Stickstoffkonversionsgrad (Brennstoff-N zu NO<sub>x</sub>) von Klärschlammkoks deutlich höher ist als von Rohklärschlamm.

Die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei der Verbrennung des Klärschlammkokes sind nur minimal höher als bei der Verbrennung von Rohklärschlamm, trotz dessen höheren Schwefelgehaltes (siehe Tabelle D.5). Daraus folgt, dass der Schwefelkonversionsgrad (Brennstoff-S zu SO<sub>2</sub>) bei der Verbrennung von Klärschlammkoks geringer ist als bei der Verbrennung von Klärschlamm. Dies lässt sich mit dem höheren Aschegehalt von Klärschlammkoks erklären (siehe Tabelle D.5): Mit zunehmendem Asche- und Kalziumgehalt im Brennstoff steigt die in-situ Entschwefelungskapazität an [169]. Auch ist die Asche im Koks durch den vorher stattfindenden Vergasungsprozess bereits vorkalziniert, was die Entschwefelungskapazität weiter verbessert [26, 254].

Die Verbrennung des ungereinigten Produktgases verursacht sehr hohe Stickoxidkonzentrationen im Rauchgas: Hervorgerufen wird dies durch den hohen Stickstoffgehalt im ungereinigten Produktgas in Form von NH<sub>3</sub> und stickstoffhaltigen Teerverbindungen.

<sup>17</sup>Bei der Berechnung der NO<sub>x</sub>-Konzentration wird für alle Stickoxide das Molgewicht von NO<sub>2</sub> verwendet.

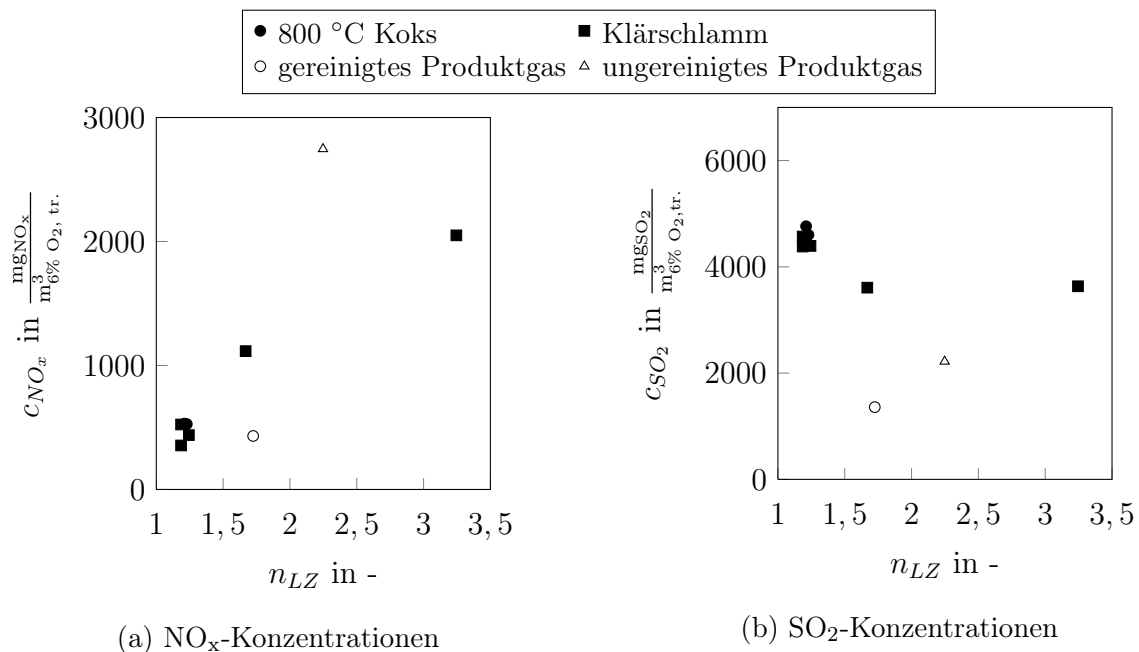


Abbildung 5.8: Begleitgaskonzentrationen<sup>17</sup> im Rauchgas bei der Verbrennung von Klärschlammkoks und Produktgas bei einer Temperatur  $\vartheta = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer Wirbelschicht

(siehe Kapitel 5.3.3) [23]. Dies erklärt auch die deutlich geringeren NO<sub>x</sub>-Konzentrationen bei der Verbrennung von gereinigtem Produktgas: Bei der Reinigung wird ein Großteil der stickstoffhaltigen Verbindungen in den Waschflaschen zurückgehalten, was als Folge zu geringen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Rauchgas führt.

Dasselbe Verhalten trifft auf die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Produktgas zu. Im ungereinigten Produktgas befinden sich hohe Schwefelkonzentrationen in Form von H<sub>2</sub>S und schwefelhaltigen Teeren (siehe Tabelle 5.1), was zu erhöhten SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas des Verbrennungsreaktors führt. Durch die Gasreinigung sinkt die Schwefelkonzentration im Produktgas, wodurch auch die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rauchgas des Verbrennungsreaktors sinken.

## 5.9 Einfluss der Asche auf den Vergasungsprozess

Bei der Verwendung von Klärschlamm als Brennstoff kann der sehr hohe Aschegehalt von nahezu 50 Ma.-%<sub>wf</sub> (siehe Tabelle 3.1) den Prozess maßgeblich beeinflussen. Dieser Einfluss soll in diesem Kapitel im Detail untersucht werden. Dies beinhaltet Un-

tersuchungen zum Ascheschmelz- und Agglomerationsverhalten der Klärschlammasche sowie zu möglichen Nebenreaktionen der Asche. Zusätzlich soll für alle untersuchten Brennstoffe der Schwermetallgehalt der Asche im Hinblick auf dessen Einsetzbarkeit als Ersatzdünger diskutiert werden.

### 5.9.1 Ascheschmelzverhalten und Agglomeration

Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, bildeten sich bei Verbrennungsversuchen mit dem verwendeten Klärschlamm und den verwendeten Güllen keine Bettagglomerationen. Jedoch bildeten sich bei Klärschlamm Sinterklumpen, welche die Hydrodynamik von Wirbelschichtprozessen beeinflussen [207].

Zu Beginn der Arbeit wurde der Rohklärschlamm ohne weitere Aufbereitung als Brennstoff für die DFB Wirbelschichtvergasung verwendet. Dabei bildeten sich Sinterklumpen mit einem Durchmesser von  $> 5$  mm, welche sich im oberen Loop-Seal des Verbrennungsreaktors sammelten und dadurch die Zirkulation des Bettmaterials zwischen den Reaktoren hemmten. Dies führte schon nach wenigen Minuten zum Prozessausfall. Bei genauer Betrachtung der Sinterklumpen konnte festgestellt werden, dass es sich dabei nicht um Bettagglomerationen handelte. Typische Bettagglomerationen bestehen aus einer porösen Struktur, in der die geschmolzene bzw. erweichte Brennstoffasche die Bettmaterialpartikel in immer größer werdende Agglomerate "verklebt".

In Abbildung 5.9 sind Schliffaufnahmen von einer Bettagglomeration<sup>18</sup> und von den bei der Verbrennung von Klärschlamm entstehenden Sinterklumpen dargestellt.

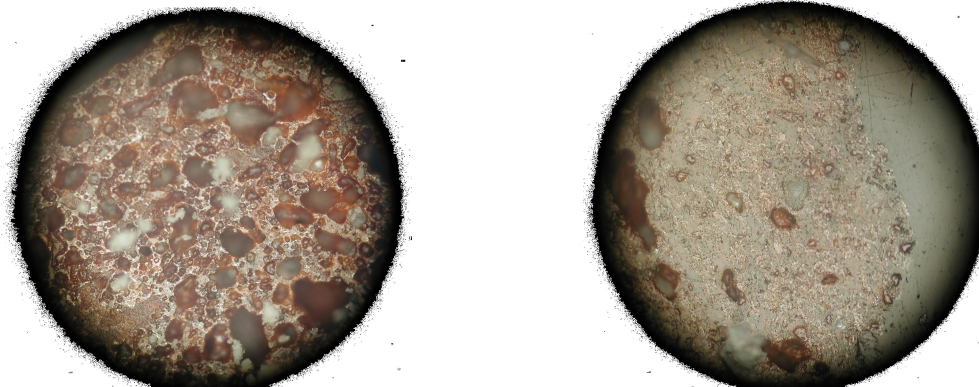
- In der Schliffaufnahme einer Bettagglomeration (Abbildung 5.9a) ist deutlich zu erkennen, wie erweichte Aschekomponenten (hell dargestellt) das Bettmaterial und feste Aschebestandteile umhüllen und verkleben.
- In Abbildung 5.9b ist die Schliffaufnahme eines Sinterklumpens dargestellt. Dabei zeigt sich, dass in der Asche (linker Teil des Bildes) nur sehr kleine Einschlüsse vorhanden sind. Beim helleren Bereich auf der rechten Seite handelt es sich um das Harz in welches die Probe eingebettet ist.

Da in den Sinterklumpen nur geringe Einschlüsse von Bettmaterial gefunden wurden, entspricht auch die Zusammensetzung der Sinterklumpen nahezu der Brennstoffasche

---

<sup>18</sup>Diese Bettagglomeration stammt aus der Verbrennung von Gärresten bei einer Temperatur von 930 °C [212].





(a) Mikroskopaufnahme einer Bettagglomeration

(b) Mikroskopaufnahme eines Sinterklumpens

Abbildung 5.9: Aufnahmen eines Schliffbildes mit einem Lichtmikroskop bei 20-facher Vergrößerung

(siehe Tabelle D.2). Es wird davon ausgegangen, dass bei der Verbrennung eines Brennstoffpartikels die Ascheerweichungstemperatur lokal überschritten wird und die Asche eines Brennstoffpartikels in einen Sinterklumpen versintert. Dieser Vorgang wurde auch von anderen Autoren beobachtet in Studien über das Verbrennungsverhalten von asche-reichen Brennstoffen publiziert [47, 59, 172, 218]. Aufgrund des hohen Ascheanteils, insbesondere bei Klärschlamm, können diese Sinterklumpen einen Durchmesser von mehreren Millimeter erreichen.

Daher wurde untersucht, ob die Aufbereitung des Brennstoffes einen Einfluss auf die Korngrößenverteilung der Sinterklumpen hat. Dafür wurden mehrere Klärschlamm-chargen mit verschiedenen Korngrößenbereichen vorbereitet<sup>19</sup>:

- Korngrößenbereich: 0,16 - 1 mm
- Korngrößenbereich: 1 - 2 mm
- Korngrößenbereich: 2 - 3,15 mm
- Korngrößenbereich: 3,15 - 4 mm
- Korngrößenbereich: 4 - 10 mm

Diese Brennstoffchargen wurden in einer Versuchsreihe jeweils einzeln in der 5 kW<sub>th</sub>-Semi-Batch-Vergasungsanlage (siehe Kapitel 3.1.3) verbrannt. In jedem Versuch wurde die gleiche Menge an Bettmaterial und Brennstoff verwendet. Nach den

<sup>19</sup>Der Rohklärschlamm wurde in einer Hammermühle mit verschiedenen Sichtern gemahlen und anschließend mittels Sieben in verschiedene Korngrößenbereiche fraktioniert.

Verbrennungsversuchen wurde die Korngrößenverteilung des Bettmaterials mittels einer Siebanalyse untersucht.

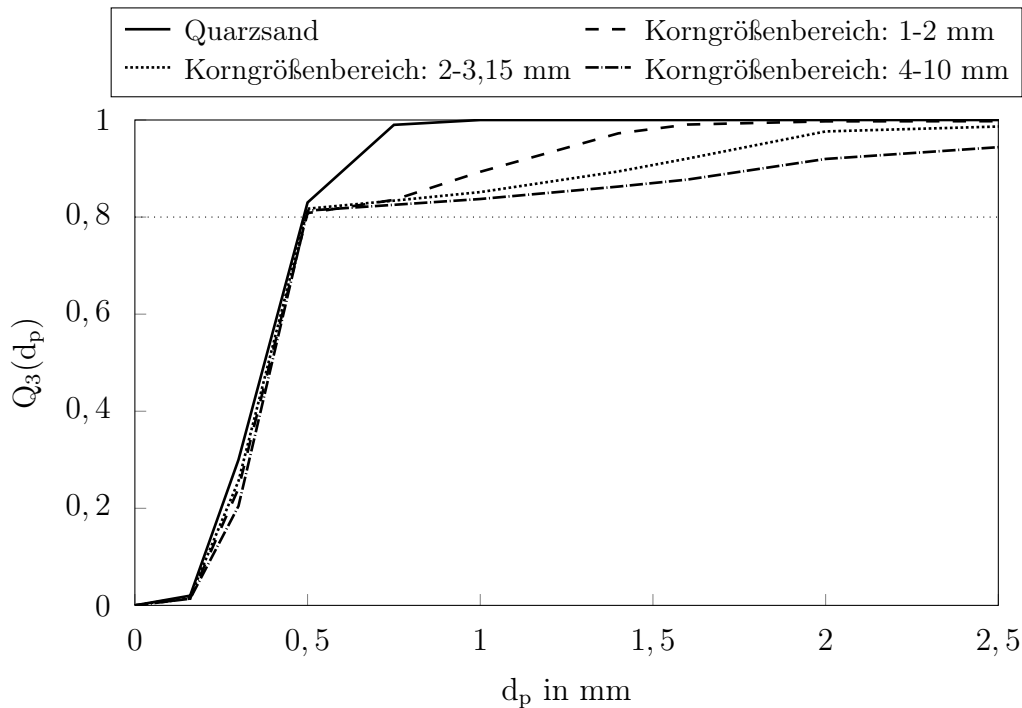


Abbildung 5.10: Summendurchgangskurve  $Q_3$  des Bettmaterials bei der Verbrennung von Klärschlamm mit verschiedenen Korngrößenbereichen (Verbrennungstemperatur  $\vartheta = 900$  °C,  $n_{LZ}=1,2$ )

Diagramm 5.10 zeigt die Summendurchgangskurve  $Q_3$  des Bettmaterials für die verschiedenen Brennstoffkorngrößenbereiche. Diese Kurven lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: die unteren 80 Ma.-% der Summendurchgangskurven waren für alle Versuche nahezu identisch. Dieser Teil entspricht dem zugegebenen Bettmaterial. In den Siebfraktionen dieses Bereiches waren auch nur geringe Ascheanteile enthalten. In den oberen 20 Ma.-% der Summendurchgangskurven zeigten sich hingegen große Unterschiede zwischen den einzelnen Brennstoffkorngrößenbereichen: Je größer die Korngröße des Brennstoffes, desto größer die Korngröße der verbleibenden Asche. Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von Cammarota and Solimene [47, 218]: Eine zunehmende Korngröße des Brennstoffes führt zu einer zunehmenden Korngröße der Sinterklumpen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass bei einer maximalen Brennstoffkorngröße von 2 mm die entstehenden Sinterklumpen nur leicht größer als das verwendete Bettmaterial sind.

Versuchsreihen an der 20 kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage zeigten, dass bei dieser maximalen

Brennstoffkorngröße die Hydrodynamik des Prozesses durch die entstehenden Sinterklumpen nicht signifikant beeinflusst wird. Daher wurde der Brennstoff für alle experimentellen Untersuchungen mittels einer Hammermühle und eines geeigneten Sichters mit einer Maschenweite von 2 mm auf eine maximale Größe von 2 mm gemahlen. Die Korngrößenverteilung dieser Aufmahlung ist in Abbildung 3.4b dargestellt. Der Großteil der Asche befindet sich dabei in einem Korngrößenbereich von 1 - 2 mm und wird daher nicht vollständig als Flugstaub ausgetragen, sondern Teile verbleiben im Bettinventar, wo sie sich anreichern können.

### 5.9.2 Einfluss von Mineralien auf die Wasserdampfvergasung

Die sich anreichernde Asche zirkuliert zusammen mit dem Bettmaterial zwischen den beiden Reaktoren. Die Aschemineralien können dabei an verschiedenen Nebenreaktionen teilnehmen. Insbesondere der hohe Eisenanteil kann zu erheblichen Prozessveränderungen führen: Der Eisenanteil der Asche wird im Verbrennungsreaktor oxidiert und anschließend im Vergasungsreaktor (teilweise) reduziert. Der dadurch in den Vergasungsreaktor eingebrachte Sauerstoff oxidiert wiederum einen Teil des Produktgases und verändert somit dessen Zusammensetzung und Heizwert. Dadurch verschiebt sich auch die Energiebilanz des Vergasungsprozesses (siehe Kapitel 7.4.2). Dieser Einfluss der Bettasche wurde in früheren Untersuchungen zur Wasserdampfvergasung von Klärschlamm nicht berücksichtigt. Analogien zu diesen Reaktionen finden sich in Untersuchungen zum Chemical-Looping-Combustion Verfahren.

Im Chemical-Looping-Combustion Verfahren werden Oxidations- und Reduktionsreaktionen gezielt genutzt, um mittels eines festen Sauerstoffträgers (im Chemical-Looping-Combustion Verfahren meistens als "oxygen carrier" bezeichnet) einen Brennstoff in einem reduzierenden Reaktor (im Chemical-Looping-Combustion Verfahren meistens als "fuel reactor" bezeichnet) umzusetzen [198]. Der reduzierte Sauerstoffträger wird in einem oxidierenden Reaktor (im Chemical-Looping-Combustion Verfahren meistens als "air reactor" bezeichnet) wieder oxidiert und dadurch regeneriert [155]. Ziel des Chemical-Looping-Combustion Verfahrens ist die Umsetzung des gesamten Brennstoffes in einen Abgasstrom, welcher möglichst nur aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Nach einer Kondensation zur Feuchtigkeitsabscheidung kann das  $\text{CO}_2$  sehr effizient aufbereitet werden. Das Chemical-Looping-Combustion Verfahren wird dadurch in der Regel als CCS/CCU Verfahren eingeordnet. Aktuelle Forschungsvorhaben zielen darauf ab, einen möglichst kostengünstigen und effizienten Sauerstoffträger zu entwickeln.

Ein vereinfachtes Grundprinzip dieses Chemical-Looping-Combustion Verfahrens ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die beiden Reaktionsgleichungen (5.6) und (5.7) stellen eine allgemeine Form der Brennstoffumsetzung dar [136].

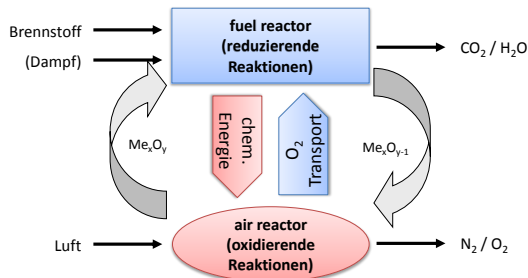


Abbildung 5.11: Prinzip des Chemical-Looping-Combustion Verfahrens (frei nach [198])

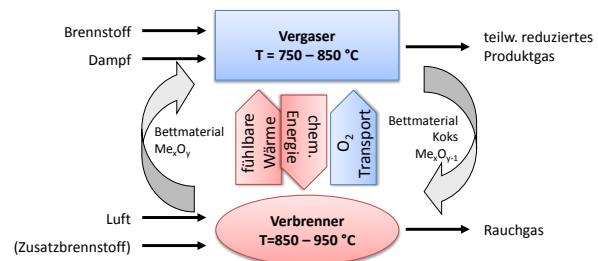
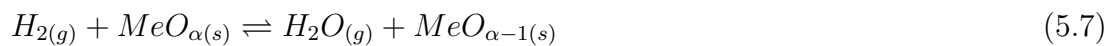
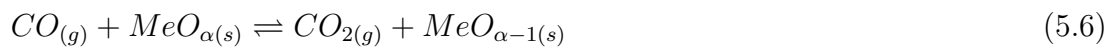


Abbildung 5.12: Prinzip der Wasserdampfvergasung mit Berücksichtigung der Asche-reaktionen



In der Vergangenheit wurde bereits in zahlreichen Studien die Sauerstofftransportkapazität verschiedener natürlicher und künstlicher Materialien untersucht. Die am häufigsten verwendeten Sauerstoffträger basieren auf Ni-, Cu-, Fe-, Mn-, Co- und Ca-Verbindungen [8, 55, 219]. Bei der Wasserdampfvergasung kann die sich im Prozess anreichernde Asche ebenfalls zu solch einem Sauerstofftransport zwischen den Reaktoren führen. Ein vereinfachtes Prinzipbild des Wasserdampfvergasungsverfahrens unter Berücksichtigung dieses Sauerstofftransportes ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Von den in der Asche vorliegenden Elementen (siehe Tabelle D.2) ist Eisen als einziger Sauerstoffträger in nennenswertem Umfang vorhanden. Daher wird im Folgenden ein vereinfachtes Reaktionssystem betrachtet, in dem ausschließlich Eisen als Sauerstoffträger wirkt. Dabei wird davon ausgegangen, dass Eisen in Reinform vorliegt und nicht in verschiedenen Mineralphasen gebunden ist. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass

Tabelle 5.2: Reduzierende und oxidierende Reaktionen und deren Reaktionsenthalpien<sup>3</sup>

reduzierende Reaktionen	
$Fe_2O_3 + \frac{1}{3}CO \rightarrow \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{3}CO_2$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = +2,8 \frac{kJ}{mol}$
$Fe_2O_3 + \frac{1}{3}H_2 \rightarrow \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{3}H_2O$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = +16 \frac{kJ}{mol}$
$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = 31,2 \frac{kJ}{mol}$
$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2FeO + H_2O$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = 72,4 \frac{kJ}{mol}$
$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -6,7 \frac{kJ}{mol}$
$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = 116,7 \frac{kJ}{mol}$
oxidierende Reaktionen	
$\frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -96,6 \frac{kJ}{mol}$
$2FeO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -314,2 \frac{kJ}{mol}$
$2Fe + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	$\Delta H_{25^\circ C}^o = -842,2 \frac{kJ}{mol}$

nur die Gaskomponenten CO und H<sub>2</sub> an den Reduktionsreaktionen teilnehmen<sup>20</sup>.

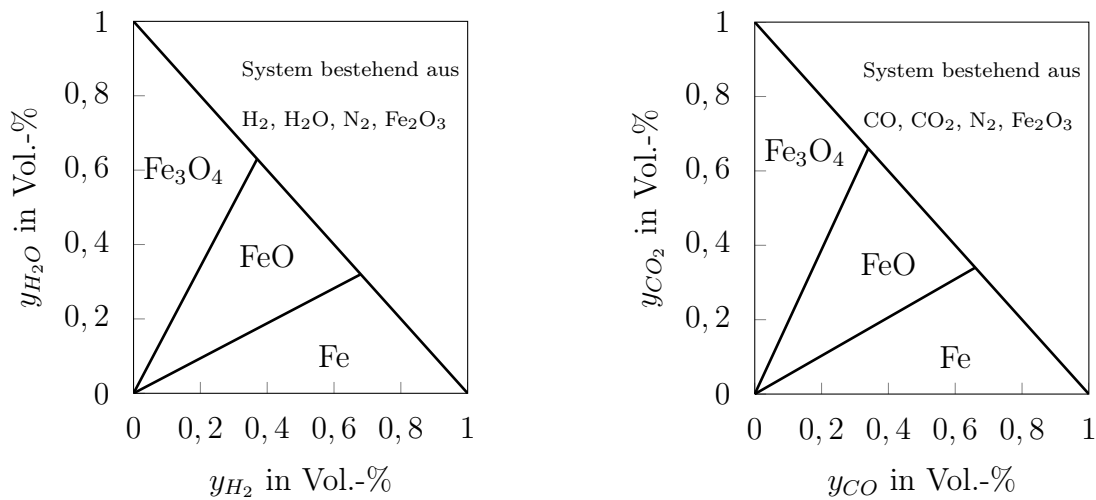
Thermodynamische Simulationen mit FactSage<sup>®</sup> [111] haben gezeigt, dass in oxidierenden Atmosphären, immer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als stabile Phase entsteht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich im Verbrennungsreaktor in diesem vereinfachten System immer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet.

In diesem vereinfachten System können die in Tabelle 5.2 zusammengefassten Reaktionen ablaufen.

Aus diesen Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, dass die Oxidationsreaktionen im Verbrennungsreaktor stark exotherm sind. Das bedeutet: Im oxidierenden Reaktor wird Wärme frei. Übertragen auf den Wasserdampfvergasungsprozess bedeutet dies, dass neben dem Sauerstofftransport vom Verbrennungs- in den Vergasungsreaktor auch ein Transport von Reaktionsenthalpie vom Vergasungs- in den Verbrennungsreaktor stattfindet (siehe Abbildung 5.12).

Kenntnisse über den Reaktionsumsatz unter den vorliegenden Bedingungen sind notwendig, um den Einfluss des Sauerstofftransportes durch die Brennstoffasche auf den Prozess abschätzen zu können. Dazu wurden zur Quantifizierung dieses Effektes experimentelle Untersuchungen an der 5 kW<sub>th</sub>. Batch Wirbelschichtanlage (siehe Abbil-

<sup>20</sup>Nach einer Studie von Abad et al. ist die Reaktionskinetik von anderen Gaskomponenten wie z. B. CH<sub>4</sub> wesentlich langsamer, sodass der Umsatz von diesen Gasen in einer ersten Betrachtung zu vernachlässigen ist [1].



(a) Thermodynamisches Gleichgewicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$

(b) Thermodynamisches Gleichgewicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$

Abbildung 5.13: Thermodynamisches Gleichgewicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei verschiedenen Gasatmosphären ( $\vartheta = 800 \text{ °C}$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ )

dung 3.2) durchgeführt: Es wurde Brennstoffasche unter verschiedenen Bedingungen in einen Wirbelschichtprozess eingebracht und die dabei umgesetzte Gasmenge gemessen.

### Thermodynamische Untersuchungen zum Sauerstofftransport

Im Vorfeld zu den experimentellen Untersuchungen zum Sauerstofftransport zwischen den beiden Reaktoren wurde das thermodynamische Gleichgewicht des vereinfachten Reaktionsregimes bei verschiedenen Temperaturen und Gasatmosphären berechnet. Die Berechnungen wurden mit der thermodynamischen Simulationssoftware FactSage<sup>®</sup> durchgeführt [111]. Exemplarisch sind die Ergebnisse von zwei Reaktionssystemen in der Abbildung 5.13 dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass ein zunehmender  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{CO}_2$ -Partialdruck einen hemmenden Effekt auf die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  bzw.  $\text{Fe}$  hat. Untersuchungen von Abad et al. zeigen ähnliche Ergebnisse [3]. So reagiert z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei atmosphärischem Druck ( $p = 1 \text{ bar}$ ), einer Temperatur von  $800 \text{ °C}$  und einer Gasatmosphäre bestehend aus 50 Vol.-% Wasserstoff und 50 Vol.-% Stickstoff zu elementarem Eisen. Wenn jedoch der inerte Stickstoff durch das Oxidationsmittel Wasserdampf ersetzt wird, reduziert  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nur zu  $\text{FeO}$ . Bei solch einer Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  wird  $1 \text{ Mol}_\text{O}/\text{Mol}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

freigesetzt (siehe Tabelle 5.3). Bezogen auf das Molgewicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bedeutet dies eine Sauerstofffreisetzung von  $6,26 \text{ Mol}_\text{O}/\text{kg}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , oder, multipliziert mit dem Eisenanteil  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{KS,A}} = 13,8 \text{ Ma.-%}$  in der Asche (siehe Tabelle D.2), eine Sauerstofffreisetzung von  $0,86 \text{ Mol}_\text{O}/\text{kg}_{\text{Asche}}$ .

Tabelle 5.3: Freigesetzter Sauerstoff bei den verschiedenen Reduktionsschritten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

	Sauerstofffreisetzung				Reaktionsfortschritt
	$\frac{\text{Mol}_\text{O}}{\text{kg}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$	$\frac{\text{Mol}_\text{O}}{\text{kg}_{\text{Asche}}}$	$\frac{\text{g}_\text{O}}{\text{kg}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$	$\frac{\text{g}_\text{O}}{\text{kg}_{\text{Asche}}}$	X
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	2,09	0,29	33,40	4,61	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$	6,26	0,86	100,19	13,83	1
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$	18,79	2,59	300,57	41,48	3

Zur Bewertung solcher Reduktionsreaktionen haben sich einige dimensionslose Bewertungsgrößen etabliert. Eine häufig verwendete Größe ist der Reduktionsfortschritt X (Gleichung (5.8)) [3]. Dieser Wert beschreibt das Verhältnis aus der Massendifferenz zwischen dem Sauerstoffträger in der vorliegenden (M) und vollständig reduzierten ( $M_{\text{red}}$ ) Form, zu der Massendifferenz zwischen der vollständig oxidierten ( $M_{\text{ox}}$ ) und der vollständig reduzierten Form ( $M_{\text{red}}$ ). Die Konversion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu FeO wird für die folgende Arbeit als vollständige Konversion ( $X = 1$ ) definiert. In Tabelle 5.3 sind die freigesetzten Sauerstoffstoffmengen und -massen für die verschiedenen Reduktionsschritte zusammengefasst.

$$X = 1 - X_r = \frac{M - M_{\text{red}}}{M_{\text{ox}} - M_{\text{red}}} \quad (5.8)$$

Die thermodynamischen Berechnungen zeigten, dass Eisen als Sauerstoffträger eine Sauerstoffmasse von  $100,1 \text{ g}_\text{O}/\text{kg}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  freisetzen kann. Bezogen auf den Eisengehalt von  $13,8 \text{ Ma.-%}$  in der Asche (Tabelle D.2) entspricht dies einer freigesetzten Sauerstoffmasse von  $13,8 \text{ g}_\text{O}/\text{kg}_{\text{Asche}}$ . Im Vergleich zu anderen Sauerstoffträgern, die für das Chemical-Looping-Combustion Verfahren untersucht wurden, ist dies ein niedriger Wert (siehe Tabelle G.1).

Der Einfluss dieses Sauerstofftransportes auf den Gesamtprozess wird in Kapitel 7.4.2 beschrieben.

## Methodik der experimentellen Untersuchungen

Um den Sauerstofftransport experimentell zu quantifizieren, wurde das Reduktionsverhalten von Klärschlammasche in der 5 kW<sub>th.</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage (siehe Kapitel 3.1.2) untersucht. Dazu wurde Asche nach folgender Methode erzeugt:

Klärschlamm wurde in der 20-kW<sub>th.</sub>-Wirbelschichtanlage in Verbrennungskonfiguration (Abbildung 3.1) verbrannt ( $\vartheta = 900$  °C,  $n_{LZ} = 1,5$ , Bettmaterial: Quarzsand). Zusätzlich zum Brennstoff wurde Bettmaterial im Verhältnis von 3 kg<sub>Br,waf</sub>/kg<sub>Bett</sub> dem Reaktor zugeführt. Über den Überlauf wurde Material aus dem Wirbelbett abgeführt und mittels eines Siebes (Maschenweite: 750  $\mu\text{m}$ ) wurde die Klärschlammasche vom Bettmaterial getrennt.

Um den Sauerstofftransport experimentell zu untersuchen, wurde in der 5 kW<sub>th.</sub>-Batch-Wirbelschichtanlage ein Wirbelbett aus 1 kg inertem Quarzsand mit einer Mischung aus N<sub>2</sub>, Dampf und oxidierbarem Gas (H<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub>) fluidisiert, um das Produktgas eines Vergasungsprozesses zu simulieren. Sobald stabile Bedingungen in Bezug auf Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung erreicht wurden, wurde eine definierte Aschenmenge  $M_{Asche}$  über die Schleuse in das Wirbelbett eingebracht. Stattfindende Reduktionsreaktionen konnten an Veränderungen der Gaszusammensetzung am Reaktorausgang detektiert werden: Die Konzentration an oxidierbaren Gasen (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) nahm ab, die Konzentration an Oxidationsprodukten (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) nahm entsprechend zu. Nachdem die Reaktionen, welche mit der eingebrachten Asche ablaufen, vollständig abgeschlossen waren, erreichten die Gaskonzentrationen wieder den Ausgangszustand. Aus dem Verlauf der Gaskonzentrationen vom Beginn der Aschezugabe ( $t = 0$ ) bis zum Erreichen der Ausgangsgaskonzentration ( $t = T$ ), kann die umgesetzte Gasmenge sowie die Reaktionsrate berechnet werden. Die Reaktionsrate  $r_i$  ist definiert als die Differenz zwischen zu- und abgeführter Stoffmenge einer Gaskomponente, bezogen auf die Menge der zugeführten Asche (Gleichung (5.9)). Eine Integration der Reaktionsrate  $r_i$  über die Zeit ergibt den Reaktionsumsatz  $U_i$  (Gleichung (5.10)). Bezogen auf den Eisengehalt der Asche (siehe Tabelle D.2) lässt sich daraus der Reaktionsfortschritt  $X_i$  berechnen.

In einer Versuchsreihe wurde der Einfluss der Temperatur und der Gaszusammensetzung auf die Reaktionsrate  $r_i$  und den Reaktionsumsatz  $U_i$  (bzw. Reaktionsfortschritt  $X_i$ ) untersucht.



$$r_i(t) = \frac{\dot{N}_i|_{t=0:T} - \dot{N}_i(t)}{m_{Asche}} \quad \text{in} \quad \frac{\text{mol}_O}{\text{kg}_{Asche} \cdot \text{s}} \quad (5.9)$$

$$U_i = \sum_{t=0}^{t=T} (r_i(t) \cdot \Delta t) \quad \text{in} \quad \frac{\text{mol}_O}{\text{kg}_{Asche}} \quad (5.10)$$

$$X_i = \frac{U_i}{0,86} \quad \text{in} \quad - \quad (5.11)$$

### Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Exemplarisch zeigt Abbildung 5.14 den Verlauf eines Experimentes. In diesem Experiment wurde 1 kg Bettmaterial mit einer Gasmischung, bestehend aus 30 Vol.-% Wasserstoff und 70 Vol.-% Stickstoff, bei einer Temperatur von 800 °C fluidisiert.

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  s wurden 200 g Asche zugegeben. Durch die Zuführung des kalten Materials und den endothermen Reduktionsreaktionen (siehe Tabelle 5.2) nahm die Betttemperatur kurzzeitig um ca. 70 K ab, wurde aber durch die elektrische Beheizung nach wenigen Minuten wieder auf den Ausgangswert stabilisiert. Zeitgleich sank durch die Reaktion von Wasserstoff mit der Brennstoffasche die  $\text{H}_2$ -Konzentration deutlich ab. Nach 1000 s und Vollendung der Reduktionsreaktionen ( $t = T$ ) wurde die Ausgangswasserstoffkonzentration wieder erreicht. Abbildung 5.14b zeigt die Reaktionsrate  $r_i$  und den Reaktionsumsatz  $U_i$  über die Versuchsdauer. Zu Beginn ist die Reaktionsrate sehr hoch, flacht aber schnell ab. Nach ca. 1000 s erreicht die Reaktionsrate Werte nahe 0. Entsprechend nimmt der Reaktionsumsatz zu Beginn schnell zu und flacht dann ab. In diesem Experiment wurde ein Reaktionsumsatz  $U_i = 1,5 \text{ mol}_O/\text{kg}_{Asche}$ , bzw. ein Reaktionsfortschritt von  $X = 1,7$  erreicht.

Dieser Versuch wurde bei verschiedenen  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen wiederholt. Abbildung 5.15a zeigt den Reaktionsfortschritt bei einer Temperatur von 800 °C und verschiedenen  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen. Dabei zeigte sich deutlich der Einfluss des Wasserdampfgehaltes: Bei steigendem Wasserdampfgehalt nimmt der Reaktionsumsatz  $U_i$  (bzw. der Reaktionsfortschritt  $X_i$ ) ab. Zur besseren Einordnung dieser Werte wurden die Versuchspunkte in Abbildung 5.15b in das thermodynamische Gleichgewichtsdiagramm von Eisen eingetragen. Das Gleichgewichtsdiagramm zeigt, dass bei diesem vereinfachten Reaktionsmodell nur bei sehr niedrigem  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von  $< 0,5$  ein

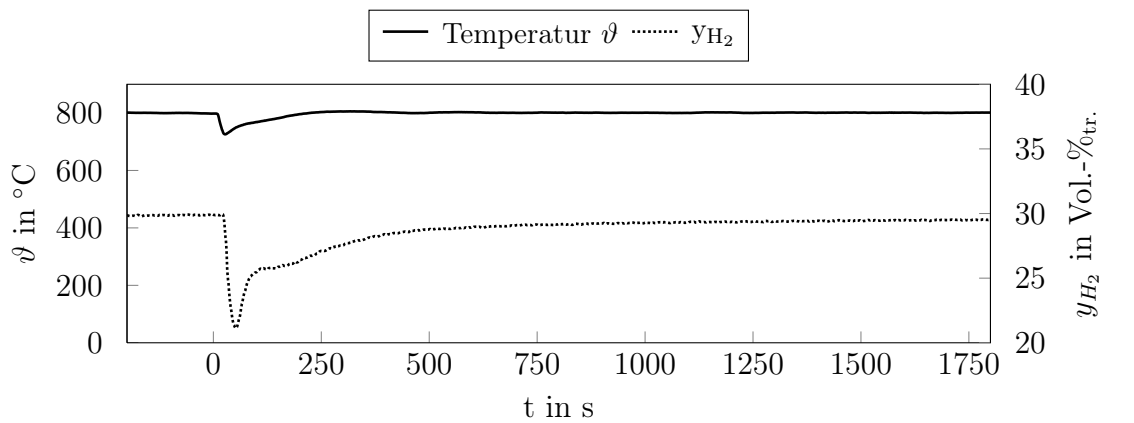
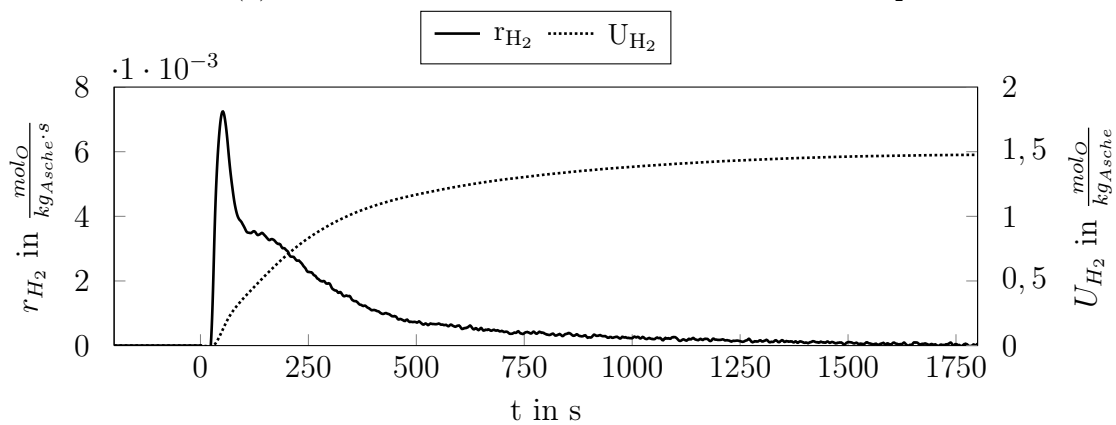
(a) Temperatur-  $\vartheta$  und Gaskonzentrationsverlauf  $y_{H_2}$ (b) Reaktionsrate  $r_{H_2}$  und Reaktionsumsatz  $U_{H_2}$ 

Abbildung 5.14: Reaktionsverlauf in einer reduzierenden Atmosphäre  
 ( $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{H_2} = 30 \text{ Vol.-%}$ ,  $y_{N_2} = 70 \text{ Vol.-%}$ )

Reaktionsfortschritt von  $> 1$  erreicht werden kann. Auch hat, laut diesem thermodynamischem Gleichgewicht, der Reaktionsfortschritt für einen  $H_2/H_2O$ -Bereich von 0,5 - 2 den konstanten Wert  $X = 1$ . Jedoch zeigen die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 5.15a selbst bei einem  $H_2/H_2O$ -Verhältnis von 0,95 einen Reaktionsfortschritt von  $> 1,2$ , also einen Umsatz oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes.

Daraus folgt, dass die Vereinfachung der ablaufenden Reaktionen auf Eisenoxidverbindungen nicht ausreichend ist, um den Prozess vollständig zu beschreiben. Es wird angenommen, dass das Eisen in der Asche nicht nur als Oxidverbindung vorliegt, sondern in verschiedenen Mineralstrukturen und -verbindungen eingebunden ist, wodurch zahlreiche heterogene Reaktionen zwischen den Mineralien und den Gasen stattfinden können. Auch können andere in der Asche vorkommende Elemente wie z. B. Ca oder

Mg an den Redox-Reaktionen teilnehmen [127, 219].

In Abbildung 5.16 ist der Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsumsatz dargestellt. Dabei zeigt sich ein zunehmender Reaktionsumsatz bei steigender Temperatur. Dieser Trend stimmt mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen, sowie mit experimentellen Untersuchungen anderer Autoren überein [153]: Mit steigender Temperatur wird das Gleichgewicht, unter sonst gleichen Bedingungen, hin zu höheren Reaktionsfortschritten verschoben. Zusätzlich nimmt durch die höhere Temperatur die Kinetik der Reaktionen zu, wodurch ebenfalls höhere Reaktionsfortschritte erreicht werden können.

Abbildung 5.17 zeigt den Einfluss von verschiedenen Gasen<sup>21</sup> und Gasmischungen bei einer konstanten Temperatur von 800 °C. Diese Versuchsreihen zeigten, dass für verschiedene Gasmischungen bestehend aus H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (sowie N<sub>2</sub>) derselbe Trend zutrifft: Mit steigender H<sub>2</sub>O-Konzentration im Gas sinkt die Konversion ab. Auch zeigte sich, dass in Gasmischungen überwiegend H<sub>2</sub> (66 % - 75 %), in einem deutlich geringeren Umfang CO (20 % - 30 %) und nur zu einem sehr geringen Anteil CH<sub>4</sub> (< 5 %) von der Asche oxidiert wird. Diese unterschiedliche Reaktivität der Gase wird auch von Abad et al. bestätigt [1].

Des Weiteren zeigten die Experimente, dass die Asche einen katalytischen Effekt auf die Wasser-Gas Shiftreaktion besitzt. Auch dies wird von Literaturquellen bestätigt [135, 253].

---

<sup>21</sup>Für die Experimente mit einer Mischung aus CO und H<sub>2</sub>O muss hinzugefügt werden, dass das Eingangsgasgemisch aus CO, H<sub>2</sub>O (sowie N<sub>2</sub>) besteht, jedoch aufgrund der Wasser-Gas Shiftreaktion (Gleichung (2.10)) ein H<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Anteil im Wirbelbett vorhanden ist.

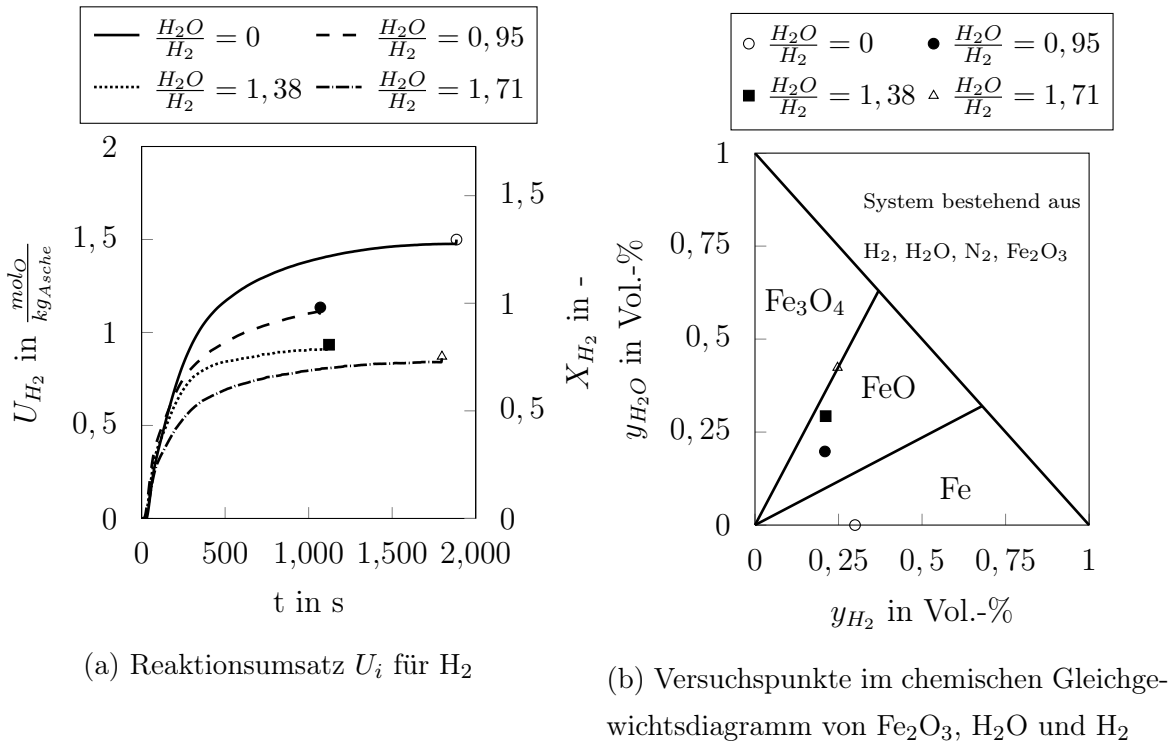


Abbildung 5.15: Reaktionsverlauf bei verschiedenen  $\frac{H_2O}{H_2}$  Verhältnissen ( $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $y_{H_2} = 30 \text{ Vol.-%}$ )

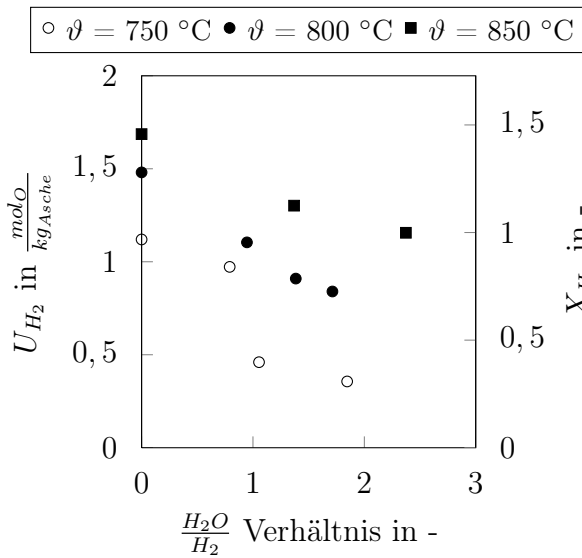


Abbildung 5.16: Verlauf Reaktionsumsatz  $U_i$  und -fortschritt  $X_i$  bei verschiedenen Temperaturen und  $\frac{H_2O}{H_2}$  Verhältnissen ( $y_{H_2} = 30 \text{ Vol.-%}$ )

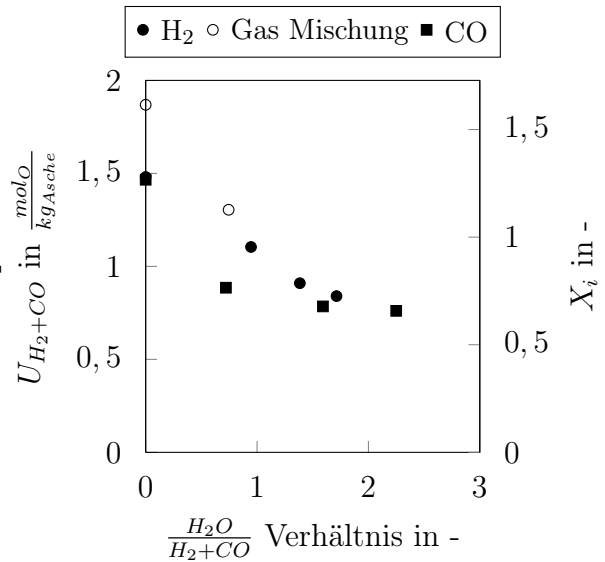


Abbildung 5.17: Verlauf Reaktionsumsatz  $U_i$  und -fortschritt  $X_i$  für verschiedene Gase und  $\frac{H_2O}{H_2}$  Verhältnisse ( $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{H_2+CO} = 30 \text{ Vol.-%}$ )

### Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Wasserdampfvergasungsprozess

Die Wasserdampfvergasung findet im Vergasungsreaktor bei Temperaturen von 750 - 850 °C sowie einer Atmosphäre, bestehend überwiegend aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  sowie  $H_2O$  statt. Ausgehend von den Ergebnissen des vorherigen Kapitels führt dies zu einer möglichen Sauerstofftransportkapazität von ca. 0,8 - 1 mol<sub>O</sub>/kg<sub>Asche</sub> (siehe Abbildungen 5.16 und 5.17). Dieser Sauerstofftransport kann je nach Zirkulationsrate und Ascheanteil im Bett einen signifikanten Teil des Produktgases oxidieren.

Allerdings müssen einige Einschränkungen bei der Übertragung dieser Ergebnisse von den Batch-Versuchen auf einen kontinuierlichen Wasserdampfvergasungsprozess beachtet werden: In den hier durchgeführten Batch-Versuchen wurde die Verweilzeit des Materials nicht beachtet. In allen Versuchen wurde eine ausreichend lange Reaktionszeit von bis zu 30 Minuten gewählt. Die typische Verweilzeit in einem kommerziellen Wasserdampfvergasungsprozess beträgt lediglich mehreren Minuten [182, 216] und ist somit deutlich geringer. Daher wird gegebenenfalls kein Vollumsatz erreicht und niedrigere Stoffmengen umgesetzt. Ein weiterer Aspekt ist die Alterung bzw. Degradation des Materials. TGA und Wirbelschichtexperimente haben gezeigt, dass sich die Reaktivität und damit die Sauerstofftransportkapazität eines Sauerstoffträgers bei einer zunehmenden Zahl an Oxidations- und Reduktionszyklen ändert [9, 158]. Für einige Materialien (z. B. Ilmenite) steigt die Sauerstofftransportkapazität durch Aktivierungseffekte mit zunehmender Zyklenzahl an [9, 159], wohingegen für andere Materialien (z. B. Ca-haltige Materialien) die Reaktivität durch Versinterungseffekte abnimmt [220]. Auch wurde der Sauerstofftransport in dieser Arbeit nur in Batch-Versuchen untersucht. Auch dadurch können sich bei der Übertragung in einen kontinuierlichen Betrieb Unterschiede ergeben.

Jedoch sind die hier durchgeführten Versuche für eine erste Abschätzung des Einflusses der Brennstoffasche auf den Vergasungsprozess ausreichend. Im Rahmen der Prozesssimulationen in Kapitel 7 wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Sauerstofftransportkapazität der Asche in ein Prozessmodell integriert. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Asche einen signifikanten Einfluss auf den Prozess besitzt (siehe Kapitel 7.4.2).

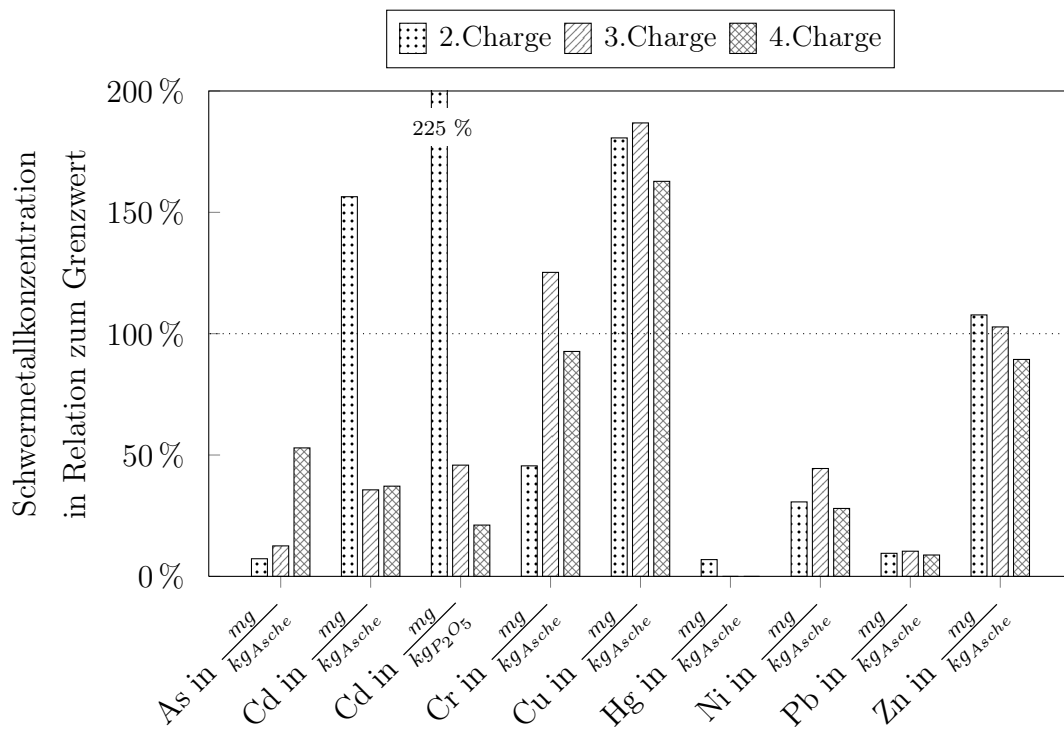
### 5.9.3 Schwermetallbeladung der Aschen

Insbesondere für Klärschlamm (siehe Kapitel A.2.2), aber auch für andere biogenen Brennstoffe ist die Verwertbarkeit der anfallenden Aschen ein wichtiger Aspekt für

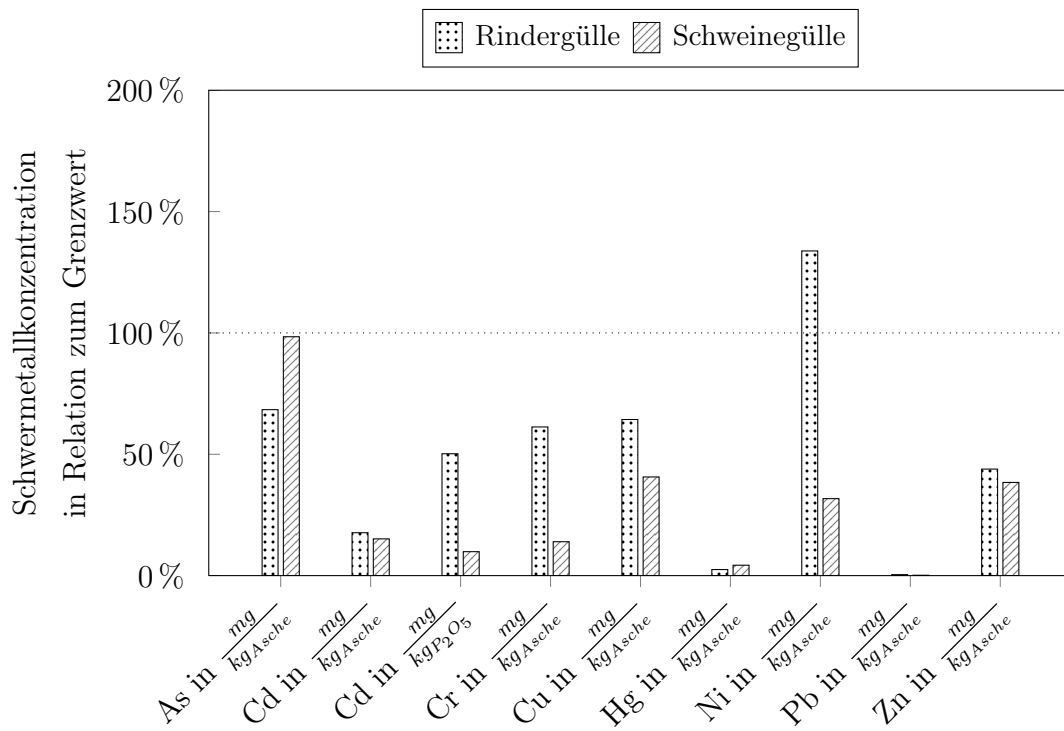
eine nachhaltige Biomassenutzung. Für die Nutzung der Asche als Ersatzdünger in der Landwirtschaft ist die Schwermetallbeladung einer der Haupthinderungsgründe. Um die Anreicherung von Schadstoffen in den Böden zu vermeiden, gibt es strenge Grenzwerte, welche die Eignung verschiedener Stoffe als Dünger definieren. Diese Schadstoffkonzentrationen sind in Richtlinien wie der Klärschlammverordnung oder der Düngemittelverordnung definiert [34, 35]. Von Langenohl wurden die zulässigen Werte zusammengefasst (siehe Tabelle G.2) [147]. Die Schwermetallkonzentrationen der verwendeten Brennstoffe sind in Tabelle D.3 dokumentiert.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Abbildung 5.18a die Schwermetallkonzentrationen der verschiedenen Klärschlammchargen, sowie in Abbildung 5.18b die der Rinder- und Schweinegülle im Verhältnis zu den zulässigen Grenzwerten nach Langenohl dargestellt. Das Diagramm 5.18a zeigt, dass die Schwermetallkonzentrationen der analysierten Brennstoffchargen stark schwanken. Die meisten analysierten Schwermetallkonzentrationen lagen unterhalb des Grenzwertes, jedoch wurde bei manchen Elementen (insb. Cu) der Grenzwert stark überschritten. Beim Vergleich mit Literaturangaben zeigt sich, dass die Schwermetallkonzentrationen des verwendeten Klärschlammes leicht oberhalb von Literaturangaben liegen (siehe Tabelle D.3). Für die verwendete Rinder- und Schweinegülle wurden Konzentrationen deutlich unterhalb des Grenzwertes analysiert. Lediglich der Nickelgrenzwert wurde bei der Rindergülle überschritten. Folglich ist die direkte Nutzung der Klärschlamm-Asche als Ersatzdünger oftmals nicht möglich, und somit ist eine Schwermetallentfrachtung notwendig.

In mehreren Studien wurde publiziert, dass sich die Schwermetallkonzentration bei Prozesstemperaturen von 800 - 900 °C durch Zugabe von Chlor, oder durch eine reduzierende Atmosphäre [152, 170, 171, 171, 239] senken lässt. Um solch eine Schwermetallentfrachtung zu untersuchen, wurde Klärschlamm unterschiedlichen Atmosphären ausgesetzt und die Änderung der Schwermetallkonzentration in der Asche gemessen. Dazu wurde Klärschlamm in einer oxidierenden ( $n_{LZ} = 1,5$ ,  $\vartheta^{Co} = 900$  °C, Bettmaterial: Quarzsand) und in einer leicht reduzierenden ( $n_{LZ} = 0,8$ ,  $\vartheta^{Co} = 900$  °C, Bettmaterial: Quarzsand) Atmosphäre verbrannt. Zusätzlich wurde Klärschlamm unter Zugabe von Chlor (in Form von Ammoniumchlorid) in einer oxidierenden ( $n_{LZ} = 1,5$ ,  $\vartheta^{Co} = 900$  °C, Bettmaterial: Quarzsand) und einer reduzierenden ( $n_{LZ} = 0,8$ ,  $\vartheta^{Co} = 900$  °C, Bettmaterial: Quarzsand) Atmosphäre verbrannt. Bei diesen Versuchen konnte keine deutliche Reduktion der Schwermetallkonzentration beobachtet werden. Lediglich die Cadmium- und die Quecksilberkonzentration konnten gesenkt werden. Dies wurde aufgrund der hohen Flüchtigkeit und des niedrigen Dampfdruckes dieser Elemente auch erwartet.



(a) Schwermetallkonzentration der verwendeten Klärschlammchargen



(b) Schwermetallkonzentration der verwendeten Güllen

Abbildung 5.18: Schwermetallkonzentration der Brennstoffe in Relation zum Grenzwert

Des Weiteren wurde das Verhalten der Schwermetallelemente in den beiden Reaktoren eines Wasserdampfvergasungsprozesses untersucht: Dazu wurde Klärschlamm zuerst in einer Batchvergasung vergast ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ °C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_C}$ , Bettmaterial: Quarzsand) und der entstehende Koks vom Bettmaterial getrennt. Der Koks wurde anschließend in einer oxidierenden ( $n_{LZ} = 1,5$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ °C}$ , Bettmaterial: Quarzsand) Atmosphäre verbrannt. Auch bei diesen Versuchen konnte keine deutliche Reduktion der Schwermetallkonzentration (abgesehen von der Cadmium- und der Quecksilberkonzentration) beobachtet werden. Eine zuverlässige Senkung aller Schwermetallkonzentrationen unterhalb der Grenzwerte ist daher im Vergasungsprozess vermutlich ohne weitere Verfahrensänderungen nicht möglich.

## 5.10 Zwischenfazit der experimentellen Untersuchungen

In diesem Kapitel wurden im Rahmen von experimentellen Untersuchungen verschiedene Aspekte der Einsetzbarkeit von Klärschlamm, sowie Rinder- und Schweinegülle als Brennstoff für die Wasserdampfvergasung untersucht.

### 5.10.1 Einfluss des Brennstoffes auf die Vergasung

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Klärschlamm und Gülle ein großes Potential als Brennstoff für die Zweibett-Wasserdampfvergasung bieten. Vergasungsexperimente haben gezeigt, dass die Produktgasausbeuten  $Y^{PG}$  der biogenen Brennstoffe nur leicht unterhalb der Produktgasausbeute von Holz liegen. Auch im Bereich der Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  gibt es nur kleinere Unterschiede zwischen den verschiedenen Brennstoffen. Eine Herausforderung ist der höhere Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalt der biogenen Brennstoffe, was zu deutlich erhöhten Begleitgaskonzentrationen wie z. B. Teer,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Cl}$  im Produktgas führt. Dabei wurden insbesondere sehr hohe Ammoniakkonzentrationen von bis zu 6 Vol.-%<sub>tr.</sub> gemessen. Allerdings konnten durch Zugabe von aktiven Bettmaterialien wie z. B. Kalkstein diese Begleitgaskonzentrationen signifikant gesenkt werden. Neben den höheren Begleitgaskonzentrationen im Produktgas verursacht der höhere Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalt der Brennstoffe auch höhere Konzentrationen an Begleitgasen ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ) im Rauchgas des Verbrennungsreaktors. Insbesondere verursacht die Rezirkulation von Produktgas und



des darin enthaltenen Ammoniaks sehr hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Rauchgasstrom des Verbrennungsreaktors.

### 5.10.2 Einfluss der Asche auf den Prozess

In diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass der hohe Aschegehalt der Brennstoffe den Prozess beeinflussen kann. Dies ist insbesondere bei Klärschlamm, bedingt durch dessen hohen Ascheanteil von nahezu 50 Ma.-%<sub>wf</sub>, der Fall: So führt der hohe Ascheanteil zur Bildung von Sinterklumpen, welche die Hydrodynamik beeinflussen. Jedoch kann die Größe dieser Sinterklumpen durch die Brennstoffaufbereitung beeinflusst werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass Sinterklumpen bis zu einer max. Brennstoffkorngröße von 2 mm die Hydrodynamik in den hier verwendeten Versuchsanlagen nicht signifikant beeinflussen. Aus der in dieser Arbeit verwendeten Brennstoffaufbereitung resultiert eine Asche mit einer maximalen Korngröße von 2 mm. Bei dieser Verteilung wird die Asche überwiegend nicht als Flugstaub ausgetragen und reichert sich im Prozess an.

Die sich anreichernde Asche kann zu unerwünschten Nebenreaktionen wie z. B. einem Sauerstofftransport zwischen den Reaktoren führen. Analog zum Chemical-Looping-Combustion Prozess transportiert die zirkulierende Asche Sauerstoff vom Verbrennungs- in den Vergasungsreaktor, wodurch ein Teil des Produktgases (insbesondere  $\text{H}_2$ ) oxidiert und somit der Heiz- und Brennwert des Produktgases gesenkt wird. Batch-Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Sauerstofftransport unter den vorliegenden Bedingungen einen Wert ca.  $1 \text{ mol}_\text{O}/\text{kg}_{\text{Asche}}$  erreichen kann.



# Kapitel 6

## Elementarbilanzen

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss von verschiedenen biogenen Brennstoffen auf den Wasserdampfvergasungsprozess experimentell untersucht. Für die Validierung dieser Experimente und die spätere Prozessmodellierung (Kapitel 7) sind Elementarbilanzen von Bedeutung. In bisherigen veröffentlichten Arbeiten zur Wasserdampfvergasung wurden Elementarbilanzen nur sehr spärlich publiziert. Lediglich in Arbeiten von Pfeifer und Siefert wurde darauf eingegangen [175, 217].

### 6.1 Methodik der Prozessbilanzierung

Als Grundlage für Elementarbilanzen sind möglichst genaue Kenntnisse über sämtliche zu- und abgeführten Stoffströme notwendig. Diese Stoffströme wurden bereits in Kapitel 2.6 beschrieben und definiert. Die Bestimmung der einzelnen Stoffströme erfolgte nach folgender Methodik:

- Anhand des dosierten Brennstoffstromes  $\dot{M}_{Br}^{Ga}$  und der Brennstoffzusammensetzung (siehe Tabelle 3.1) kann der Stoffstrom der zugeführten Brennstoffelemente  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{C, H, O, N, S, Cl\}$  berechnet werden.
- Der Stoffstrom des zugeführten Dampfes  $\dot{N}^{Ga}\{H_2O\}$  ergibt sich als Summe aus dem Stoffstrom der Brennstofffeuchte  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{H_2O\}$  und dem Stoffstrom des zugeführten Fluidisierungsdampfes  $\dot{N}_{VM}^{Ga}$ .
- Die spezifische Produktgasausbeute  $Y^{PG}$  wurde bereits in den Kapiteln 5.3 bis 5.7 präsentiert. Unter der Annahme, dass es sich beim Produktgas um ein ideales Gas handelt, kann mittels der idealen Gasgleichungen der Produktgasstrom  $\dot{N}^{PG}\{H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2 - C_4, NH_3, H_2S\}$  berechnet werden.

- Zur Bestimmung der im Teer gebundenen Stoffströme wurden die Rückstände einer gravimetrischen Teerprobe im IFK eigenen Brennstofflabor analysiert. Aus der spezifischen Teerausbeute (siehe Kapitel 5.3.3) und der Teerzusammensetzung (siehe Tabelle 5.1) kann der Stoffstrom der im Teer gebundenen Elemente  $\dot{N}_{grav.Teer}^{PG}\{C, H, O, N, S\}$  bestimmt werden.
- In einem Wasserdampfvergasungsprozess wird die Filter- und Zyklonasche des Vergasungsreaktors in der Regel in den Verbrennungsreaktor rezirkuliert (siehe Abbildung 4.1), um den Energiegehalt des organischen Anteils zu nutzen. Daher werden im Rahmen dieser Bilanzrechnung die in der Zyklon- und der Filterasche des Vergasungsreaktors enthaltenen Brennstoffhauptelemente  $\dot{M}_{ZF}^{Ga}$  dem Verbrennungsreaktor zugeschlagen.
- Die Menge des im Koks gebundenen Kohlenstoffes  $\dot{M}_K^{Ga}\{C\}$  wurde aus dem Abgasstrom des Verbrennungsreaktors  $\dot{N}^{RG}\{CO_2, CO\}$  berechnet. Dabei wird angenommen, dass der gesamte im Koks gebundene Kohlenstoff im Verbrennungsreaktor in  $CO_2$  bzw.  $CO$  umgesetzt wird und kein Koks in den Vergasungsreaktor zurückgeführt, bzw. in den Zyklon und Kerzenfilter des Verbrennungsreaktors ausgetragen wird. Feststoffproben haben gezeigt, dass diese Annahmen zutreffen. Aus diesem Kohlenstoffstrom und der Kokszusammensetzung  $\gamma_i^K$  (Tabelle D.5) kann der im Koks enthaltene Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Chlorstrom  $\dot{M}_K^{Ga}\{H, O, N, S, Cl\}$  berechnet werden.

Einige dieser Bilanzgrößen konnten nicht exakt quantifiziert werden und sind daher mit kleineren methodischen Fehlern und Unsicherheiten behaftet:

- **Teermassenstrom und Teerzusammensetzung**

Die leichten Teerkomponenten (insb. BTX-Fraktionen) verdampfen bei der gravimetrischen Analyse und sind daher nicht im Teerrückstand enthalten [234]. Daher wird ein Teil der Teere in dieser Bilanz nicht erfasst. Zur Korrektur ist eine Addition der gravimetrischen und GC-MS Teeranalyse aufgrund des Überschneidungsbereiches bei der Teeranalyse, siehe Kapitel B.2.1 und [110] nicht möglich. Da sich die Anteile der verdampften Stoffe bei unterschiedlichen Teerzusammensetzungen stark unterscheiden, lassen sich die beiden Analysen auch nicht anteilig addieren.

- **Sauerstofftransport**

In Kapitel 5.9.2 wurde der Sauerstofftransport des Bettmaterials detailliert untersucht. Der so in den Vergasungsreaktor eingebrachte Sauerstoff  $\dot{N}^{ZB+}\{O\}$  kann

in dieser Bilanzrechnung nicht erfasst werden, da er überwiegend in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CO}_2$  oxidiert. Da der überwiegende Anteil dieser beiden Gaskomponenten im Produktgas des Vergasungsreaktors aus den Vergasungsreaktionen stammt (siehe Tabelle 2.1), kann nicht unterschieden werden, welcher Anteil dieser beiden Gaskomponenten aus dem Brennstoff stammt und welcher Anteil aus Aschereduktionsreaktionen (siehe Tabelle 5.2). Daher wird der übertragene Sauerstoff in den Bilanzrechnungen vernachlässigt.

- **Koksstrom**

Eine direkte Bestimmung der Zusammensetzung des zirkulierenden Kokes ist nicht möglich, da der Koksanteil im zirkulierenden Bettmaterial mit ca. 3 Ma.-% sehr klein ist. Daher läge die Konzentration der einzelnen Elemente im zirkulierenden Bettmaterial weit unterhalb des Analysebereiches der verwendeten Elementaranalysatoren [148]. Die durch den Koks übertragenen Stoffströme  $\dot{N}_K^{GA}\{C, H, O, N, S, Cl\}$  mussten daher über eine andere Methodik hergeleitet werden. Detailliert beschrieben ist diese im folgenden Kapitel 6.2.

- **Zyklon- und Filterasche**

Eine kontinuierliche Erfassung der anfallenden Asche im Zyklon und Kerzenfilter des Vergasungs-  $\dot{M}_{ZF}^{Ga}$  und Verbrennungsreaktors  $\dot{M}_{ZF}^{Co}$  war mit den vorliegenden Versuchsanlagen nicht möglich. Daher wurde die Gesamtmasse der Zyklon- und Kerzenfilterasche am Ende jedes Versuchstages gewogen und auf den zugeführten Brennstoffstrom bezogen.

Ausgehend von diesen Stoffströmen wurden die Elementarbilanzen erstellt. Aufgrund von Messfehlern und methodischen Unsicherheiten ergeben sich kleinere Abweichungen. Als Qualitätskriterium wurde festgelegt, die maximale Abweichung auf  $\pm 15\%$  zu begrenzen. Abgesehen von der Wasserstoffbilanz (Begründung siehe Kapitel 6.3.3) konnte dies auch erreicht werden. Zur besseren Darstellung wurden die einzelnen Bilanzen in Abbildung 6.2 auf 100 % normiert. Die Ergebnistabellen aller Bilanzrechnungen sind im Anhangkapitel F dokumentiert.

## 6.2 Bestimmung der im Koks gebundenen Stoffströme

Während der im Koksstrom gebundene Kohlenstoff  $\dot{N}_K^{GA}\{C\}$  mittels einer Verbrennungsrechnung des Verbrennungsreaktors gut bestimmbar ist, ist die Bestimmung der

anderen Stoffströme  $\dot{N}_K^{GA}\{O, H, S, N, Cl\}$  wesentlich komplexer. So konnte z. B. die Feuchtigkeit des Rauchgases  $y_{H_2O}^{RG}$  des Verbrennungsreaktors nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden; folglich war die Bestimmung des Wasserstoffstroms  $\dot{M}_K^{GA}\{H\}$  des Koksens mittels einer Verbrennungsrechnung nicht möglich. Eine Sauerstoffbilanzierung des Verbrennungsreaktors zur Bestimmung des Sauerstoffanteils im Koks war ebenfalls nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.

Daher wurde zur Bestimmung der Elementarströme des Koksens auf eine andere Methode zurückgegriffen: Für die Emissionsuntersuchungen des Verbrennungsreaktors wurden bereits Koksproben mittels einer Semi-Batch Vergasung erzeugt (siehe Kapitel 5.8.1). Nach derselben Methodik wurden Koksproben der verschiedenen Brennstoffe bei verschiedenen Betriebsparametern erzeugt und analysiert.

Für die Rindergülle konnte aus technischen Gründen kein Koks erzeugt werden. Aufgrund der Brennstoffkonsistenz war bei diesem Brennstoff die Trennung von Bettmaterial und Koks nicht möglich. Für die Bilanz des Rindergülle wurde daher die Zusammensetzung der Schweinegülle verwendet. Da sich die Brennstoffe in der Ursprungszusammensetzung nicht signifikant unterscheiden, kann angenommen werden, dass auch die Koks zusammensetzung sehr ähnlich ist.

Die im Koks gebundenen Stoffströme  $\dot{N}_K^{GA}\{H, O, N, S, Cl\}$  lassen sich berechnen, indem der im Koksstrom gebundene Kohlenstoff  $\dot{N}_K^{GA}\{C\}$  mit der Zusammensetzung dieser Koksproben verrechnet wird. Bei dieser Methodik wird allerdings angenommen, dass die Zusammensetzung des Vergasungskoksens aus der DFB-Vergasung und der Semi-Batch-Vergasung identisch ist. Aufgrund der unterschiedlich langen Verweilzeiten (siehe Kapitel 5.7) können sich daraus kleinere methodische Fehler ergeben.

## 6.3 Bilanz der verschiedenen Elemente

### 6.3.1 Kohlenstoffbilanz

Dem Gesamtprozess kann Kohlenstoff in zwei Formen zugeführt werden: Als organischer Kohlenstoff im Brennstoff, sowie als anorganischer Kohlenstoff z. B. in Form von Karbonaten in der Asche. Für die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in einem Brennstoff (Elementaranalyse) wird eine Brennstoffprobe bei Temperaturen von 850 °C vollständig oxidiert; dabei wird der entstehende CO<sub>2</sub>-Strom auf die eingewogene Brennstoffmasse bezogen [148]. Bei dieser Analyseart wird nicht zwischen organischem und anorganischem Kohlenstoff unterschieden. Auch besteht die Möglichkeit, dass einzel-

ne, thermisch sehr stabile Karbonate bei diesen Bedingungen noch nicht umgesetzt werden. Da die maximale Prozesstemperatur ( $\vartheta^{Co} = 900 \text{ °C}$ ) nur leicht oberhalb der Analysetemperatur ist, wird davon ausgegangen, dass der freigesetzte Kohlenstoffgehalt  $\dot{N}_{BS}^{Ga}\{C\}$  dem Analysewert entspricht.

Abgeführt wird Kohlenstoff in Form von kohlenstoffhaltigem Produktgas  $\dot{N}^{PG}\{CO, CO_2, CH_4, C_2 - C_4\}$ , kohlenstoffhaltigem Teer  $\dot{N}_{Teer}^{PG}\{C\}$  sowie im Rauchgas des Verbrennungsreaktors  $\dot{N}^{RG}\{CO, CO_2\}$  (aus der Verbrennung des Koks-  $\dot{N}_K^{Ga}\{C\}$  und des Flugstaubstromes  $\dot{N}_{ZF}^{Ga}\{C\}$ ). Abbildung 6.2a zeigt exemplarisch die Kohlenstoffbilanz für eine Vergasung von Klärschlamm (KS), Holzpellets (HP) sowie Rinder- (RiG) und Schweinegülle (SwG). Aus dieser Bilanz geht hervor, dass insbesondere der Kohlenstoffanteil  $\chi_C^{PG}$  im Produktgas bei zunehmender Vergasungstemperatur ansteigt. Ebenso ist ersichtlich, dass der Kohlenstoffanteil im Produktgas bei Holzpellets wesentlich höher ist als bei Klärschlamm und den Güllen.

Der Vergleich zwischen DFB- und Semi-Batch-Vergasung (Abbildung 6.1) zeigt einen steigenden Kohlenstoffanteil im Produktgas  $\chi_C^{PG}$  bei steigender Verweilzeit. Dieser Trend wurde erwartet, da mit zunehmender Verweilzeit im Reaktor ein steigender Brennstoffanteil in Produktgas umgewandelt wird (siehe Kapitel 5.7).

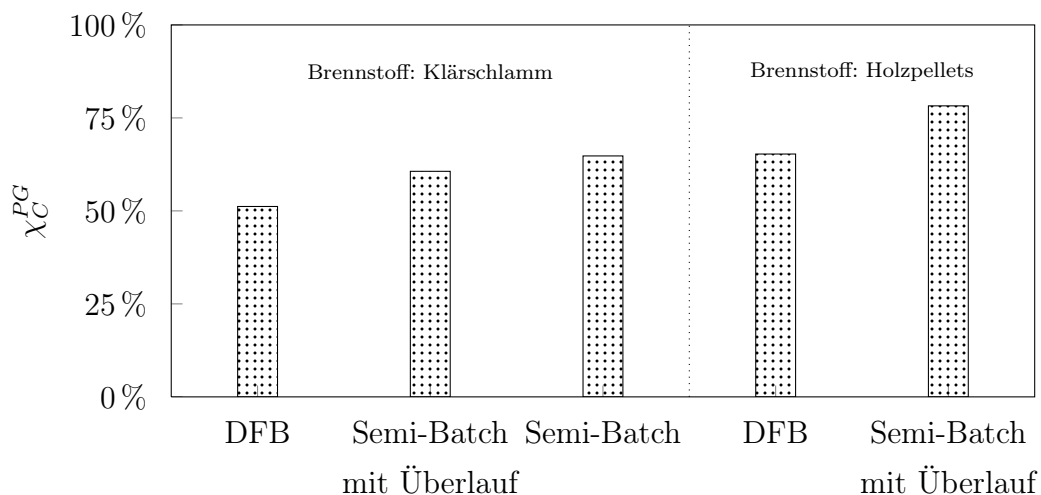


Abbildung 6.1: Anteil des Brennstoff-Kohlenstoffes im Produktgas  $\chi_C^{PG}$  bei verschiedenen Konfigurationen ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ °C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ , Bett: Quarzsand)

### 6.3.2 Sauerstoffbilanz

Sauerstoff wird dem Prozess in 4 verschiedenen Formen zugeführt: In Form von organischem Sauerstoff aus dem Brennstoff<sup>22</sup>  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{O\}$ , in Form von Ascheoxiden (welche im Vergasungsreaktor teilweise reduziert werden), sowie in Form von Wasserdampf aus der Brennstofffeuchte  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{H_2O\}$  und dem Fluidisierungsgas  $\dot{N}_{VM}^{Ga}\{H_2O\}$ . Ein Teil dieses Wasserdampfes  $\dot{N}^{Ga}\{H_2O_{umg.}\}$  wird mittels verschiedener Vergasungsreaktionen in Produktgas umgesetzt (siehe Tabelle 2.1).

Abgeführt wird Sauerstoff in Form von Produktgas  $\dot{N}^{PG}\{CO, CO_2, H_2O\}$ , Teer  $\dot{N}_{Teer}^{PG}\{O\}$  sowie Rauchgas  $\dot{N}^{RG}\{CO, CO_2, H_2O\}$ <sup>23</sup> aus der Verbrennung des Koks  $\dot{N}_K^{Ga}\{O\}$  und des Flugstaubstromes  $\dot{N}_{ZF}^{Ga}\{O\}$ . Die Dampfkonzentration im Produktgas  $y_{H_2O}^{PG, ges}$  konnte nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden, um die Sauerstoffbilanz zu schließen und die umgesetzte Dampfmenge zu berechnen. Daher wurde ein vollständiges Schließen der Sauerstoffbilanz angenommen, um damit die umgesetzte Wasserdampfmenge  $\dot{N}^{Ga}\{H_2O_{umg.}\}$  zu berechnen. Abbildung 6.2b zeigt die Sauerstoffbilanz ausgewählter Versuchspunkte.

Die Bilanzrechnungen haben gezeigt, dass bei Holzpellets und einer Vergasungstemperatur von 800 °C ca. 30 % des abgeführten Sauerstoffes aus dem umgesetzten Dampfmassenstrom stammt. Bei geringeren Vergasungstemperaturen sinkt dieser Anteil. Bei Klärschlamm ist dieser Anteil mit ca. 15 % deutlich geringer. Des Weiteren zeigen die Sauerstoffbilanzen, dass im Gegensatz zur Kohlenstoffbilanz, der überwiegende Anteil des Sauerstoffes im Produktgas gebunden ist ( $\chi_O^{PG} > 80 \%$ ). Im Vergleich zur Kohlenstoffbilanz sind deutlich geringere Anteile im Koks und im Teer gebunden. Auch zeigen die Bilanzrechnungen, dass, wie erwartet, die im Koks gebundene Sauerstoffmenge mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Für die beiden Güllen ist die Sauerstoffbilanz mit größeren Unsicherheiten behaftet, da der Sauerstoffgehalt dieser Brennstoffe nicht direkt gemessen, sondern nur mittels einer Massenbilanz berechnet wurde (siehe Tabelle 3.1).

<sup>22</sup>Bei der Sauerstoffbestimmung mittels des rapid OXY cube der Firma Elementar [96] wird eine Brennstoffprobe bei sehr hohen Temperaturen von  $> 1000$  °C pyrolysiert und der dabei freigesetzte Sauerstoffstrom gemessen. Da diese Methodik dem Vergasungsprozess ähnelt, kann davon ausgegangen werden, dass der analysierte Sauerstoffwert dem tatsächlich freigesetzten Sauerstoffwert entspricht.

<sup>23</sup>Aufgrund der sehr geringen  $NO_x$  und  $SO_x$ -Konzentration im Rauchgas des Verbrennungsreaktors ist der Sauerstoffgehalt dieser Stoffströme in der Sauerstoffbilanz nicht berücksichtigt.



### 6.3.3 Wasserstoffbilanz

Ebenso wie bei der Sauerstoffbilanz wird dem Prozess Wasserstoff in Form von organischem Wasserstoff aus dem Brennstoff  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{H\}$ , sowie in Form von umgesetztem Wasserdampf  $\dot{N}^{Ga}\{H_2O_{umg.}\}$  zugeführt. Der umgesetzte Wasserdampfstrom wurde bereits im Rahmen der Sauerstoffbilanz berechnet. Nicht umgesetzter Wasserdampf wird in dieser Wasserstoffbilanz nicht berücksichtigt. Abgeführt wird Wasserstoff in Form von Produktgas  $\dot{N}^{PG}\{H_2, CH_4, C_2 - C_4\}$ , wasserstoffhaltigem Teer  $\dot{N}_{grav. Teer}^{PG}\{H\}$  und Rauchgas  $\dot{N}^{RG}\{H_2O\}$ <sup>24</sup> aus der Verbrennung des Koks-  $\dot{N}_K^{Ga}\{H\}$  und des Flugstaubstromes  $\dot{N}_{ZF}^{Ga}\{H\}$ . In dieser Bilanz wird zusätzlich der in den Produktgaskomponenten  $\dot{N}^{PG, ges}\{NH_3, H_2S, HCl\}$  gebundene Wasserstoffanteil separat angegeben.

Abbildung 6.2c zeigt eine Wasserstoffbilanz für die verschiedenen Brennstoffe. Dabei ist insbesondere bei Klärschlamm der deutlich höhere Wasserstoffanteil im Koks  $\chi_H^{Koks}$  bzw. im (gravimetrischen) Teer  $\chi_H^{grav. Teer}$  ersichtlich. Auch zeigt sich, dass der Wasserstoffanteil in den Begleitgaskomponenten  $\chi_H^{PG, ges NH_3, H_2S, HCl}$  nicht zu vernachlässigen ist. Bei Klärschlamm kann dies ein Wasserstoffanteil von bis zu 10 % sein.

### 6.3.4 Stickstoffbilanz

Stickstoff wird dem Prozess lediglich als organischer Stickstoff im Brennstoff  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{N\}$  zugeführt. Abgeführt wird Stickstoff in Form von stickstoffhaltigen Komponenten im Produktgas (überwiegend Ammoniak)  $\dot{N}^{PG, ges}\{NH_3\}$ , stickstoffhaltigem Teer  $\dot{N}_{grav. Teer}^{PG}\{N\}$  sowie als Rauchgas  $\dot{N}^{RG}\{N_2, NO_x\}$  des Verbrennungsreaktors aus der Verbrennung des Koks-  $\dot{N}_K^{Ga}\{N\}$  und des Flugstaubstromes  $\dot{N}_{ZF}^{Ga}\{N\}$ . Aufgrund der notwendigen Spül-N<sub>2</sub> Zugabe (siehe Kapitel 3.1.1) kann der im Vergasungsreaktor als N<sub>2</sub> freigesetzte Stickstoffanteil  $\chi_N^{PG, N_2}$  des Brennstoffes nicht gemessen werden. Daher wurde ein vollständiges Schließen der Stickstoffbilanz angenommen um diesen Anteil zu berechnen. Weitere stickstoffhaltige Gaskomponenten wie z. B. HCN wurden nicht berücksichtigt. Aufgrund des sehr geringen Stickstoffgehaltes im Brennstoff wurde diese Berechnung für Holzpellets nicht durchgeführt.

Abbildung 6.2d zeigt, dass der überwiegende Stickstoffanteil im Vergasungsreaktor als Ammoniak  $\chi_N^{PG, ges NH_3}$  oder Stickstoff  $\chi_N^{PG, ges N_2}$  freigesetzt wird.

<sup>24</sup>Aufgrund der sehr geringen HCl-Konzentration im Rauchgas des Verbrennungsreaktors ist der Wasserstoffgehalt dieses Stoffstromes in der Wasserstoffbilanz nicht berücksichtigt.

### 6.3.5 Schwefelbilanz

Schwefel wird dem Prozess über den Brennstoffstrom  $\dot{N}_{Br}^{Ga}\{S\}$  zugeführt. Die Zufuhr von Schwefel erfolgt in zwei Formen: Als organischer Schwefel im Brennstoff, sowie als anorganischer Schwefel in Form von Mineralien wie z. B. Sulfaten in der Brennstoffasche.

Abgeführt wird Schwefel aus dem Vergasungsreaktor in verschiedenen gasförmigen und festen Komponenten: Als (gasförmiger) Schwefelwasserstoff im Produktgas  $\dot{N}^{PG, ges}\{H_2S\}$ , schwefelhaltiger Teer  $\dot{N}_{grav. Teer}^{PG}\{S\}$  sowie (festem) organischem und anorganischem Schwefel im Koks  $\dot{N}_K^{Ga}\{S\}$  und der Zyklon-/Filterasche  $\dot{N}_{ZF}^{Ga}\{S\}$ .

In den Verbrennungsreaktor wird Schwefel über den Koks und den Flugstaub eingebracht. Der organische Schwefel, sowie ein Teil des anorganischen wird (überwiegend) zu  $SO_2$  aufoxidiert und ein Teil davon über das Rauchgas  $\dot{N}^{RG}\{SO_x\}$  abgeführt. Der Rest reagiert mit dem Bettmaterial und wird zusammen mit dem anorganischen Schwefel als Aschestrom ( $\dot{N}_{AA}^{Co}\{S\}$  bzw.  $\dot{N}_{ZF}^{Co}\{S\}$ ) abgeführt. Diese Verteilung und insbesondere der in die Asche eingebundene Anteil kann je nach Betriebsbedingungen stark schwanken.

Daher wurde die Schwefelbilanz lediglich über den Vergasungsreaktor bilanziert. Bei den abgeführten Feststoffströmen (Koks und Zyklon-/Filter) des Vergasungsreaktors wurde zwischen organischem Schwefel und anorganischem Schwefel (z. B. Sulfate) unterschieden. Abbildung 6.2e zeigt, dass im Gegensatz zu den anderen Bilanzen nur ein kleiner Teil des Schwefels im Vergasungsreaktor als Schwefelwasserstoff  $\chi_S^{H_2S}$  oder als Teer  $\chi_S^{grav. Teer}$  freigesetzt wird. Der Großteil des Schwefels verbleibt im Koks und der Asche.

Diese Verteilung unterscheidet sich zu Untersuchungen von anderen Autoren mit schwefelarmen Brennstoffen. Bei schwefel- und aschearmen Brennstoffen wie z. B. Holzpellets wird ein Großteil (ca. 2/3) des Schwefels in Form von  $H_2S$  freigesetzt; der Rest wird in Form von anderen gasförmigen, organischen Schwefelkomponenten wie z. B. Thiolen. Nur ein sehr kleiner Teil verbleibt in der Asche [191].

Wie bei der Stickstoffbilanz wurde für Holzpellets aufgrund des zu geringen Schwefelgehaltes keine Bilanz aufgestellt. Für die beiden Güllen verhinderte der zu hohe Feststoffaustrag die Erstellung einer repräsentativen Bilanz.

### 6.3.6 Chlorbilanz

Auch für die Chlorbilanz müssen zuerst die verschiedenen Chlorquellen und -senken analysiert werden. Im Brennstoff lässt sich das zugeführte Chlor  $\dot{N}_{Br}^{Ga} \{Cl\}$  in organisches und anorganisches Chlor unterteilen. Leaching-Versuche haben gezeigt, dass die überwiegende Chlormenge wasserlöslich ist [186]. Daher wird angenommen, dass es sich dabei um chlorhaltige Salze handelt (anorganisches Chlor). Ein Teil dieser Salze wird bei den vorliegenden Bedingungen im Vergasungsreaktor zersetzt und als HCl freigesetzt  $\dot{N}^{PG,ges} \{HCl\}$ ; ein anderer Teil verbleibt als feste Komponente im Koks  $\dot{N}_K^{Ga} \{Cl\}$  und in der Zyklon-/Filterasche  $\dot{N}_{ZF}^{Ga} \{Cl\}$ .

Wie bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben, kann der Chlorwasserstoff im Produktgasstrom zu Ammoniumchlorid reagieren, welches teilweise vom Messgasfilter zurückgehalten wird. Das Gleiche gilt auch für den Chlorkonzentration im Teer  $\gamma_{Cl}^{grav. Teer}$ . Die Erstellung einer ausreichend genauen Chlorbilanz ist daher mit großen Unsicherheiten verbunden und konnte nicht vollständig durchgeführt werden.

Die Analysen des Brennstoffkokes zeigten, dass ein Großteil des Chlors bei der Vergasung freigesetzt wird und nur ein kleiner Teil im Koks verbleibt. In einer kommerziellen Anlage werden die im Vergaser freigesetzten gasförmigen Chlorkomponenten vom Produktgasstrom abgeschieden (z. B. als  $NH_4Cl$  in der Entstaubung oder als Lösung im Gaswäscher) und wieder in den Verbrennungsreaktor eingebracht, wo sie als Chlorwasserstoff  $\dot{N}^{RG} \{HCl\}$  freigesetzt werden. Dies deckt sich mit Literaturquellen: Bei den bereits kommerziell betriebenen Wasserdampfvergasungsanlagen wird nahezu der gesamte Chloranteil des Produktgases im Produktgasfilter bei Temperaturen von  $< 250 \text{ }^\circ\text{C}$  als Feststoff abgeschieden [195].

## 6.4 Zwischenfazit der Elementarbilanzen

In diesem Kapitel wurde die Verteilung der Brennstoffhauptelemente (Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff) über den Vergasungsprozess bilanziert. Diese konnten überwiegend mit einer ausreichenden Genauigkeit von  $\pm 15 \%$  geschlossen werden. Damit können die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen als plausibel angesehen werden. Die gezeigten Bilanzrechnungen helfen, die Verteilung der einzelnen Komponenten abzuschätzen, die notwendigen Gasreinigungs- und Konditionierungsanlagen auszulegen und mögliche Schadstoffminderungsmaßnahmen zu bewerten.

Die Sauerstoffbilanz zeigte, dass für alle untersuchten Brennstoffe ein Großteil des eingebrachten Sauerstoffs ( $\chi_O^{PG} > 80 \%$ ) in Produktgas umgesetzt wird. Nur kleinere Mengen sind im (gravimetrischen) Teer ( $\chi_O^{grav. Teer} < 5 \%$ ) und im Koks ( $\chi_H^{Koks} < 20 \%$ ) gebunden. Bei der Wasserstoffbilanz zeigte sich ein etwas komplexeres Verhalten. Auch unterschied sich diese Verteilung stärker zwischen den verschiedenen Brennstoffen. Im Vergleich zur Sauerstoffbilanz sind hier im Koks und im (gravimetrischen) Teer deutlich größere Anteile gebunden. Auch darf der Wasserstoffanteil in den Begleitgaskomponenten (überwiegend  $NH_3$ ) nicht vernachlässigt werden. Die Kohlenstoffbilanzen zeigten (je nach Brennstoff und Vergasungstemperatur) einen Anteil von  $\chi_C^{Koks} = 30 - 40 \%$  im Koks. Durch die sehr unterschiedlichen Teerausbeuten der verschiedenen Brennstoffe unterscheidet sich der Kohlenstoffanteil im Teer  $\chi_C^{grav. Teer}$  deutlich zwischen den verschiedenen Brennstoffen und kann Anteile von bis 15 % erreichen.

Auch für weitere Brennstoffelemente (Stickstoff und Schwefel) konnten Bilanzen mit ausreichender Genauigkeit erstellt werden. Bei der Stickstoffbilanz zeigte sich, dass ein Großteil des Brennstoff-Stickstoffes als Ammoniak freigesetzt wird ( $\chi_N^{PG, ges NH_3} = 40 \%$ ). Bei der Schwefelbilanz muss noch zusätzlich zwischen organischem und anorganischem Schwefel unterschieden werden. Dadurch unterscheidet sich der in Produktgas umgesetzte Schwefelanteil zwischen den verschiedenen Brennstoffen deutlich.

Die Bilanzrechnungen dienen auch als Grundlage für die folgende Prozesssimulation der Wasserdampfvergasung von Klärschlamm in Kapitel 7.

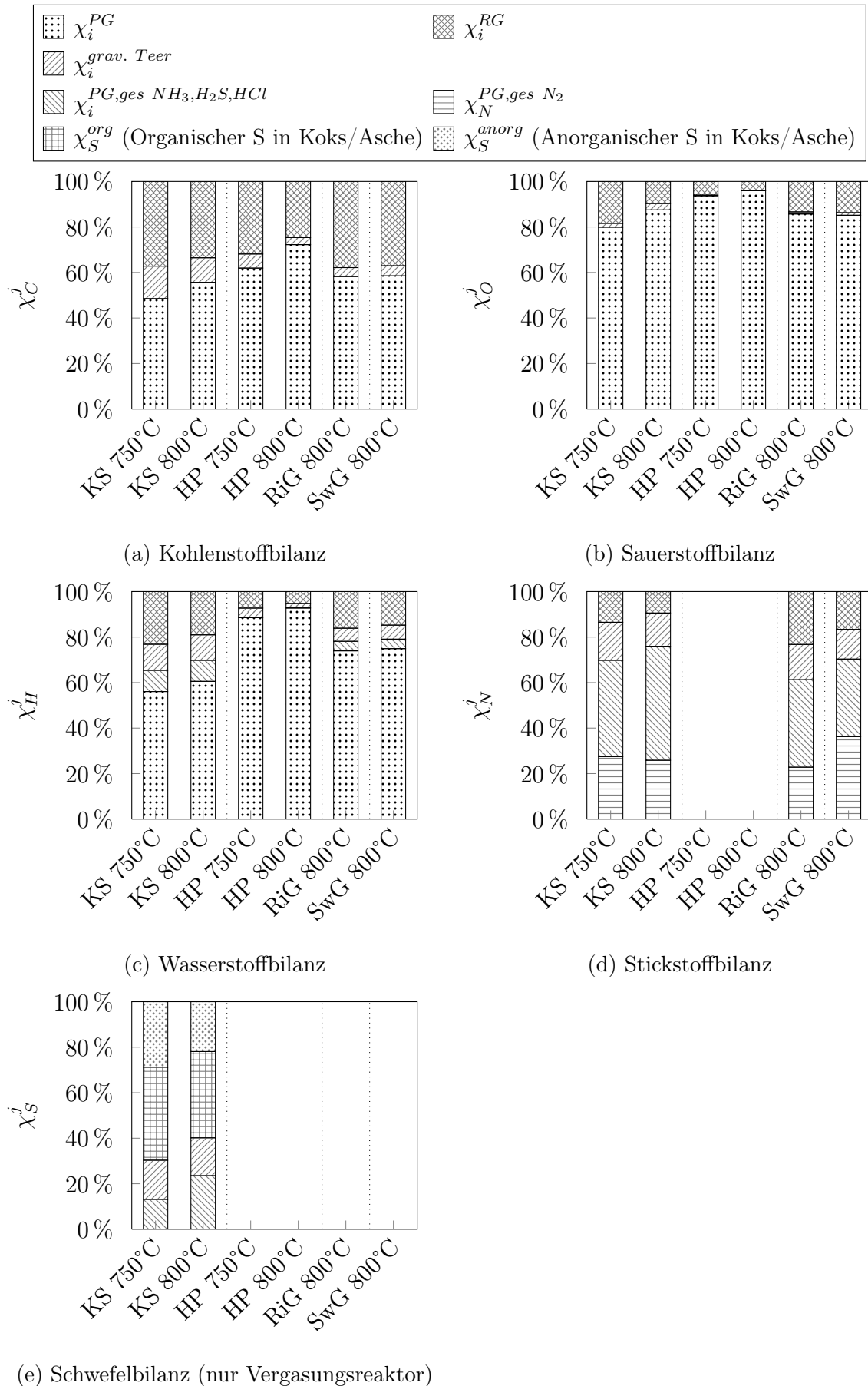


Abbildung 6.2: Elementarbilanzen des Prozesses für die verschiedenen Brennstoffe und ausgewählte Versuchspunkte



# Kapitel 7

## Prozessmodellierung der Klärschlammvergasung

Zur Bewertung des Gesamtprozesses ist neben den experimentellen Untersuchungen auch eine ganzheitliche Betrachtung auf Basis einer Prozesssimulation notwendig. Insbesondere, da bei den verwendeten Versuchsanlagen aufgrund der elektrischen Beheizung und der hohen Wärmeverluste keine energetische Bilanzierung des Gesamtprozesses möglich ist.

So führt z. B. eine Steigerung des Kaltgaswirkungsgrades  $\eta_{CGE}^{PG}$  nicht zwangsläufig zu einer Steigerung des Gesamtwirkungsgrades: Ein höherer Kaltgaswirkungsgrad und damit eine höhere Gasausbeute führt zu einem höheren Kohlenstoffumsatz im Vergasungsreaktor. Dadurch setzt die Koksverbrennung im Verbrennungsreaktor gegebenenfalls nicht mehr ausreichend Energie frei, um den Wärmebedarf zu decken, wodurch die Zuführung von zusätzlicher Energie in den Verbrennungsreaktor notwendig ist (z. B. über eine Produktgasrezirkulation oder einen zusätzlichen Brennstoffstrom). Dies senkt die Gesamtgasausbeute  $Y^{GG}$  und führt zu einer niedrigeren Gesamtprozesseffizienz ( $\eta_{CGE}^{GG}$  bzw.  $\omega_{BNG}^{GG}$ ). Auch ist aufgrund der hohen Wärmeverluste und der elektrischen Beheizung eine experimentelle Bestimmung der spezifischen Zirkulationsrate  $\Phi_{ZR}$  bei den verwendeten Versuchsanlagen nicht möglich.

Um trotzdem den Gesamtwirkungsgrad zu betrachten und zu bewerten, wurde ein Vergasungsmodell für die Wasserdampfvergasung von Klärschlamm auf der Basis eines Modellansatzes von Beirou und Schmid entwickelt [25, 204, 206].

## 7.1 Grundlagen der Vergasungssimulation

Für die Modellierung von thermochemischen Umwandlungsvorgängen gibt es eine Vielzahl verschiedener Ansätze. Einer der einfachsten Ansätze ist die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts. Für einige Vergasungsverfahren wie z. B. Hochtemperaturvergasungsverfahren liefert dieser Ansatz oftmals brauchbare Ergebnisse, jedoch ist die Verwendung des thermodynamischen Gleichgewichts für die Wasserdampfvergasung nicht sinnvoll: Sowohl die Produktgasausbeute als auch die Produktgaszusammensetzung unterscheiden sich zwischen den experimentellen Untersuchungen und dem thermodynamischen Gleichgewicht maßgeblich (siehe Abbildung G.1).

Das Kernstück eines Vergasungsmodelles ist eine möglichst genaue Beschreibung der Vorgänge im Vergasungsreaktor. Zur Beschreibung von Vergasungsprozessen werden die folgenden Modellansätze am häufigsten verwendet:

- **Stöchiometrisches Modell** [187]:

In diesem Ansatz werden die verschiedenen chemischen Hauptreaktionen betrachtet; mittels Optimierungsmethoden wird der Umsatz dieser Reaktionen ohne Berücksichtigung von Restriktionen (wie z. B. das thermodynamische Gleichgewicht) so angepasst, dass das Ergebnis mit experimentellen Daten übereinstimmt.

- **Gleichgewichtsmodell** [31, 185, 197, 208, 247]:

Es wird angenommen, dass im Vergasungsreaktor das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird, jedoch werden gegebenenfalls maximal erreichbare Stoffumsätze vorgegeben, sowie einzelne Fraktionen und Komponenten für die Berechnung des Gleichgewichtes nicht berücksichtigt.

- **Quasigleichgewichtsmodell** [133, 185]:

Bei diesem Ansatz wird zwar das vollständige Erreichen des Gleichgewichtes angenommen, jedoch wird die maßgebliche thermodynamische Reaktionstemperatur für jede Reaktion angepasst, sodass sich das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt und das Ergebnis besser mit experimentellen Daten übereinstimmt.

- **Kinetisches Modell** [102, 103, 181, 206, 237]:

In diesem Ansatz wird die Kinetik der chemischen Reaktionen (siehe Tabelle 2.1) mittels Reaktionstermen abgebildet. Die Berücksichtigung der Kinetik chemischer Reaktionen bietet die Möglichkeit einer genauen und präzisen Abbildung von chemischen Prozessen. Mit den Reaktionskinetiktermen kann dem nicht vollständigen Umsatz der Reaktanden Rechnung getragen werden.



Es existieren eine Vielzahl von Ansätzen, um die Kinetik von chemischen Reaktionen mathematisch abzubilden. Der am häufigsten verwendete Ansatz, welcher auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, ist der Ansatz nach Arrhenius. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik abzubilden.

## 7.2 Beschreibung des Modelles

Das hier verwendete Vergasermodell basiert auf einem Modellansatz, welcher in den Jahren 2014 - 2017 von Max Schmid und Marcel Beirow am IFK entwickelt wurde. Entwickelt wurde dieses Modell, um den SER Vergasungsprozess (vgl. Kapitel 2.4.2) an der 200 kW<sub>th</sub> Pilotanlage<sup>25</sup> des IFK zu modellieren. Für die SER-Vergasung an der 200 kW<sub>th</sub> Pilotanlage zeigt dieses Modell eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten [206]. Jedoch wurde dieses Modell mit der Simulationsumgebung "Aspen Custom Modeler" entwickelt, wodurch eine Einbindung des Reaktormodells in einen Gesamtprozess nur sehr eingeschränkt möglich ist. Daher wurden die Ansätze dieses Modelles übernommen und mit dem Simulationsprogramm Aspen+<sup>©</sup> nachgebildet.

### 7.2.1 Aufbau der Prozesssimulation

Der Gesamtprozess ist in zwei Bilanzräume aufgeteilt: den Vergasungs- und den Verbrennungsreaktor. Diese beiden Bilanzräume sind über verschiedene Stoffströme miteinander verbunden. Abbildung 7.1 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Aufbaus des Gesamtmodells. Mittels eines Optimierungsverfahrens wird der Zirkulationsstrom zwischen den Reaktoren so angepasst, dass die Energiebilanz des Vergasungsreaktors Null ergibt.

In den aktuell kommerziell betriebenen Vergasungsanlagen wird im Teerwäscher RME als Waschmittel eingesetzt. In Literaturquellen wird angegeben, dass der Brennwert der zugeführten Waschlösung ca. 2,5 % des Brennwertes der Biomasse beträgt [242]. Da dieser Anteil stark von der verwendeten Waschtechnologie und der Teerkonzentration abhängig ist, wurde in dieser Arbeit der Waschmittelstrom vernachlässigt.

---

<sup>25</sup>Im Rahmen dieser Arbeit soll auf eine detaillierte Beschreibung dieser Anlage verzichtet werden und stattdessen auf Literatur von Poboss und Schweitzer verwiesen werden [178, 210].

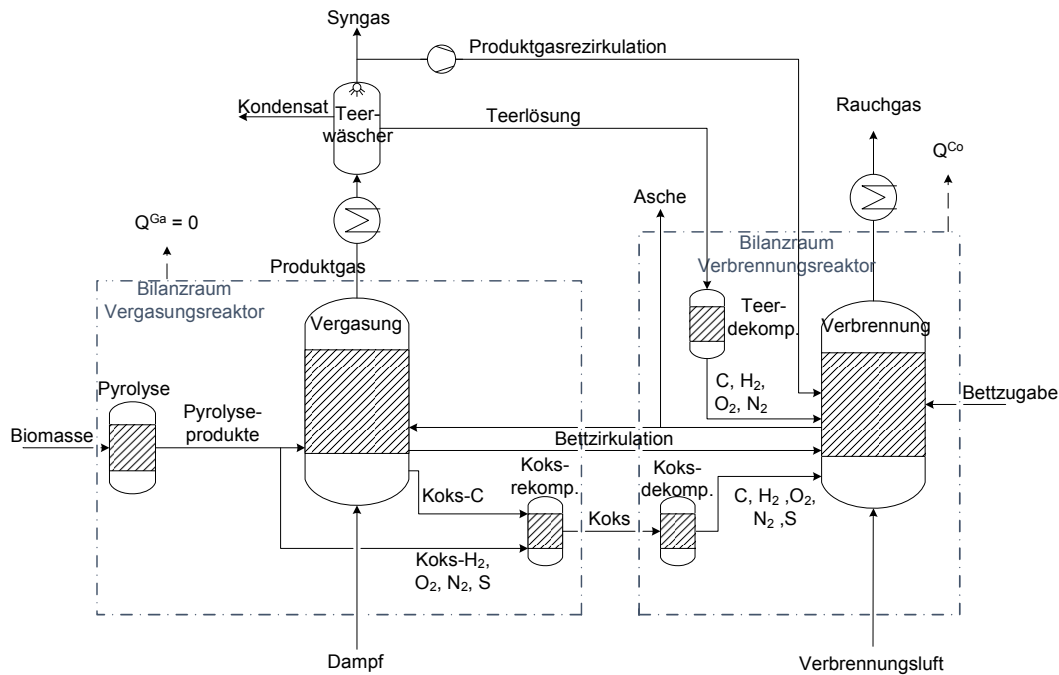


Abbildung 7.1: Vereinfachter Aufbau des Gesamtmodells

Stattdessen wird im hier modellierten Gaswäscher der Produktgasstrom in die Komponenten Synthesegas<sup>26</sup>, Wasser (in Form eines Kondensatstroms) und Teer getrennt. Der Teerstrom wird in den Verbrennungsreaktor geleitet und dort verbrannt. Der Kondensatstrom wird zur Erzeugung des Vergasungsdampfes verwendet.

Dem Verbrennungsreaktor wird frisches Bettmaterial zugeführt. Nach dem Verbrennungsreaktor wird ein Teil des zirkulierenden Bettmaterials abgezogen, um die Massenbilanz des Systems auszugleichen. Zusätzlich kann dem Verbrennungsreaktor je nach Betriebszustand Energie zu- (mittels einer Produktgasrezirkulation) oder abgeführt werden.

## 7.2.2 Vergasungsreaktor

Das Vergasungsmodell besteht aus drei Hauptkomponenten: Einem Pyrolysemodell, einem Vergasungsmodell sowie einem Koksmodell. In diesem Ansatz wird, analog zur Beschreibung des Vergasungsprozesses aus Kapitel 2.2, angenommen, dass der eingebrachte Brennstoff zuerst pyrolysiert und die dabei entstehenden Pyrolyseprodukte an

<sup>26</sup>Entspricht gereinigtem Produktgas, welches für eine Synthese oder andere Gasnutzungsformen verwendet werden kann.

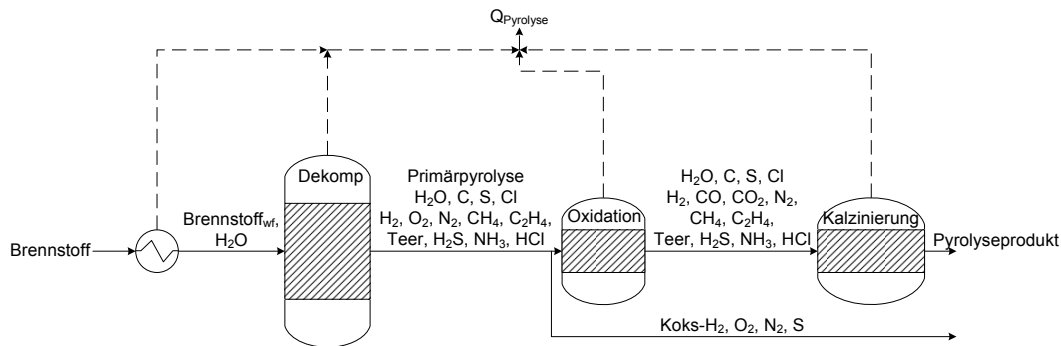


Abbildung 7.2: Aufbau des Pyrolysemodells

weiteren homogenen und heterogenen Vergasungsreaktionen (siehe Tabelle 2.1) teilnehmen.

Dazu ist die Definition und Beschreibung einiger Stoffe notwendig, welche aus mehreren Komponenten bestehen (z. B. Brennstoff, Koks, Teer). Aufgrund von Einschränkungen in der Stoffstromklassifizierung von Aspen+<sup>©</sup> lassen sich diese Stoffströme nur als eigenständige Stoffstromklasse definieren, welche nicht an Reaktionen teilnehmen können. Daher mussten einige Vorgehen gewählt werden, welche nicht den physikalischen und chemischen Vorgängen einer Vergasung entsprechen, jedoch für die Erstellung der Simulation notwendig sind. Diese sind in der folgenden Modellbeschreibung dokumentiert.

## Pyrolysemodell

Abbildung 7.2 zeigt den schematischen Aufbau des Pyrolysemodells. Bei diesem Modell wird zuerst der eingebrachte Brennstoff auf Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  erwärmt und die Brennstofffeuchte verdampft. In einem weiteren Schritt werden die über den Brennstoff eingebrachten Elemente in verschiedene Stoffströme aufgeteilt: Anhand der Zusammensetzung des gravimetrischen Teerrückstandes (siehe Tabelle 5.1) wurde ein Teil der Brennstoffelemente aus modelltechnischen Gründen in die Komponente ‘Teer’ umgewandelt. Der Brennwert des Teeres wird mittels der Boie-Formel [30] berechnet. Auch werden anhand der Bilanzrechnungen aus Kapitel 6.3 die Brennstoffelemente N, S, Cl (und H) aus modelltechnischen Gründen anteilig in die Komponenten  $NH_3$ ,  $H_2S$  und  $HCl$  umgewandelt.

Ebenso werden in diesem Schritt Methan und weitere gasförmige Kohlenwasserstoffe  $C_2 - C_4$  (hier modelliert mit der Modellsubstanz Ethen  $C_2H_4$ ) gebildet. Diese Methodik wurde gewählt, da sich Kohlenwasserstoffe sowie die Gaskomponenten  $NH_3$ ,  $H_2S$

und HCl nicht durch Vergasungsreaktionen bilden (siehe chemisches Gleichgewicht in Abbildung G.1), sondern bei der Pyrolyse des Brennstoffes bzw. aus sekundären Teerreaktionen entstehen (siehe Tabelle 2.1). Die verbleibenden Brennstoffelemente werden in elementaren C, S und Cl bzw. in  $H_2$ ,  $O_2$  und  $N_2$  umgewandelt. Die Brennstoffasche wird in diesem Reaktionsschritt nicht verändert.

Da der Vergasungskoks nicht nur aus Kohlenstoff, sondern auch aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel besteht (siehe Tabelle D.5)<sup>27</sup>, mussten einige Annahmen getroffen werden, um den Vergasungsprozess möglichst korrekt abzubilden: Aus den Untersuchungen zum Vergasungskoks ist die Koks zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen bekannt (siehe Kapitel 6.2). Abbildung 7.3 zeigt die gemessenen und die für die Simulation angenommenen Elementarverhältnisse des Kokes bei verschiedenen Temperaturen. Bei der Simulation wurde angenommen, dass sich bis zu einer Temperatur von 300 °C die Elementarverhältnisse im Koks nicht verändern.

Um die Koks zusammensetzung korrekt abzubilden, wurde aus dem Primärpyrolysegasstrom ein Teil des  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  und S abgezogen und nach dem Vergasungsprozess mit dem verbleibenden Kohlenstoff wieder in den Feststoffstrom Koks vereinigt, sodass die Koks zusammensetzung mit den Feststoffanalysen übereinstimmt. Ein Abzug dieser Komponenten aus dem Produktgas nach dem Vergasungsreaktor ist nicht möglich, da dies die Partialdrücke in den Vergasungsreaktoren stark verändern und damit die chemischen Gleichgewichte verschieben würde.

In einem weiteren Pyrolyseschritt reagiert der verbleibende Brennstoffsauerstoff mit Kohlenstoff und Wasserstoff in die Komponenten CO,  $CO_2$  und  $H_2O$ . Ausgehend von Ergebnissen von Fagbemi und Schmid [100, 204] verteilt sich der Brennstoffsauerstoff in: 28 Mol.-% $CO$ , 45 Mol.-% $CO_2$ , 27 Mol.-% $H_2O$ .

In einem letzten Pyrolyseschritt wird der  $CaCO_3$ -Anteil der Asche kalziniert.

Sämtliche Reaktionsenthalpien dieser Schritte werden in den Enthalpiestrom  $Q_{\text{Pyrolyse}}$  zusammengefasst und der Energiebilanz des Vergasungsmodelles zugeführt.

---

<sup>27</sup>Der Chloranteil im Koks wurde aufgrund einer unvollständigen Chlorbilanz (siehe Kapitel 6.3.6) nicht berücksichtigt.

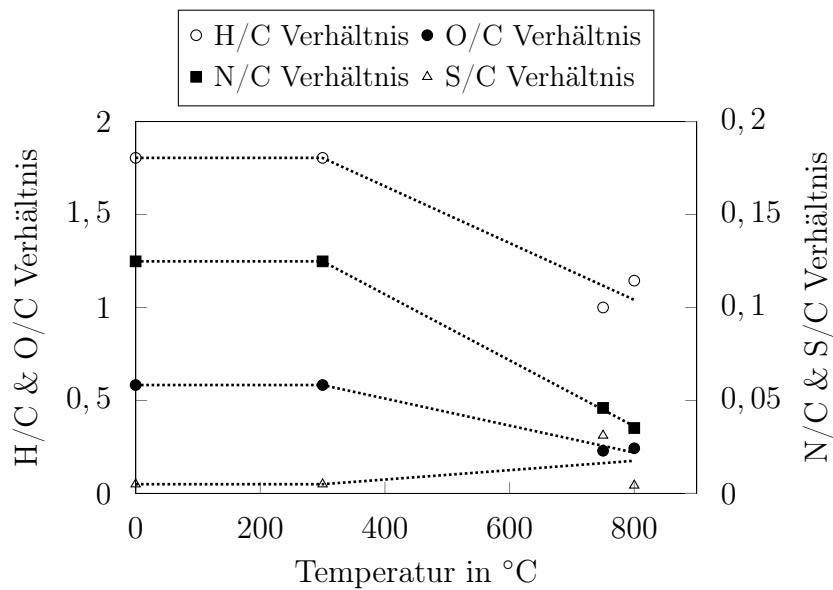


Abbildung 7.3: Molare Elementarverhältnisse des Kokes bei verschiedenen Vergasungstemperaturen

### Vergasungsmodell

Im Gegensatz zu einem reinen Rührkesselreaktor gibt es in einer Wirbelschicht unterschiedliche Verweilzeiten für Gase und Feststoffe: Während die Verweilzeit der Gase beim Durchströmen der Wirbelschicht nur wenige Sekunden beträgt, beträgt die Verweilzeit der Feststoffe im Vergasungsreaktor mehrere Minuten. Um diese unterschiedlichen Verweilzeiten der Gase und der Feststoffe zu berücksichtigen, wurde die Wirbelschicht mittels zweier Kinetikreaktoren modelliert:

- Im ersten Reaktor wurden die heterogenen Gas-Feststoffreaktionen abgebildet. Dabei ist insbesondere die heterogene Wassergasreaktion (Gleichung (2.14)) entscheidend. Zur Beschreibung wurde im Rahmen dieser Arbeit der Ansatz von Hermati und DiBlasi gewählt [75, 119]. Die heterogene Methanisierung (Gleichung (2.15)) wurde mittels eines Ansatzes von DiBlasi abgebildet [74]. Die Boudouard-Reaktion (Gleichung (2.13)) wurde mittels des Langmuir-Hinshelwood Mechanismus [24] mit Werten nach Kramb beschrieben [141].
- Die homogenen Gasreaktionen wurden in einem zweiten Reaktor abgebildet. Da hier nur Gase relevant sind, wurden sämtliche Feststoffe um diesen Reaktor herumgeführt. Als Kinetikansatz für die Wasser-Gas Shiftreaktion (Gleichung (2.10))

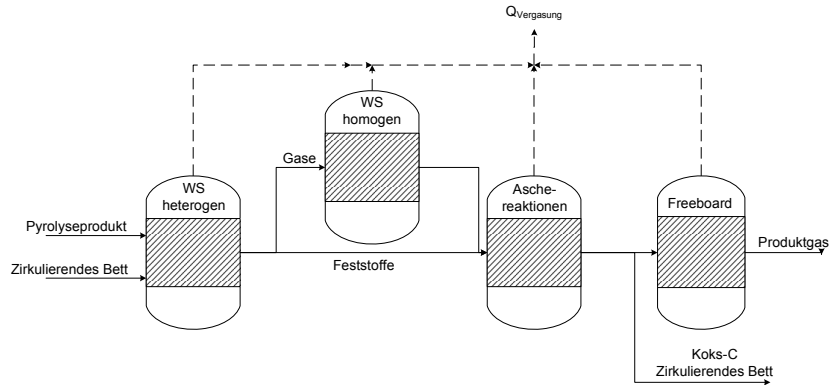


Abbildung 7.4: Aufbau des Vergasungsmodells

wurde ein Ansatz von Di Blasi mit Gleichungen von Macak und Yoon verwendet [74, 156, 245]. Die Dampf Methanreformierung (Gleichung (2.9)) tritt laut Tepper [227] nur in Anwesenheit eines Katalysators in nennenswertem Umfang auf und wurde daher nicht berücksichtigt. Ebenso tritt die trockene Reformierungsreaktion (Gleichung (2.8)) nicht in nennenswertem Umfang auf [227].

Zur Kalibrierung des Modells wurden die Verweilzeiten der Gase und Feststoffe in den einzelnen Reaktoren so angepasst, dass die berechneten Ergebnisse mit den experimentellen Daten übereinstimmen (siehe Kapitel 7.3). Dabei wurde bei der Abbildung der Reaktionen nicht Wert auf die korrekte Modellierung des Gas-/Feststoffkontaktes gelegt (z. B. über ein “shrinking core model“ oder ein “random pore model“ [150]). Daher können sich deutliche Unterschiede zwischen den gewählten Verweilzeiten in den Reaktoren und der tatsächlichen Verweilzeit der Feststoffe und Gase ergeben.

Nach diesen Vergasungsreaktionen finden die Aschereaktionen statt. Die Aschereaktionen wurden vereinfacht durch die Reaktionen aus Tabelle 5.2 abgebildet. Dabei wurde, ausgehend von den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 5.9.2, angenommen, dass 75 % des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und 25 % des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  reagiert. Vereinfacht wurde angenommen, dass die Asche lediglich aus den Hauptkomponenten  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  besteht. Als  $\text{CaCO}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil der Asche wurde der Mittelwert der Analysen (siehe Tabelle D.2) gewählt. Um die gewünschte Sauerstofffreisetzung von  $1 \text{ mol}_\text{O}/\text{kg}_{\text{Asche}}$  korrekt abzubilden, wurde der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil entsprechend angepasst. Der verbleibende Ascheanteil wurde mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufgefüllt. Die Berücksichtigung des  $\text{SiO}_2$ -Anteils der Asche ist nicht möglich, da damit bei der Auswertung der Simulationsdaten keine eindeutige Unterscheidung zwischen Bettmaterial und Asche möglich ist. Die daraus resultierende Aschezusammensetzung

und weitere gewählte Rahmenbedingungen der Simulation sind in Tabelle G.3 dokumentiert.

Nach den Aschereaktionen werden die Feststoffe vom Gasstrom getrennt und in den Verbrennungsreaktor geleitet. Im Freeboard kann die Wasser-Gas Shiftreaktion weiter ablaufen, jedoch wurde für diesen Bereich die langsamere Kinetik nach Li-Da verwendet [151]. Die Reaktionsenthalpien aller Schritte werden zusammengefasst in den Enthalpiestrom  $Q_{\text{Vergasung}}$ .

### Koksmodell

Im Koksrekompurationsreaktor wird der bei den Vergasungsreaktionen verbleibende elementare Kohlenstoff zusammen mit dem aus der Pyrolyse abgezogenen  $\text{H}_2$ -,  $\text{O}_2$ -,  $\text{N}_2$ - und S-Strom in die Stoffstromklasse "Koks" zusammengefasst. Der Brennwert dieses Stoffstromes wird über die Boie-Formel berechnet [30]. Um die dabei freiwerdende Bildungsenthalpie  $Q_{\text{Rekomp}}$  zu bestimmen, wird der Enthalpiestrom der Einzelkomponenten (C,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , S) vom Enthalpiestrom des erzeugten Koks subtrahiert. Dieser Enthalpiestrom wird dem Vergasungsmodell zugeschlagen.

### 7.2.3 Verbrennungsreaktor

Der Verbrennungsreaktor wurde als deutlich einfacheres Modell modelliert: Im Koksdekompositionsreaktor wird der Koksstrom in die Einzelemente (C,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , S) aufgeteilt. Die dafür benötigte Bindungsenthalpie wird dem Verbrennungsreaktor zugeschlagen. Ebenso wird im Teerdekompositionsreaktor der Teerstrom in die Einzelkomponenten (C,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) aufgeteilt und zusammen mit der dafür benötigten Bindungsenthalpie dem Verbrennungsreaktor zugeführt. Der Verbrennungsreaktor wurde als ideal durchmischter Rührkesselreaktor modelliert und für die einzelnen Brennstoffelemente wurde von einem vollständigen Umsatz in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  ausgegangen. Stickoxide werden in dieser Simulation nicht berücksichtigt. Auch wurde eine vollständige Oxidation von FeO in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  angenommen.

### 7.2.4 Prozessverschaltung

Für einen effizienten Vergasungsprozess ist eine geeignete Nutzung der fühlbaren Wärme aus allen Stoffströmen von hoher Bedeutung. Neben einer Verbrennungsluft- und Vergasungsdampfvorwärmung ist auch eine energetische Nutzung der fühlbaren Wärmeströme aus dem Produktgas- und Rauchgasstrom notwendig und möglich. Je nach

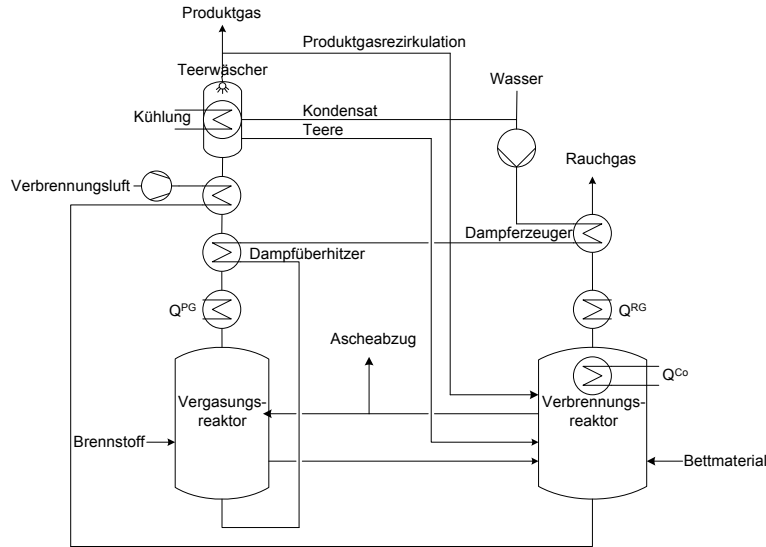


Abbildung 7.5: Gewählte Prozessverschaltung

Ziel des Prozesses können unterschiedliche Wärmeintegrationskonzepte sinnvoll sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in Abbildung 7.5 dargestellte Prozessverschaltung gewählt. Bei diesem Konzept wird der Produktgas- und Rauchgasstrom zuerst in Wärmeübertragern abgekühlt. Nach diesen Wärmeübertragern wird die fühlbare Wärme dieser Gasströme noch genutzt, um das Vergasungsmedium zu verdampfen und vorzuwärmen, bzw. um die Verbrennungsluft vorzuwärmen. Je nach Betriebszustand kann zusätzlich überschüssige Wärme aus dem Verbrennungsreaktor ausgekoppelt werden. Die Wärmeströme  $\dot{Q}^{PG}$ ,  $\dot{Q}^{RG}$  und  $\dot{Q}^{Co}$  können auf verschiedene Arten genutzt werden (siehe Gleichung (2.44)). In Tabelle G.4 sind die gewählten Rahmenbedingungen des Modells zusammengefasst. Die Wahl der Druckverluste, maximale Vorwärmtemperaturen und Komponentenwirkungsgrade (z. B. Pumpen, Gebläse) wurde in Anlehnung an Schuster et al. [208] gewählt.

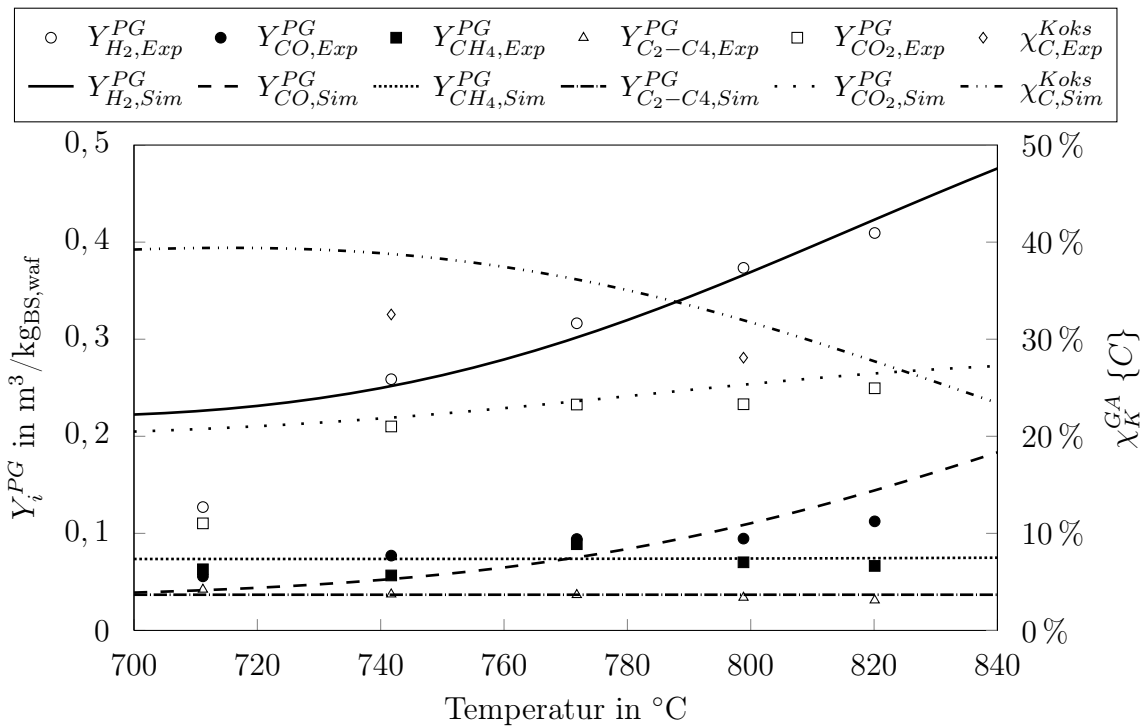
### 7.3 Überprüfung des Modells

Abbildung 7.6 zeigt die Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse und der berechneten Werte des Vergasungsmodelles. Die Abbildungen zeigen, dass die gemessenen Ausbeuten der Gaskomponenten  $Y_{i,Exp}^{PG}$  der experimentellen Untersuchungen gut mit den berechneten Ausbeuten  $Y_{i,Sim}^{PG}$  übereinstimmen (Abbildung 7.6a). Es sind nur kleinere Unterschiede bei niedrigen Vergasungstemperaturen von  $\vartheta^{Ga} < 750$  °C zwischen den experimentellen Ergebnissen und den berechneten Werten erkennbar.

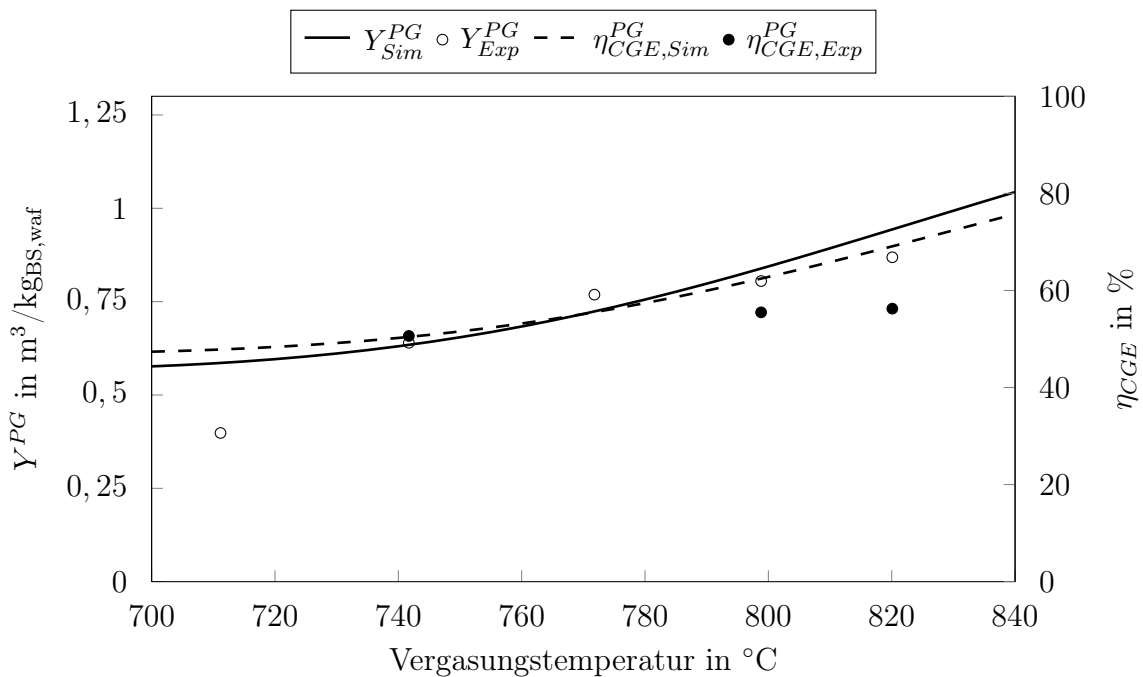


Auch beim Vergleich der Gasausbeute  $Y_{Exp/Sim}^{PG}$  und des Kaltgaswirkungsgrades  $\eta_{CGE,Exp/Sim}^{PG}$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten (Abbildung 7.6b). Da für Vergasungstemperaturen von  $> 820 \text{ }^\circ\text{C}$  keine experimentellen Daten vorliegen, sind die Ergebnisse der Prozesssimulation für höhere Temperaturen mit größeren Unsicherheiten behaftet.

Der Sauerstofftransport der Asche wird in den experimentellen Untersuchungen als gering eingeschätzt. Dies wird damit begründet, dass der Ascheanteil im Bettmaterial der experimentellen Untersuchungen durch die kurze Betriebsdauer deutlich geringer ist als bei einem kommerziellen Betrieb. Folglich wird auch bei der Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten Werte in Abbildung 7.6 der Sauerstofftransport der Asche nicht berücksichtigt. Ebenso wird die ggf. notwendige Produktgasrezirkulation zur Ausgleichung der Wärmebilanz des Verbrennungsreaktors in dieser Abbildung nicht beachtet.



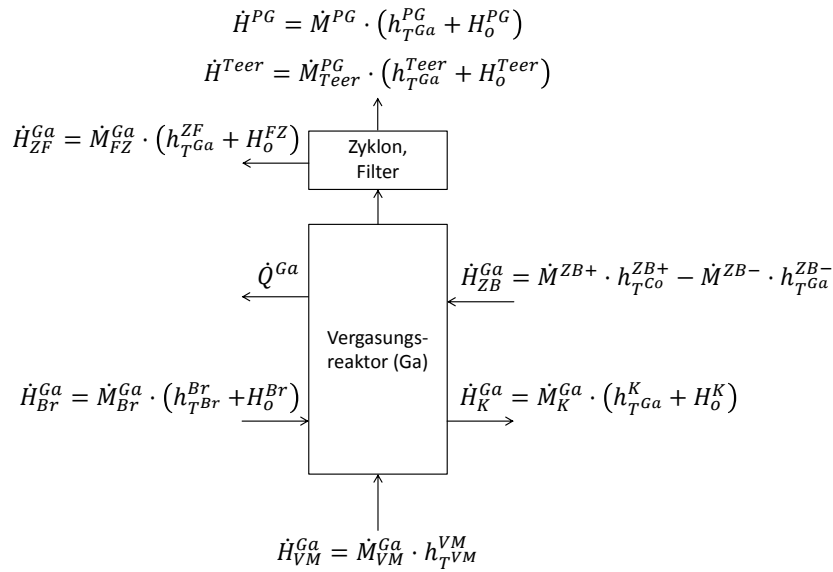
(a) Vergleich der Komponentengasausbeute  $Y_i^{PG}$  und des Koksumsatzes zwischen den experimentellen und berechneten Ergebnissen



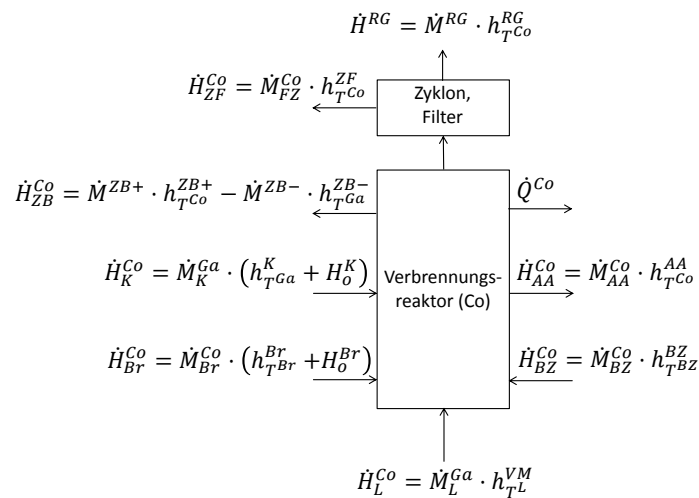
(b) Vergleich der experimentellen und berechneten Kaltgasausbeute sowie der Produktgasausbeute

Abbildung 7.6: Überprüfung des Klärschlammvergasungsmodells ( $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_C}$ , Brennstoff: Klärschlamm, Bettmaterial: Quarzsand) ohne Berücksichtigung des Sauerstofftransportes der Asche und ohne Produktgasrückführung

## 7.3.1 Energetische Bilanzierung der Wasserdampfvergasung



(a) Energieströme des Vergasers



(b) Energieströme des Verbrenners

Abbildung 7.7: Energieströme des Vergasungsprozesses

Zum besseren Verständnis und einer späteren Prozessoptimierung ist eine energetische Bilanzierung des Vergasungsprozesses notwendig. Ausgehend von den zu- und abgeführten Stoffströmen der Reaktoren (siehe Abbildung 2.4) sind in Abbildung 7.7 die verschiedenen Enthalpie- und Wärmeströme dargestellt.

Sämtliche Enthalpieströme wurden auf eine Temperatur von 25 °C bezogen. Wasser wurde nicht als ideales Gas betrachtet und liegt bei Temperaturen von < 100 °C in

flüssiger Form vor. Daher wurde der Brennwert  $H_o^{Br}$  zur Berechnung der Enthalpieströme des zu vergasenden Materials verwendet.

Aus diesen Enthalpie- und Wärmeströmen lässt sich die in Gleichung (7.1) dargestellte Energiebilanz des Vergasungsreaktors aufstellen. Unter Annahme einer konstanten Wärmekapazität des zirkulierenden Materials ergibt sich daraus in einer ersten Näherung der notwendige Zirkulationsstrom (unter der Annahme, dass das zirkulierende Bettmaterial an keinen Reaktionen im Vergasungsreaktor beteiligt ist) als Funktion aus dem Enthalpiestrom des zirkulierenden Bettmaterials  $\dot{H}_{ZB}^{Ga}$  und der Temperaturdifferenz der beiden Reaktoren (Gleichung (7.2)).

$$\dot{H}_{Br}^{Ga} + \dot{H}_{VM}^{Ga} + \dot{H}_{ZB}^{Ga} - \dot{H}_K^{Ga} - \dot{H}^{Teer} - \dot{H}^{PG} - \dot{H}_{ZF}^{Ga} - \dot{Q}^{Ga} = 0 \quad (7.1)$$

$$\dot{M}^{ZB} = \frac{\dot{H}_{ZB}^{Ga}}{c_p^{ZB} \cdot (T^{Co} - T^{Ga})} \quad (7.2)$$

$$H_*^i = \frac{\dot{H}^i}{\dot{H}_{Br}^{Ga}}; \quad Q_*^i = \frac{\dot{Q}^i}{\dot{H}_{Br}^{Ga}} \quad (7.3)$$

Zur besseren Darstellung von Abbildung 7.9 und 7.8 wurde die Energiebilanz auf die Enthalpie der zu vergasenden Biomasse normiert (Gleichung (7.3)). Daraus folgt  $H_*^{Br} = 1$ . Die normierte Energiebilanz in Abbildung 7.9 zeigt für verschiedene Vergasungstemperaturen wie erwartet einen zunehmenden Wärmebedarf bei steigender Vergasungstemperatur. Auch zeigt sich, dass die über das zirkulierende Bettmaterial zugeführte Wärmemenge gering ist, im Vergleich zur zugeführten Wärmemenge über den Brennstoff. Das heißt, Verschiebungen in den zu- oder abgeführten Wärmemengen können zu großen Änderungen des (notwendigen) zirkulierenden Bettmassenstromes führen. Daher sind richtige Annahmen von entscheidender Bedeutung für eine korrekte Berechnung der Zirkulationsrate und für eine korrekte Auslegung des Prozesses.

Abbildung 7.8 zeigt für den Gesamtprozess in einem Sankey-Diagramm die normierten Energieströme einer Wasserdampfvergasung von Klärschlamm. Dabei ist ersichtlich, dass die fühlbare Wärmen im Produktgas des Vergasungsreaktors ( $\dot{H}_{FW}^{PG,ges}$ ) bzw. im Rauchgas des Verbrennungsreaktors ( $\dot{H}_{FW}^{RG}$ ) nicht zu vernachlässigen ist. Eine optimale Wärmeintegration ist folglich ein wichtiger Faktor, um einen effizienten Gesamtprozess zu realisieren. Zur Untersuchung der Sensitivität des Modelles wird im folgenden Kapitel 7.3.2 der Einfluss von verschiedenen Rahmen- und Betriebsparametern untersucht.

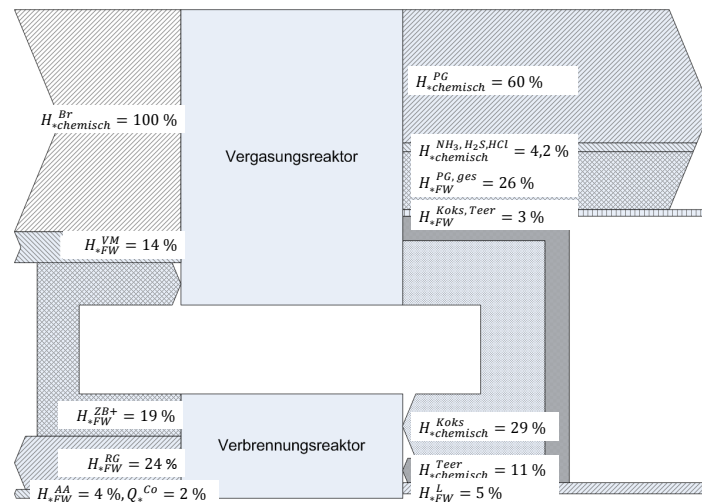


Abbildung 7.8: Normiertes Energieflussdiagramm des Vergasungsprozesses ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , S/C:  $1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_\text{C}}$ , Brennstoff: Klärschlamm, Bettmaterial: Quarzsand) ohne Berücksichtigung des Sauerstofftransportes der Asche und ohne Produktgasrückführung

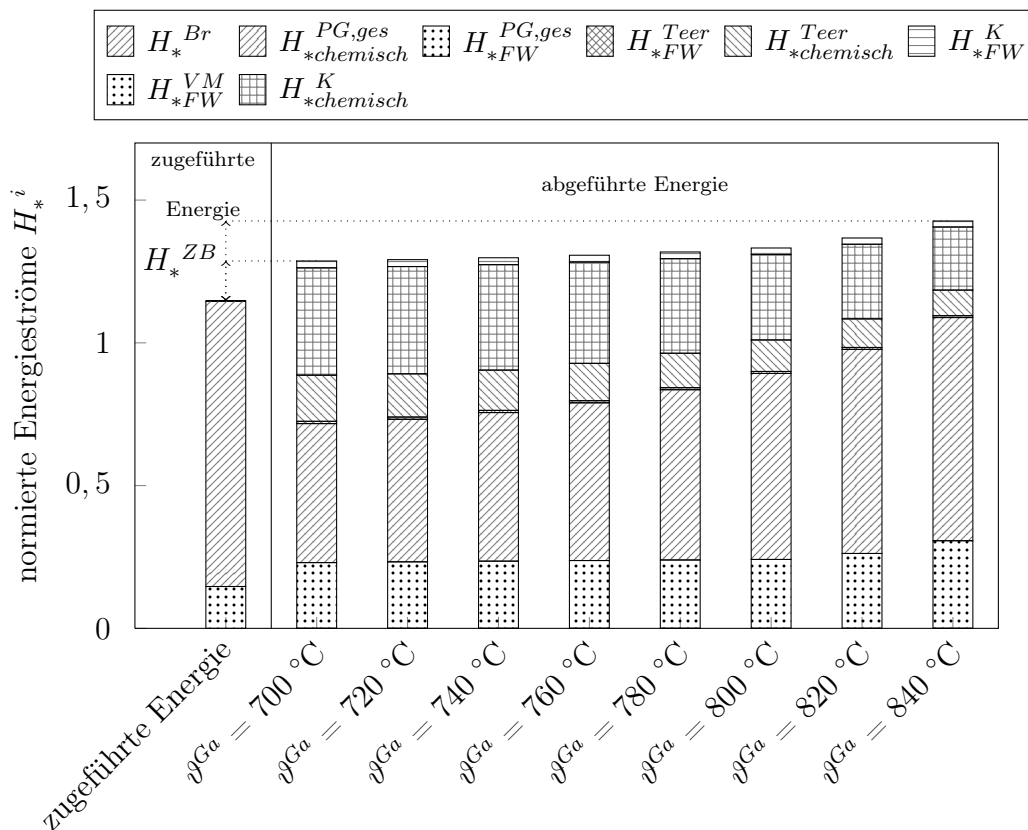


Abbildung 7.9: Normierte Energiebilanz des Vergasungsreaktors ( $\vartheta^{Co} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , S/C:  $1,5 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_\text{C}}$ , Brennstoff: Klärschlamm, Bettmaterial: Quarzsand) ohne Berücksichtigung des Sauerstofftransportes der Asche und ohne Produktgasrückführung

### 7.3.2 Sensitivität des Prozesses auf Betriebsparameter

In Kapitel 7.3 wurde gezeigt, dass die Ergebnisse zwischen den experimentellen Untersuchungen und den in der Prozesssimulation berechneten Ergebnissen gut übereinstimmen. Zur weiteren Überprüfung der Ergebnisse wurde im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse der Einfluss von verschiedenen Rahmendaten auf die Ergebnisse der Simulation untersucht. Bereits in Kapitel 7.3.1 wurde beschrieben, dass die Zirkulationsrate sehr sensitiv auf Veränderungen in der Wärmebilanz reagiert. In diesem Kapitel wird dies präzisiert. Eine ggf. notwendige Produktgasrückführung wurde in dieser Simulationsreihe nicht beachtet. Daher kann die freiwerdende Wärme des Verbrennungsreaktors  $\dot{Q}^{Co}$  negativ sein. Für die Sensitivitätsanalyse wurden folgende Parameter variiert:

- Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$   
(Referenztemperatur: 800 °C, Variation von 700 - 850 °C)
- Verbrennungstemperatur  $\vartheta^{Co}$   
(Referenztemperatur: 900 °C, Variation von 850 - 1000 °C)
- Heizwert des Brennstoffes  $H_u$   
(Referenzwert:  $9,36 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{Br,i.r.}}}$ , Variation im Bereich von  $\pm 20 \%$ )
- Sauerstoffgehalt des Brennstoffes  $\gamma_O$   
(Referenzwert: 35,6 Ma.-%<sub>waf</sub>, Variation im Bereich von  $\pm 20 \%$ )
- Vorwärmung des Dampfes  
(Referenztemperatur: 500 °C, Variation von 400 - 700 °C)
- Wärmeverluste im Bereich von 0 - 20 % der Brennstoffwärmeleistung  
(je die Hälfte im Verbrennungs- und Vergasungsreaktor)

In der Abbildung 7.10 ist der Einfluss der verschiedenen Rahmenparameter auf die Bettmaterialzirkulationsrate  $\Phi_{ZR,Sim}$ , die Produktgasausbeute  $Y_{Sim}^{PG}$  sowie auf den Kaltgaswirkungsgrad  $\eta_{CGE,Sim}^{PG}$  dargestellt. Aus den Ergebnissen dieser Sensitivitätsanalyse folgt, dass, wie bereits in Kapitel 7.3.1 beschrieben, die Brennstoffparameter (Heizwert und Sauerstoffgehalt) einen großen Einfluss auf den Prozess und insbesondere die Zirkulationsrate haben. Daher ist eine präzise Brennstoffanalyse von entscheidender Bedeutung für die Prozesssimulation.

Neben den Brennstoffparametern haben auch die Reaktortemperaturen sowie Wärmeverluste einen großen Einfluss auf die Feststoffzirkulationsrate. Dies wurde erwartet, da zum einen bei einer steigenden Vergasungstemperatur der thermische Energiebedarf des

Vergasungsreaktors durch die steigende Gasausbeute zunimmt, und zum anderen durch die abnehmende Temperaturdifferenz zwischen den Reaktoren die spezifische übertragene Energiemenge pro Bettmasse abnimmt. Bei einer Verbrennungstemperatur von  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ °C}$  und einer Vergasungstemperatur von  $\vartheta^{Ga} = 700 \text{ °C}$  beträgt die Rezirkulationsrate  $\Phi_{ZR,Sim}$  ca.  $8 \text{ kg}_{\text{Bett}}/\text{kg}_{\text{BS,waf}}$ . Dieser Wert kann bis auf  $40 \text{ kg}_{\text{Bett}}/\text{kg}_{\text{BS,waf}}$  bei einer Vergasungstemperatur von  $\vartheta^{Ga} = 840 \text{ °C}$  ansteigen. Auch in Bezug auf den Kaltgaswirkungsgrad zeigt sich, dass eine Erhöhung der Vergasungstemperatur den größten Effekt hat: Durch den zunehmenden Koksumsatz nimmt der Kaltgaswirkungsgrad mit steigender Temperatur zu.

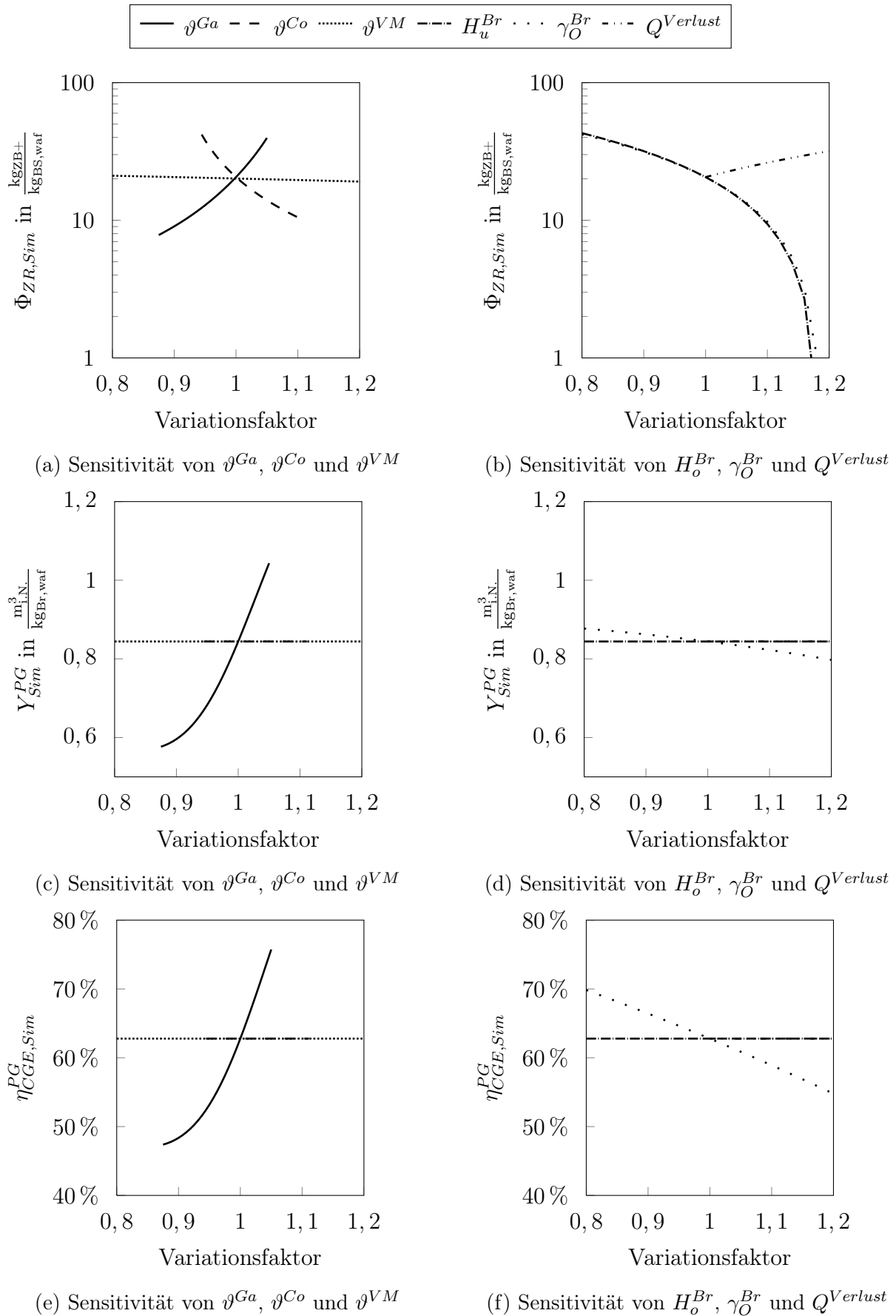


Abbildung 7.10: Sensitivität verschiedener Parameter auf den Vergasungsprozess ohne Berücksichtigung des Sauerstofftransportes der Asche und ohne Produktgasrückführung



## 7.4 Ergebnisse der Prozesssimulation

### 7.4.1 Einfluss verschiedener Verfahrensparameter auf den Vergasungsprozess

Zur Optimierung des Verfahrens wurden verschiedene Betriebsparameter variiert und deren Einfluss auf die Gesamtprozesseffizienz untersucht. Dabei muss, im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Kapitel 7.3.2, noch eine notwendige Rückführung von Produktgas in den Verbrennungsreaktor berücksichtigt werden. Dafür wird durch Schließung der Wärmebilanz des Verbrennungsreaktors der notwendige Anteil  $X_{Sim}^{PG,Rezi}$  an rückgeführtem Produktgas bestimmt.

Zur Bewertung des Gesamtprozesses wurde bereits in Kapitel 2.7.5 die Bewertungsgröße  $\omega_{BNG}$  eingeführt (Gleichung (2.44)). Je nach Anwendung sind unterschiedliche Einzelwirkungsgrade sinnvoll, um den Gesamtprozess zu bewerten. Vereinfacht wurde für den Heizwert des Produktgases ein Nutzungsgrad von  $\eta_{PG} = 1$  und für die nutzbaren Wärmeströme ein Nutzungsgrad von  $\eta_{Wärme} = 0,3$  angenommen.

In einer Simulationsreihe wurde die Vergasungstemperatur  $\vartheta^{Ga}$  im Bereich von 700 - 840 °C und die Verbrennungstemperatur  $\vartheta^{Co}$  in drei Schritten von 860 - 940 °C variiert. In Abbildung 7.11 ist der Einfluss der beiden Reaktortemperaturen auf den Prozess dargestellt.

Aufgrund des deutlich niedrigeren Brennstoffumsatzes bei Klärschlamm im Vergleich zu Holzpellets (siehe Kapitel 6.3.1) ist die freiwerdende Energie durch die Koks- und Teerverbrennung ausreichend, um den Verbrennungsreaktor zu betreiben. Bei geringen Vergasungstemperaturen von  $\vartheta^{Ga} < 800$  °C ist im Verbrennungsreaktor sogar Überschusswärme  $\dot{Q}^{Co}$  vorhanden, welche abgeführt und genutzt werden kann. Abbildung 7.11c zeigt diese Überschusswärme in Abhängigkeit von der Vergaser- und Verbrennungstemperatur.

Abbildung 7.11e zeigt, dass aufgrund der steigenden Gasausbeute bei zunehmender Vergasungstemperatur der Kaltgaswirkungsgrad ansteigt. Erst ab Temperaturen von  $\vartheta^{Ga} > 800$  °C ändert sich der Verlauf. Ab dieser charakteristischen Temperatur ist eine Produktgasrezirkulation (Abbildung 7.11d) notwendig, um den Verbrennungsreaktor zu betreiben.

Auch zeigt diese Abbildung, dass die Verbrennungstemperatur bei Vergasungstemperaturen von  $\vartheta^{Ga} < 800$  °C keinen direkten Einfluss auf den Kaltgaswirkungsgrad hat. Dies resultiert aus den gewählten Vereinfachungen der Simulation: In einem realen

Prozess würde eine steigende Verbrennungstemperatur zu einer geringeren Zirkulationsrate und damit zu einer längeren Verweilzeit des Brennstoffes im Vergasungsreaktor führen. Dies würde zu einer steigenden Gasausbeute (siehe Kapitel 5.7) führen. Der Einfluss der Verweilzeit konnte in diesem Modell nicht abgebildet werden, da in den experimentellen Versuchsreihen der Einfluss der Verweilzeit auf den Brennstoffumsatz nur bei einer Vergasungstemperatur von  $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ °C}$  untersucht wurde. Auf Basis dieser Datengrundlage ist es nicht möglich, den Einfluss der Zirkulationsrate auf den Brennstoffumsatz korrekt abzubilden. Der Einfluss der Zirkulationsrate auf den Brennstoffumsatz wurde folglich im hier verwendeten Modell vernachlässigt.

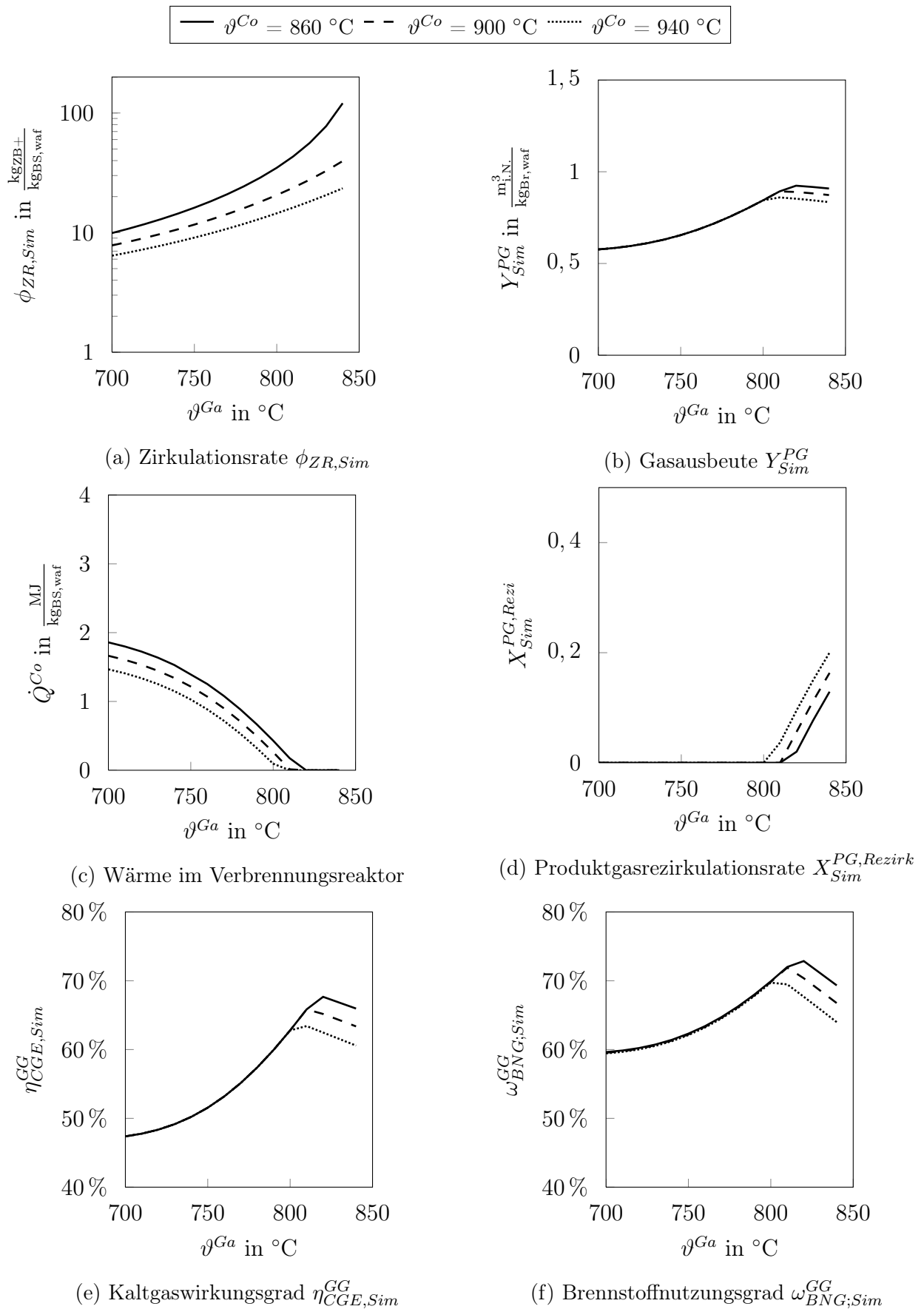


Abbildung 7.11: Einfluss der Vergaser- und Verbrennungstemperatur auf die Wasserdampfvergasung von Klärschlamm ( $S/C = 1,5 \frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{molC}}$ )

### 7.4.2 Einfluss der Asche auf den Prozess

In den bisher gezeigten Simulationsergebnissen wurde der Sauerstofftransport der Asche nicht berücksichtigt. Berücksichtigt man diesen Sauerstofftransport<sup>28</sup>, zeigen sich andere Verläufe der Prozessparameter.

Abbildungen 7.12a und 7.12b zeigen den Kaltgaswirkungsgrad und den Brennstoffnutzungsgrad bei verschiedenen Vergaser- und Verbrennungstemperaturen und einem Bettinventar mit einem hohen Ascheanteil von ca. 92 Ma.-%. In diesen Darstellungen ist ersichtlich, dass der Wirkungsgrad bei zunehmender Vergasungstemperatur nicht immer ansteigt: Durch die steigende Zirkulationsrate bei zunehmender Vergasungstemperatur werden immer größere Anteile des Produktgases von der zirkulierenden Asche oxidiert; der Kaltgaswirkungsgrad sinkt. Die Unstetigkeit im Verlauf des Kaltgaswirkungsgrades  $\eta_{CGE,Sim}^{GG}$  (Abbildungen 7.12a) bei Verbrennungstemperaturen zwischen  $\vartheta^{Co} = 860$  und  $900$  °C ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Temperaturbereich das gesamte  $H_2$  und  $CO$  von der Asche umgesetzt werden kann. In einem realen Prozess ist jedoch solch eine vollständige Oxidation durch Limitierungen des chemischen Gleichgewichtes (siehe Abbildung 5.13) und des Gas-Feststoffkontaktes nicht möglich. Der verbleibende Heizwert des Produktgases resultiert aus den Gaskomponenten  $CH_4$  und  $C_2H_4$ , welche in diesem Modell im Gegensatz zum realen Prozess nicht von der Asche umgesetzt werden. Analog dazu steigt die freiwerdende Wärme  $\dot{Q}^{Co}$  des Verbrennungsreaktors bis zur maximalen Reduktion der Asche und sinkt bei steigender Vergasungstemperatur durch den zunehmenden Wärmebedarf des Verbrennungsreaktors aufgrund der zunehmenden Zirkulationsrate wieder ab. Diese Abbildungen zeigen, dass die Asche einen maßgeblichen Einfluss auf den Prozess hat. Im Vergleich zu den Simulationen, in denen der Ascheinfluss nicht berücksichtigt wurde (Abbildungen 7.6 bis 7.11), ergeben sich andere Verläufe des Wirkungsgrades.

Zur detaillierteren Untersuchung dieses Ascheinflusses wurde in der Simulation der Ascheanteil im zirkulierenden Bettmaterial durch eine Variation der Bettmaterialzugabe beeinflusst und die Auswirkungen auf den Prozess untersucht. Der Aschegehalt im Bettmaterial stellt sich durch das Verhältnis aus zugeführter Brennstoffasche und zugeführtem Frischbett ein (siehe Abbildung 7.13). Um eine möglichst geringe Oxidation des Produktgases zu erreichen (und damit einen hohen Produktgasertrag), ist ein möglichst geringer Ascheumlauf notwendig. Dies kann entweder durch einen niedrigen Ascheanteil im Bettmaterial, oder durch eine hohe Temperaturspreizung zwischen den Reaktoren

---

<sup>28</sup>Basierend auf den experimentellen Untersuchungen von Kapitel 5.9.2.

(und dadurch geringe Zirkulationsrate, siehe Gleichung (7.2)) erreicht werden. In der Prozesssimulation sind der Verbrennungstemperatur keine Grenzen gesetzt, während in einem realen Prozess die maximal erreichbare Verbrennungstemperatur durch das Ascheschmelzverhalten und Emissionsgrenzwerte [115, 212] begrenzt ist. Wird dies berücksichtigt, ist eine maximale Verbrennungstemperatur von ca. 930 °C realistisch. Abbildung 7.13 zeigt den Einfluss des Aschegehaltes im Bett auf den Gesamtprozess bei einer konstanten Verbrennungstemperatur von 930 °C und verschiedenen Vergasungstemperaturen von 720 - 840 °C.

Aus diesen Abbildungen folgt, dass der Aschegehalt im Bett eine bedeutende Größe für den Prozess ist: Bei hohen Aschegehalten oxidiert die Asche einen Großteil des Produktgases und bei zu niedrigen Aschegehalten (bzw. einer zu hohen Make-up Rate  $X^{MU}$ ) führt die Zugabe an kaltem Bettmaterial zu einem erhöhten Energiebedarf des Verbrennungsreaktors und dadurch zu einer erhöhten Produktgasrezirkulation. Der optimale Aschegehalt liegt je nach Vergasungstemperatur zwischen 0,2 - 0,5. Da sich das abgezogene Bettmaterial sehr gut von der Asche trennen lässt (siehe Kapitel 5.9.1), ist die Rückführung von aufbereitetem Bettmaterial möglich.

Abbildung 7.14 zeigt den Einfluss des Aschegehaltes im Bett auf den Gesamtprozess bei einer konstanten Vergasungstemperatur von  $\vartheta^{Ga} = 800$  °C und Verbrennungstemperaturen von 860 - 940 °C. Dabei zeigt sich, dass der Kaltgaswirkungsgrad bzw. der Brennstoffnutzungsgrad mit zunehmender Verbrennungstemperatur zunimmt. Jedoch können bei niedrigen Aschegehalten auch geringere Verbrennungstemperaturen zu einem maximalen Wirkungsgrad führen. Das Wirkungsgradmaximum konnte in dieser Simulationsreihe bei einer maximalen Verbrennungstemperatur von  $\vartheta^{Co} = 940$  °C und einem Ascheanteil von 43 % erreicht werden.

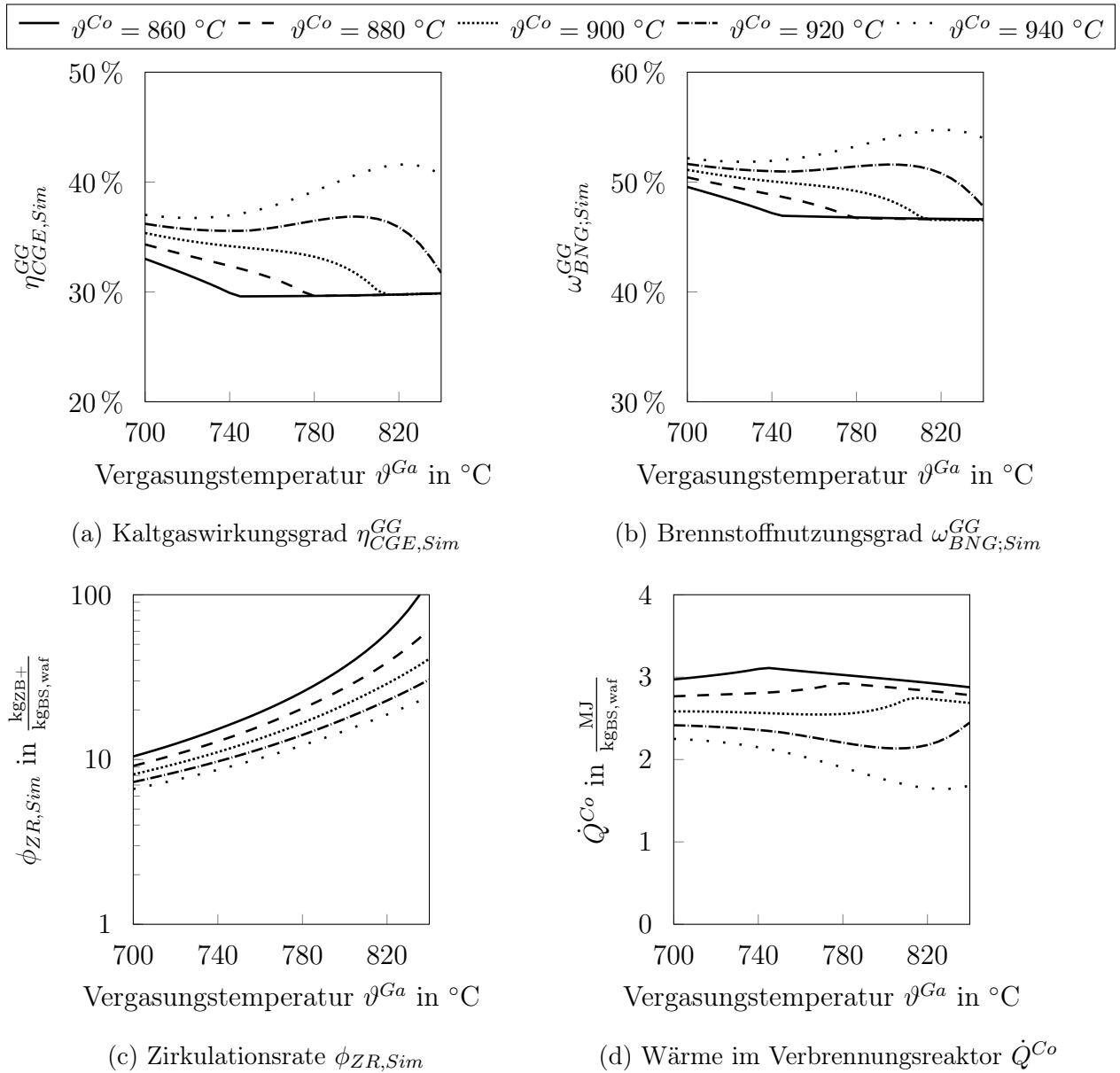


Abbildung 7.12: Einfluss verschiedener Vergaser- und Verbrennungstemperaturen bei einem Ascheanteil von 92 %

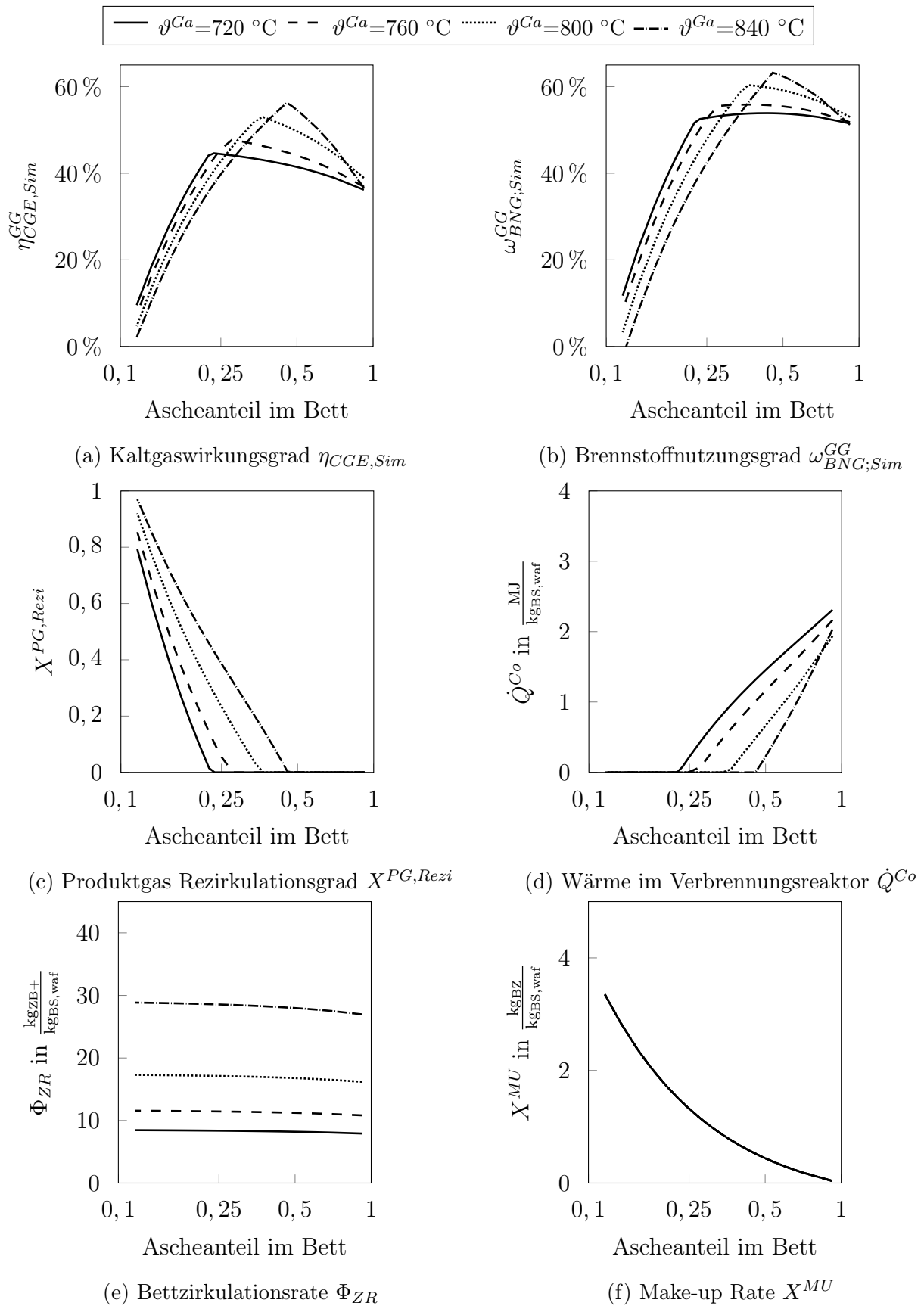


Abbildung 7.13: Einfluss des Ascheanteils auf den Prozess bei verschiedenen Vergasungstemperaturen  $\vartheta^{Ga}$  und einer Verbrennungstemperatur von  $\vartheta^{Co} = 930\text{ °C}$

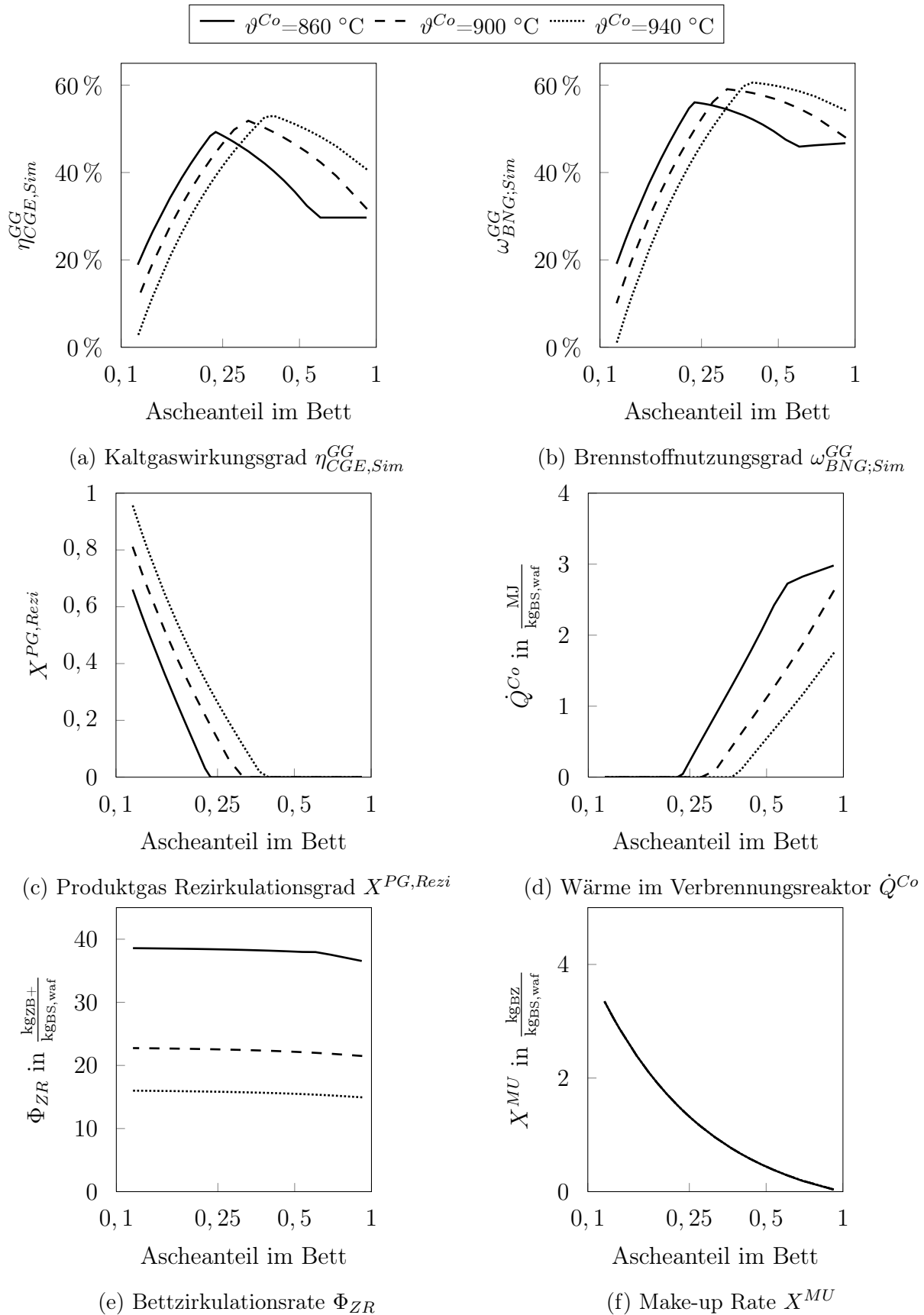


Abbildung 7.14: Einfluss des Ascheanteils auf den Prozess bei verschiedenen Verbrennungstemperaturen  $\vartheta^{Co}$  und einer Vergasungstemperatur von  $\vartheta^{Ga} = 800\text{ °C}$



## 7.5 Zusammenfassung der Prozesssimulation

Zur Bewertung des Gesamtprozesses wurden in diesem Kapitel die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen (Kapitel 5) sowie der Elementarbilanzen (Kapitel 6) genutzt, um eine Prozesssimulation zu erstellen. Die Ergebnisse der Prozesssimulation zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Prozesssimulation.

Energetische Bilanzrechnungen haben gezeigt, dass der über das zirkulierende Bettmaterial in den Vergasungsreaktor eingebrachte Enthalpiestrom nur ein kleiner Anteil der zugeführten Energie ist. Daher können bereits kleine Abweichungen in der Energiebilanz des Vergasungsreaktors zu großen Veränderungen der notwendigen Zirkulationsrate führen. Dabei zeigte sich, dass die gewählten Rahmenbedingungen und insbesondere die Brennstoffparameter Brennwert und Brennstoffzusammensetzung (dabei insbesondere der Sauerstoffgehalt) einen großen Einfluss auf die Energiebilanz des Vergasungsreaktors und auf die Feststoffzirkulationsrate haben.

Auch geht aus den Berechnungen hervor, dass bei der Wasserdampfvergasung von Klärschlamm bis zu einer Vergasungstemperatur von ca. 800 °C keine Produktgaszirkulation notwendig ist.

In den Berechnungen wurde für den Referenzfall ein relativ hoher Kaltgaswirkungsgrad von ca. 64 % erreicht. Je nach Anwendung kann zusätzlich noch die freiwerdende Wärme des Verbrennungsreaktors und die fühlbare Wärme der Gasströme genutzt werden, um die energetische Nutzung zu optimieren. Ebenso zeigte sich, dass der Aschegehalt im Bettmaterial durch die in Kapitel 5.9.2 beschriebenen Aschereaktionen einen großen Einfluss auf den Prozess hat. Je nach Aschegehalt im Bett kann sich dadurch der Kaltgaswirkungsgrad signifikant verringern.

Unter der Annahme einer realistischen Verbrennungstemperatur von 930 °C ergibt sich unter Berücksichtigung des Sauerstofftransportes der Asche eine ideale Vergasungstemperatur von 840 °C bei einem Aschegehalt von 51 % (entspricht einer Make-up Rate von 0,43 kg<sub>ZB+</sub>/kg<sub>BS,waf</sub>). Damit kann ein Kaltgaswirkungsgrad  $\eta_{CGE,Sim}^{GG}$  von 50,4 % bzw. ein Brennstoffnutzungsgrad  $\omega_{BNG}$  von 57,4 % erreicht werden.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

### 8.1 Zusammenfassung

Die Wasserdampfvergasung ist ein allothermes Vergasungsverfahren bei dem in einem Zweibettwirbelschichtprozess Biomasse in ein wasserstoffreiches und stickstoffarmes Produktgas umgewandelt wird.

Für Holzpellets und Holzhackschnitzel wird dieses Verfahren bereits erfolgreich an kommerziellen Anlagen in Österreich, Deutschland und Schweden eingesetzt. Allerdings ist die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens nur bei geringen Brennstoffkosten bzw. bei hohen Vergütungspreisen (z. B. durch Subventionen) gegeben. Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verbessern, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene kostengünstige biogene Brennstoffe wie Klärschlamm, Rinder- und Schweinegülle untersucht. Mittels experimenteller Untersuchungen wurden verschiedene Einflüsse dieser Brennstoffe auf den Wasserdampfvergasungsprozess untersucht. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Untersuchung von Klärschlamm gelegt.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass sich diese biogenen Brennstoffe grundsätzlich als Brennstoff für die Wasserdampfvergasung eignen, allerdings führt deren Verwendung zu zahlreichen Prozessbeeinflussungen. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse und Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden, zusammengefasst:

- In den untersuchten Temperaturbereichen (700 - 820 °C im Vergasungsreaktor und 850 - 950 °C im Verbrennungsreaktor) haben sich keine Aschesmelzen bzw. Bettagglomerationen gebildet. Jedoch können sich bei der Verwendung von Klärschlamm als Brennstoff Sinterklumpen bilden. Je nach Korngröße können diese Sinterklumpen zu hydrodynamischen Problemen im Prozess führen. Verbren-

nungsversuche haben gezeigt, dass sich die Partikelgrößenverteilung dieser Sinterklumpen mittels einer Brennstoffaufbereitung beeinflussen (siehe Kapitel 5.2 und 5.9.1) lässt; das Problem wird dadurch lösbar.

- Die Produktgaszusammensetzung unterscheidet sich zwischen den beiden Brennstoffen nur in geringem Maße. Dagegen ist die Produktgasausbeute bei der Verwendung von Klärschlamm und den beiden Güllen im Vergleich zu Holzpellets geringer (siehe Kapitel 5.3). Auch zeigte sich, dass die Konzentrationen an Begleitgasen im Produktgas (Teer,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Cl), bedingt durch die Zusammensetzung und Struktur der Brennstoffe und deren höhere Stickstoff-, Schwefel- und Chlorkonzentration, deutlich höher ist als bei Holzpellets. Diese erhöhten Begleitgaskonzentrationen müssen bei der Auslegung der Produktgasreinigungsanlagen berücksichtigt werden. Durch Primärmaßnahmen (z. B. die Zugabe von aktiven Bettkomponenten) kann die Begleitgaskonzentration im Produktgas deutlich gesenkt werden. Dabei hat sich insbesondere die Zugabe von Ca-haltigem Material, wie z. B. Kalkstein, als eine kostengünstige und effiziente Maßnahme zur Reduktion der Begleitgaskonzentrationen herausgestellt. Bereits bei einem Kalksteinanteil von 20 Ma.-% im Bettmaterial konnte die Teer-,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration deutlich gesenkt werden (siehe Kapitel 5.3.3).
- Verbrennungsversuche des Vergasungskokes und des Produktgases haben gezeigt, dass die höheren Stickstoff-, Schwefel- und Chlorkonzentrationen im Brennstoff (und im Vergasungskoks) zu erhöhten  $\text{NO}_x$ -,  $\text{SO}_x$ - und HCl-Konzentrationen im Rauchgas des Verbrennungsreaktors führen.

Weiterhin hat auch die hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas einen Einfluss auf die  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas des Verbrennungsreaktors: Durch die Löslichkeit von  $\text{NH}_3$  in der Waschflüssigkeit des Gaswäschers wird Ammoniak aus dem Produktgasstrom abgeschieden und in den Verbrennungsreaktor eingebracht, wo es zu deutlich erhöhten  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Rauchgas führt. Ebenso kann eine Produktgasrezirkulation zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Frachten in den Verbrennungsreaktor einbringen.

Dies muss bei der Auslegung von Rauchgasreinigungsanlagen berücksichtigt werden (siehe Kapitel 5.8).

- Untersuchungen zum Ascheverhalten haben ergeben, dass besonders der Eisenanteil in der Klärschlammmasche zu einem Sauerstofftransport vom Verbrennungs-

den Vergasungsreaktor führen kann. Durch diesen Sauerstofftransport kann sich die Produktgasausbeute deutlich reduzieren (siehe Kapitel 5.9.2).

- Ebenso erschweren Schwermetallkonzentrationen im Brennstoff (insbesondere bei Klärschlamm) eine spätere Nutzung der Asche. Unter den vorliegenden Bedingungen werden nur geringe Anteile der Schwermetalle aus dem Feststoff in die Gasphase überführt. Eine ausreichende Schwermetallentfrachtung im Vergasungsprozess ist daher vermutlich nicht möglich. Die Nutzbarkeit der Aschen ist folglich stark abhängig von der jeweiligen Schwermetallkonzentration des verwendeten Brennstoffes (siehe Kapitel 5.9.3). Der Vergleich verschiedener Literaturquellen hat gezeigt, dass sich diese bei Klärschlämmen deutlich unterscheiden kann.

Ausgehend von den experimentellen Untersuchungen wurden die Brennstoffhauptelemente (C, H, O, N, S, Cl) über den Vergasungsprozess bilanziert. Diese Bilanzen bildeten die Grundlage für die darauf aufbauende Prozesssimulation. Diese Prozesssimulation wurde auf die Vergasung von Klärschlamm beschränkt.

- Die Produktgasausbeute und -zusammensetzung des Prozessmodelles stimmte gut mit den experimentell gewonnenen Werten überein. Die Ergebnisse der Prozesssimulation werden daher als plausibel angesehen.
- Energiebilanzen des Prozesses zeigten, dass (bedingt durch den niedrigen Brennstoffumsatz von Klärschlamm) bis zu einer Vergasungstemperatur von 800 °C keine Produktgasrezirkulation notwendig ist, um den Vergasungsprozess zu betreiben. Es ist sogar eine Auskopplung von Nutzwärme aus dem Verbrennungsreaktor möglich.
- Parametervariationen zeigten, dass die Ergebnisse der Simulation und insbesondere der Zirkulationsrate sehr stark von den Brennstoffparametern abhängen. Besonders beim Sauerstoffgehalt und dem Brennwert des Brennstoffes können bereits kleine Änderungen von nur wenigen Prozent die Zirkulationsrate stark beeinflussen.
- Auch zeigte sich, dass der Sauerstofftransport zu einer deutlichen Senkung der Produktgasausbeute und des Kaltgaswirkungsgrades führt. Um diesen Sauerstofftransport zu minimieren, ist eine hohe Temperaturspreizung zwischen den Reaktoren bzw. eine hohe Make-up Rate (um den Ascheanteil im zirkulierenden Bettmaterial zu senken) notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Einflüsse biogener Brennstoffe auf die Wasserdampfvergasung untersucht. Dabei wurden weitreichende Erkenntnisse und Ergebnisse erzielt, sowie Lösungsansätze vorhandener Problematiken aufgezeigt. Diese Arbeit kann folglich als Grundlage genutzt werden, um einen kommerziellen Prozess auslegen zu können.

## 8.2 Ausblick

Aufbauend auf dieser Arbeit sollten weitere Aspekte untersucht werden, um das Verständnis aller ablaufenden thermochemischen Reaktionen und Vorgänge zu verbessern. Dabei besteht noch großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf in detaillierten Untersuchungen zur Entstehung und Zusammensetzung der Begleitgase im Produktgas des Vergasungsreaktors und im Rauchgas des Verbrennungsreaktors, sowie in weiterführenden Untersuchungen um diese zu senken. Dies kann mittels Primärmaßnahmen wie z. B. verschiedenen Bettadditiven erfolgen, oder auch über Sekundärmaßnahmen wie z. B. katalytische Filterkerzen [188, 189]. Für beide Ansätze ist neben der Begleitgasreduktionseffizienz auch die Standzeit zu untersuchen.

Daher ist ein aktuelles Entwicklungsziel die Produktion eines hochwertigen und schadstoffarmen Produktgases, um zusätzliche Produktgasnutzungsmöglichkeiten wie z. B. verschiedene Syntheseverfahren neben der Verbrennung in Motoren, Turbinen oder Kesseln zu ermöglichen. Durch einen höheren Erlös vieler Syntheseprodukte kann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert werden [134].

## 8.3 Rückgewinnung von Ressourcen

Für eine nachhaltige Biomassenutzung ist die Rückgewinnung von Ressourcen ein wichtiger Aspekt. In aktuellen Diskussionen ist die Rückgewinnung von Phosphaten ein wichtiges Thema und ein erklärtes politisches Ziel.

### 8.3.1 Phosphor als Ressource

Ein mögliches Konzept zur Rückgewinnung von Phosphaten aus Klärschlammaschen wurde bereits auf einer Tagung der Deutschen Phosphor Plattform vorgestellt [211]: Bei diesem Verfahrenskonzept wird die Klärschlammasche als Einsatzstoff für das Stuttgarter Verfahren<sup>©</sup> verwendet [165]. Die technische Machbarkeit des Stuttgarter Ver-

fahrens wird in Offenburg im Demonstrationsmaßstab nachgewiesen. Damit lassen sich Schadstoffkonzentrationen im Endprodukt (Struvit bzw. Ammoniummagnesiumphosphat) erreichen, welche weit unterhalb des Grenzwertes liegen [166]. Untersuchungen zur Nutzung von Klärschlammasche als Einsatzstoff für dieses oder andere Verfahren und der Aufbau von Demonstrationsanlagen können Teil von zukünftigen Entwicklungsprojekten sein.

### 8.3.2 Rückgewinnung von Ammoniak

Aktuell werden ca. 1,2 % des weltweiten Primärenergiebedarfs für die Produktion von Ammoniakdüngern verwendet [125, 225]. Überwiegend wird dafür das Haber-Bosch Verfahren zur Produktion von  $\text{NH}_3$  als Grundstoff eingesetzt. Als Brennstoff wird dafür (fossiles) Erdgas verwendet. Bei der Wasserdampfvergasung von biogenen Brennstoffen (insb. Klärschlamm) ist, aufgrund der hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas (siehe Kapitel 5.3.3), eine Abscheidung von  $\text{NH}_3$  aus dem Produktgasstrom eine attraktive Möglichkeit, um einen zusätzlichen Wertstoffstrom zu erzeugen und um gleichzeitig fossile Energieträger durch regenerative Quellen zu substituieren. Als möglicher Ansatz kann die unterschiedliche Löslichkeit von  $\text{NH}_3$  in wässrigen Lösungen, in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert, genutzt werden [184].





# Anhang A

## Potential an biogenen Brennstoffen und Einsetzbarkeit als Brennstoff

Für den Begriff Biomasse gibt es keine eindeutige allgemeingültige Definition. Allerdings definiert die “Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen“ Biomasse als:

“den biologisch abbaubaren Teil von Erzeugnissen, Abfällen und Brennstoffen der Landwirtschaft mit biologischem Ursprung (einschließlich pflanzlicher und tierischer Stoffe), der Forstwirtschaft und damit verbundener Wirtschaftszweige einschließlich der Fischerei und der Aquakultur sowie den biologisch abbaubaren Teil von Abfällen aus Industrie und Haushalten“ [98].

Andere Quellen verwenden ähnliche Definitionen [44, 45, 105].

Mit einem Anteil von 6,7 % des Primärenergieverbrauchs der Bundesrepublik Deutschland entfällt auf die Biomasse der größte Anteil aller erneuerbaren Energiequellen (bezogen auf das Jahr 2014) [16]. Insbesondere bei der Wärmeproduktion aus erneuerbaren Energien ist der Anteil von Biomasse dominant [231].

Die in Deutschland produzierte Biomasse wird überwiegend stofflich (z. B. Bauholz, Möbel, Papierindustrie) oder als Nahrungs- und Futtermittel genutzt [37]. Jedoch ist der Anteil an energetisch genutzter Biomasse in der letzten Dekade stark gestiegen: So wurde bereits 2010, je nach Quelle, zwischen 38 % und 50 % des geschlagenen Holzes für die Energieproduktion verwendet [10, 104, 223]; sowie wurden auf 18 % der landwirtschaftlichen Nutzfläche Pflanzen für die Energieproduktion angebaut [157]. Es wird erwartet, dass dieser Anteil weiter steigt [157]. Dadurch treten Nutzungskonflikte, wie

die in öffentlichen Diskussionen und populärwissenschaftlichen Schriften oft genannte “Tank oder Teller Debatte“<sup>29</sup> auf.

Um einen Konflikt zu vermeiden, ist es ein Bestreben, möglichst nur Biomassepotentiale für die Energieerzeugung zu nutzen, welche nicht in Konkurrenz zu anderen Nutzungspfaden stehen. Zur Abrundung dieser Arbeit soll anhand verschiedener Literaturquellen das zur Verfügung stehende Potential an (Rest-) Holz, Klärschlamm sowie Rückstände aus der Tierhaltung (insb. Rinder- und Schweinegülle) abgeschätzt werden.

## A.1 Potential von holzartigen Brennstoffen

Die zum aktuellen Zeitpunkt am häufigsten verwendeten biogenen Brennstoffe sind holzartige Biomassen. Für diesen Brennstoff sprechen insbesondere Eigenschaften wie eine hohe Energiedichte sowie eine niedrige Asche- bzw. Schadstoffkonzentration. Die gesamte bewaldete Fläche in Deutschland betrug im Jahr 2013 ca. 11,3 Mio. ha, wovon 95,5 % für die Holzproduktion zur Verfügung standen. Daraus wurden 2013 ca. 40,2 Mio. t Holz gewonnen [223]. Damit ist das Potential von Stammholz bereits weitgehend ausgeschöpft und eine zusätzliche energetische Nutzung würde zu Verdrängungseffekten, bzw. zu einer nicht nachhaltigen Waldbewirtschaftung führen. Das Potential an Schwach- und Waldrestholz, sowie an Landschaftspflegematerial ist jedoch noch nicht vollständig ausgeschöpft. Als Schwach- bzw. Waldrestholz werden Stoffströme bezeichnet, welche aus waldwirtschaftlichen Gründen geschlagen werden müssen (z. B. dünne Stämme, Äste, Reisig, Rinde), oder erntetechnisch bedingte Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle der Stammholzernte [130]. Als Definition für Schwach- bzw. Waldrestholz wird in der Regel eine Ast- bzw. Stammdicke von  $< 8$  cm angegeben. Als Landschaftspflegematerial werden die organischen Biomasseabfälle aus der Pflege von (öffentlichen) Flächen wie Parkanlagen, Sportplätzen, Friedhöfen, Straßenrändern sowie Flächen, die aus Landschafts- oder Umweltschutzgründen gepflegt werden bezeichnet [130]. Bei der Nutzung dieses Potentials muss berücksichtigt werden, dass sich nur ein Teil als Brennstoff eignet. Kaltschmitt schätzt das für die energetische Verwertung nutzbare Potential auf etwa ein bis zwei Drittel des Gesamtpotentials [130].

---

<sup>29</sup>Die Tank oder Teller Debatte beschreibt die Konkurrenz von Lebensmittel- und Energiepflanzenproduktion. Kritiker befürchten, dass eine verstärkte energetische Biomasseproduktion zu Lebensmittelpässen, insb. in ärmeren Ländern führen kann.

## A.2 Potential von Klärschlamm

Zwar wird Klärschlamm in der Biomasseverordnung [44] ausdrücklich nicht als Biomasse anerkannt, trotzdem soll dieser Stoff im Rahmen dieser Arbeit als biogener Reststoff definiert werden. Deutschland besitzt ein sehr hoch entwickeltes Abwasserbehandlungsnetz. So sind z. B. in Deutschland über 93 % der Bevölkerung an ein tertiäres<sup>30</sup> Klärsystem angeschlossen [99]. In Klärwerken wird der bei den verschiedenen Klärstufen anfallende Rückstand gesammelt und in Gärtanks fermentiert. Der nach der biologischen Fermentation verbleibende Rückstand wird als Klärschlamm bezeichnet. Pro Einwohner werden jährlich durchschnittlich 150 kWh<sub>th.</sub> an organischer Masse in ein Klärwerk eingebracht. Davon werden 54 % in die Schlammverfäulung eingebracht. Dort wird zum einen der Rohschlamm in Biogas umgesetzt und zum anderen biologisch stabilisiert und ein Großteil der Keime (z. B. Coli, Hepatitis ect.) abgetötet. Nach der Faulung verbleiben 27 % des Eingangstroms oder  $40,5 \text{ kWh}_{\text{th.}} \cdot (\text{E} \cdot \text{a})^{-1}$  als energetisch nutzbares Klärschlammpotential [56]. Bezogen auf die Einwohnerzahl Deutschlands entspricht dies einem Energiepotential von 3265 GWh<sub>th.</sub>/a bzw. 11,7 PJ<sub>th.</sub>/a.

Das Statistische Bundesamt beziffert die im Jahr 2001 anfallende Klärschlammmenge aus sämtlichen 10188 kommunalen Abwasserreinigungsanlagen Deutschlands auf ca. 2,43 Mio. t<sub>TS</sub> [230]. Die Genesis Datenbank des Statistischen Bundesamtes zeigte für das Jahr 2014 etwas geringere Werte von 1,81 Mio. t<sub>TS</sub> auf [66]. Hochrechnungen anhand der Angaben des Hauptklärwerkes der Stadt Stuttgart ergeben Werte von 1,84 Mio t<sub>TS</sub> [221].

### A.2.1 Aktuelle Klärschlammnutzung in Europa und Deutschland

In Europa unterscheidet sich die Klärschlammnutzung deutlich zwischen den verschiedenen Ländern. Während z. B. in den Niederlanden oder in Belgien nahezu 100 % des anfallenden Klärschlammes verbrannt wird, so wird in den osteuropäischen Ländern nahezu kein Klärschlamm verbrannt, sondern entweder auf Deponien entsorgt oder als Ersatzdünger in der Landwirtschaft genutzt [163]. In Deutschland sank der Anteil des landwirtschaftlich genutzten Klärschlammes auf aktuell ca. 27 % (EU27: ca. 42 %) ab; der Anteil der Verbrennung stieg auf ca. 60 % (EU 27: ca. 27 %) [66, 163]. Der landwirtschaftlich genutzte Anteil wird (in Deutschland) künftig weiter sinken und der

---

<sup>30</sup>Als Tertiärklärung ist eine biologische Reinigung mit einer Nitrat- und Phosphorfällung definiert [14]

thermisch genutzte Anteil weiter ansteigen. Jedoch unterscheiden sich zum aktuellen Zeitpunkt in Deutschland die Entsorgungswege zwischen den einzelnen Bundesländern stark.

Aktuell wird der größte Teil (ca. 47 %) des verbrannten Klärschlammes in Kraftwerken mitverbrannt. Nur ungefähr ein Drittel wird in gesonderten Mono-Verbrennungsanlagen verbrannt [240]. Bedingt durch das Ziel einer verstärkten Nutzung der in der Klärschlammmasche enthaltenen Mineralien ist eine Mitverbrennung zukünftig nicht mehr erwünscht. Bei diesem Entsorgungspfad vermischt sich die Klärschlammmasche mit anderen Brennstoffaschen; eine Rückgewinnung der Mineralien (insb. Phosphor) ist somit nur mit großem Aufwand möglich. Dies führt zu einem zukünftigen Bedarf an neuen Mono-Verbrennungsanlagen. Dieses Neubaupotential bietet die Möglichkeit, alternative Technologien zu Verbrennungsanlagen zu betrachten, wie z. B. die in dieser Arbeit untersuchte Wasserdampfvergasung.

## A.2.2 Rückgewinnung von Mineralien und Nährstoffen

Insbesondere bei Klärschlamm sind neben den organischen Anteilen auch die anorganischen Bestandteile der Asche interessant. So rückte die Rückgewinnung von Phosphor in den letzten Jahren verstärkt in den politischen Fokus. Theoretisch können etwa 60 % der notwendigen Phosphorimporte durch recyceltes Phosphor aus Klärschlamm ersetzt werden [27]. Aktuell wird ein Großteil des weltweiten Phosphorbedarfs aus fossilen Quellen gedeckt; davon wird der größte Teil (ca. 82 %) für die Erzeugung von Düngestoffen verwendet [33]. Ein Großteil des weltweiten Phosphorbedarfs wird von nur wenigen Ländern wie China, USA, Marokko und Russland gedeckt [232]; zudem befinden sich über 90 % der weltweiten Phosphor-Ressourcen in Marokko (bzw. Westsahara) und China [173]. In Westeuropa gibt es keine nennenswerten Ressourcen [33]. Zwar ist die statische Reichweite der globalen Phosphor-Reserven mit 250 - 300 Jahren noch sehr hoch (statische Reichweite Ressourcen: > 1100 Jahre) [33], allerdings weisen die ergiebigsten Quellen in Marokko und Westsahara eine erhöhte Kadmium Konzentration von > 50 mg<sub>Cd</sub>/kg<sub>P</sub> auf [33].

Aufgrund der hohen Bedeutung einer zuverlässigen Phosphor Versorgung für die Ernährungssicherheit ist eine Verminderung der Abhängigkeit von Importen durch eine verstärkte Rückgewinnung von Phosphaten aus Klärschlämmen ein erklärtes Ziel der Bundesregierung. Dazu wurde das Kreislaufwirtschaftsgesetz überarbeitet [43]. Parallel dazu arbeitet das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicher-

heit an einer Verordnung zur Phosphorgewinnung mit dem Arbeitstitel “Verordnung zur Nutzung wertgebender Bestandteile von Klärschlämmen bei nicht bodenbezogener Verwertung (AbfPhosV)“, um einen rechtlichen Rahmen für die Rückgewinnung von Phosphaten aus Klärschlämmen zu schaffen [28]. Dieses Ziel wurde sowohl im Koalitionsvertrag des 23. Bundeskabinetts vom 16.12.2014 [49] als auch in den Koalitionsvertrag diverser Landesregierungen (wie z. B. der 16. Landesregierung Baden Württembergs [164]) aufgenommen.

## A.3 Potential von Tiergülle

Je nach Tierart entstehen unterschiedliche Mengen und Arten an tierischen Ausscheidungen. Dabei gibt es eine Vielzahl von, oftmals lokal verwendeten, Begrifflichkeiten, um Tierausscheidungen wie Mist, Gülle oder Dung zu definieren. Genaue Definitionen der unterschiedlichen Begrifflichkeiten können in verschiedenen Quellen nachgelesen werden [95, 145].

### A.3.1 Phänomen des Gülleüberschusses

Die zunehmende Konzentration der Viehbestände in Deutschland verlagert den Gülleanfall von der Fläche auf wenige Regionen [53]. So sank z. B. die Zahl der landwirtschaftlichen Betriebe mit Schweinehaltung in Deutschland von 1950 - 2007 von ca. 2,4 Mio auf 80500 (ähnliche Trends gelten auch für die Rinder- und Geflügelhaltung) [67]. Trotz der starken Abnahme der Anzahl an tierhaltenden Betrieben ist der Viehbestand konstant geblieben, sogar mit einem (insbesondere bei Geflügel) steigenden Trend [224]. Durch die zunehmende Konzentrierung der Tierhaltung auf wenige Regionen (bei der Rinderzucht auf die Regionen zwischen Düsseldorf und Kiel sowie auf die südlichen und östlichen Regionen Bayerns; bei der Schweinezucht auf die Region zwischen Düsseldorf und Hamburg) [53], fallen dort hohe Güllemengen auf begrenztem Raum an. In diesen Regionen können diese oftmals nicht komplett als Wirtschaftsdünger<sup>31</sup> verwendet werden [12]. Zum Schutz vor Überdüngung und zum Schutz von Gewässern wird in der Düngemittelverordnung ein Grenzwert von maximal  $170 \text{ kg}_N \cdot (\text{ha} \cdot \text{a})^{-1}$  als Höchstgrenze für die Ausbringung von Düngemitteln angegeben [146]. Trotzdem wird bereits in zahlreichen Gebieten mit einer hohen Tierhaltungs-

---

<sup>31</sup>Organische Stoffe (z. B. Gülle oder Mist) die in der Landwirtschaft anfallen und als Düngestoff geeignet sind

dichte der Nitratgrenzwert von  $50 \text{ mg}_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{l}^{-1}$  im Grundwasser überschritten [196]. In flächenarmen und tierreichen Ländern wie z. B. den Niederlanden ist dieses Problem verschärft vorhanden. Durch diesen lokalen Gülleüberschuss fallen bei den landwirtschaftlichen Betrieben hohe Kosten für den Transport und die Entsorgung der Gülle an. Die dadurch steigenden Betriebskosten der landwirtschaftlichen Betriebe senken die Rentabilität und führen zu steigenden Lebensmittelpreisen. Die energetische Nutzung stellt eine Möglichkeit dar, diesen Gülleüberschuss optimal zu verwerten.

### A.3.2 Gülle als Brennstoffpotential

Zur Bewertung des Brennstoffpotentials ist eine Abschätzung der gesamten verfügbaren Menge notwendig. In einer Studie von Kaltschmitt wird das Potential an technisch nutzbarer Trockenmasse auf 15,5 Mio.  $t_{\text{TS}}/\text{a}$  geschätzt [130]. Dabei wird angenommen, dass eine energetische Güllenutzung erst ab einer gewissen Betriebsgröße sinnvoll realisierbar ist. Zum Vergleich wird der Tierbestand in Deutschland nach Angaben des statistischen Bundesamtes [65] mit den tierartspezifischen Ausscheidungen nach Kerschberger und Wellinger [132, 238] multipliziert. Auch hier wurden wie bei der Studie von Kaltschmitt kleinere Betriebe nicht berücksichtigt [70]. Mittels dieser Methodik berechnet sich ein Potential von 15 - 22,7 Mio.  $t_{\text{TS}}/\text{a}$  [201]. Andere Studien gehen von einem Gesamtaufkommen von 12,7 - 26 Mio.  $t_{\text{TS}}/\text{a}$  aus [36, 68].

## A.4 Thermische Nutzung der Brennstoffe

Tabelle A.1 fasst die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Potentiale zusammen. Als Heizwert wurden für Restholz ein Wert  $17 \text{ MJ}/\text{kg}_{\text{i.r.}}$ , für Klärschlamm ein Wert von  $9,5 \text{ MJ}/\text{kg}_{\text{i.r.}}$  und für Gülle ein Wert von  $15,0 \text{ MJ}/\text{kg}_{\text{i.r.}}$  angenommen.

Tabelle A.1 zeigt, dass Klärschlamm ein interessantes Brennstoffpotential in einer Größenordnung von ca.  $15 \text{ PJ}/\text{a} \pm 5,7 \text{ PJ}/\text{a}$  hat. Bedingt durch die konstante Verfügbarkeit, den niedrigen bzw. teilweise sogar negativen Brennstoffkosten sowie die oftmals zentrale Verfügbarkeit, bietet diese Biomasse ein großes Potential als Brennstoff. Auch ist davon auszugehen, dass es in naher Zukunft einen zusätzlichen Bedarf an Klärschlamm Entsorgungsanlagen geben wird (siehe Kapitel A.2.2). Für Gülle schwankt das von den verfügbaren Quellen angenommene Potential sehr stark und bewegt sich in Bereichen von  $275 \text{ PJ}/\text{a} \pm 100 \text{ PJ}/\text{a}$ . Jedoch muss berücksichtigt werden, dass nur ein kleiner Teil dieses Potentials für die energetische Nutzung zur Verfügung steht, da ein

Tabelle A.1: Brennstoffpotentiale verschiedener biogener Brennstoffe

	Quelle	Potential in Mio. t <sub>TM</sub> /a	Potential in PJ/a
Klärschlamm	statistisches Bundesamt [230]	2,43	23,1
	Genesis Datenbank [66]	1,81	17,2
	Hauptklärwerk Stuttgart [221]	1,84	17,5
	Cornel et. al. [56]	1,23	11,7
	Kaltschmitt [130]	15,5	132,5
Gülle	eigene Berechnungen [65, 132, 238]	15 - 22,7	225 - 340,5
	NaWaM [36]	25,9	389
	Statistisches Bundesamt [36, 68]	12,7	191
	Kaltschmitt [130]	16,6	282
Schwach- und Waldrestholz	Dieter [77]	16,6	282
	Kaltschmitt [130]	0,8 - 1,6	14 - 27,2
Landschafts- pflegematerial	Kaltschmitt [130]	0,8 - 1,6	14 - 27,2

Großteil als Wirtschaftsdünger bereits stofflich genutzt wird. Weiterhin ist eine Sammlung der Tierausscheidungen nur bei einer Stallhaltung sinnvoll, wobei die niedrigen Trockensubstanzgehalte zu hohen Transportmassen und dadurch zu hohen Logistikkosten führen. Die notwendige Energie zur Trocknung dieser oftmals sehr feuchten Biomassen muss ebenfalls berücksichtigt werden. Das hohe Potential zeigt aber, dass insbesondere in Regionen mit einer sehr hohen Nutztierdichte eine energetische Nutzung sinnvoll sein kann. Im Bereich der holzförmigen Biomassen müssen Konkurrenzsituationen zwischen verschiedenen Nutzungsmethoden berücksichtigt werden. So wird ein Großteil des Schwach- und Waldrestholzes bereits energetisch genutzt (z. B. für die Produktion von Holzpellets oder Holzhackschnitzeln). Bedingt durch den relativ hohen Preis ist eine energetische Nutzung von holzartigen Brennstoffen wirtschaftlich schwierig bzw. oftmals nur mit hohen Subventionen möglich [48]. Eine zusätzlich gesteigerte Holzentnahme aus den Wäldern ist nicht sinnvoll, da es zu einer Schwächung der Humusdecke führt.

Zusammengefasst lässt sich insbesondere Klärschlamm sowie Gülle als vielversprechendes Brennstoffpotential identifizieren. Durch die energetische Nutzung des biogenen

Anteils dieser Brennstoffe lässt sich zusätzliche erneuerbare Energie erzeugen, ohne Nutzungskonflikte zu schaffen. Biologische Schadstoffe wie z. B. Nitrate, Pathogene und Medikamentenrückstände werden bei einer thermischen Nutzung zersetzt und deren Freisetzung in die Umwelt und Gewässer kann verhindert werden.



# Anhang B

## Beschreibung der Gasmesstechnik

### B.1 Kontinuierliche Gasanalytik

#### B.1.1 Messung von Produktgasen

Die Messung der Gaszusammensetzung von Produktgasen aus Vergasungsprozessen stellt die Gasanalytik vor Herausforderungen. Aufgrund des hohen Gehaltes an kondensierbaren Gaskomponenten (Dampf, Teere) ist vor der Analyse eine Gasaufbereitung notwendig, um ein Auskondensieren von Komponenten in den Gasanalysatoren zu verhindern. In vorangegangenen Arbeiten am IFK hat sich eine Gaswäsche in Isopropanol als zuverlässige Aufbereitungsmethodik herausgestellt. In Isopropanol lassen sich insbesondere Feuchtigkeit und Teere zurückhalten, ohne die Konzentration der Permanentgaskomponenten ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2 - C_4$ ,  $CO_2$ ) zu verändern. Aufbauend auf bisherigen Erfahrungen wurde eine optimierte Gasaufbereitungsmethode (dargestellt in Abbildung B.1a) entwickelt und aufgebaut.

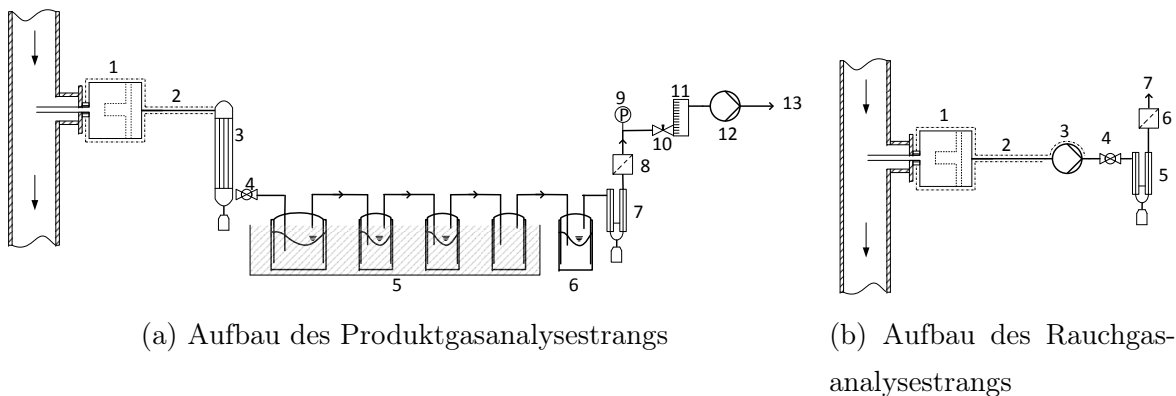


Abbildung B.1: Aufbau der Gasanalysestränge

Die Entstaubung des Gases erfolgt in einem auf 180 °C beheizten Gasfilter (1). Über eine auf 180 °C beheizte Analyseleitung (2) wird das Gas in einen wassergekühlten Rohrbündelwärmeübertrager (3) geleitet. In diesem Gaskühler kondensiert die Feuchtigkeit sowie ein Großteil der Teere. Nach einem Absperrhahn (4) wird das Gas durch vier auf -5 °C gekühlte in Serie geschaltete Waschflaschen geleitet. Die erste Waschflasche ist mit einer Mischung aus Isopropanol und Wasser gefüllt (zur Zurückhaltung von Salzen). Die folgenden beiden Waschflaschen sind mit Isopropanol gefüllt. Die vierte Waschflasche wird leergelassen, um ausgetragene Flüssigkeit aufzufangen. In diesen Waschflaschen werden die im Gaskühler nicht kondensierten Teerkomponenten (überwiegend Teere mit einem geringen Siedepunkt wie BTX) zurückgehalten. Verdampftes Isopropanol sowie verschiedene Aerosole werden in einer darauffolgenden mit Wasser gefüllten Waschflasche (6) zurückgehalten. In einem auf 3 °C gekühlten Messgaskühler (7) wird die verbleibende Feuchtigkeit abgeschieden. Nach einer Feinfiltration (8) mit 0,1  $\mu\text{m}$  kann über ein Nadelventil (10) der Durchfluss eingestellt und in einem Rotameter (11) abgelesen werden. Eine Messgaspumpe (12) fördert das Gas zu den Gasanalysatoren (13). Ein Manometer (9) zeigt den Druck im Messgasstrang an. Dadurch können mögliche Verstopfungen rechtzeitig erkannt werden. Die Analyse des gereinigten Gases erfolgt in verschiedenen Gasanalysatoren (siehe Kapitel B.1.3).

### B.1.2 Messung von Rauchgasen

Bei der Messung von Rauchgasen erfolgt die Entstaubung des Gases ebenfalls in einem auf 180 °C beheizten Gasfilter (1). Über eine auf 180 °C beheizte Analyseleitung (2) wird das Gas zur auf 180°C beheizten Messgaspumpe (3) geleitet. Die Messgaspumpe fördert das Gas zur Feuchtigkeitskondensation in einen Messgaskühler (4). Nach einer Feinfiltration (6) erfolgt die Analyse des gereinigten Gases in verschiedenen Gasanalysatoren (siehe Kapitel B.1.3). Für die Messungen mit einem FTIR wurde der gesamte Gasmessstrang auf 180 °C beheizt, um ein Auskondensieren von Gaskomponenten zu verhindern. Der Aufbau dieses Gasstrangs ist in Abbildung B.1b dargestellt.

### B.1.3 Verwendete Gasanalysatoren

Die Zusammensetzung der aufbereiteten Gase wurde mit mehreren Gasanalysatoren analysiert. Tabelle B.1 fasst die verwendeten Gasanalysatoren und deren Messprinzipien zusammen. Auf eine detaillierte Beschreibung der Messprinzipien soll verzichtet werden. Stattdessen wird auf einschlägige Literatur und Herstellerangaben verwiesen.

Tabelle B.1: Verwendete Gasanalysatoren und deren Messprinzipien

<b>Vergasungsgase</b>			
ABB AO2020	[4]	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	(Wärmeleitfähigkeit)
		CO, CO <sub>2</sub>	(NDIR)
		O <sub>2</sub>	(Paramagnetismus)
Agilent 490 Micro GC	[11]	CO, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	(Wärmeleitdetektor)
		CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	(Wärmeleitdetektor)
Bartex Hydrophil	[22]	H <sub>2</sub> O	(Kondensation)
<b>Verbrennungsgase</b>			
ABB EL3020	[5]	CO, CO <sub>2</sub>	(NDIR)
		O <sub>2</sub>	(Paramagnetismus)
		SO <sub>2</sub>	(UV-Absorption)
Emerson	[97]	NO, NO <sub>2</sub>	(Chemilumineszenz)
Gasmet DX4000	[15]	H <sub>2</sub> O, HCl, NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	(Fourier-Transform- Infrarotspektrometer)

## B.2 Diskontinuierliche Gasmesstechnik

Wie bereits in Kapitel 2.7.2 angemerkt, sind genaue Kenntnisse über die Konzentration der Begleitgase in den Gasströmen notwendig, um Gasreinigungs- und Gasaufbereitungsanlagen auslegen zu können. Jedoch ist die Messung der Begleitgaskonzentrationen nicht mit den am IFK vorhandenen Gasanalysatoren möglich. Daher wurde zur Messung dieser Gaskomponenten auf verschiedene nasschemische Methoden zurückgegriffen. Im Folgenden sind diese kurz beschrieben.

### B.2.1 Teermessung

Die Messung der Konzentrationen an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Zusammengefasst unter dem Überbegriff "Teer") erfolgt anhand der Vornorm CEN/TS 15439 [83]. Der Aufbau der Probennahme ist in Abbildung B.2 skizziert. Dieses etablierte Messverfahren wird von zahlreichen Forschungsgruppen angewandt. Bei diesem nasschemischen Messverfahren werden Kohlenwasserstoffe in Isoporopanol gelöst; anschließend wird die Waschlösung nach einer Partikelabscheidung in einer Zentrifuge im Labor analysiert. Anhand des abgesaugten Gasvolumens und des Volumens der Absorptionslösung kann die Teerkonzentration berechnet werden.

Bei diesem Messaufbau wird eine Gasprobe über einen auf 350 °C beheizten Filter (2), eine auf 350 °C beheizte Analysegasleitung (3) sowie einen isolierten Absperrhahn (4)

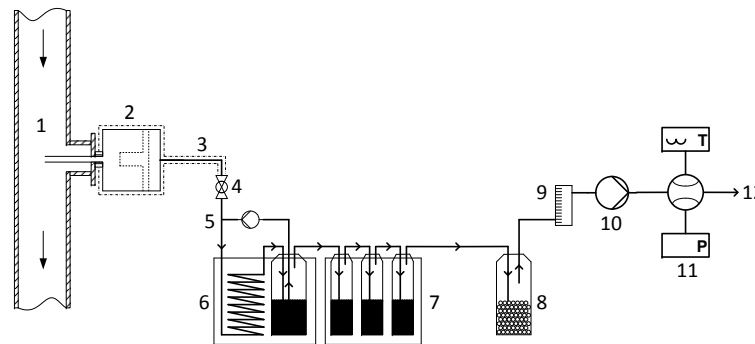
zu dem Quench (6) geleitet. In diesem Quench wird die Gasprobe mit dem Lösungsmittel (Isopropanol) abgekühlt. In einer auf  $-20\text{ °C}$  gekühlten Kühlwendel werden die Teere gelöst. In vier auf  $-20\text{ °C}$  gekühlten Waschflaschen (7) werden die im Quench nicht abgeschiedenen Teerkomponenten gelöst. Nach einer Gastrocknung in Silicagel (8) kann der Durchfluss in einem Rotameter abgelesen werden. Ein abnehmender Durchfluss deutet auf einen steigenden Druckverlust im Strang hin. Dadurch können mögliche Verstopfungen rechtzeitig erkannt werden. Eine Gaspumpe (10) saugt das Gas durch den Analysestrang. Über eine Gasuhr (11) mit Temperatur- und Druckkompensation kann das abgesaugte Gasvolumen berechnet werden. Nach der Gasuhr wird der Sauerstoffgehalt gemessen, um Verfälschungen durch Undichtigkeiten im Messgasstrang zu detektieren. Nach der Probennahme wird die Absorptionslösung aus allen Waschflaschen und dem Quench vereinigt.

Für die Analyse existieren zwei Analyseverfahren: die gravimetrische Teerbestimmung und die GC-MS Bestimmung.

- Bei der gravimetrischen Bestimmung der Teerkonzentration werden 100 ml der Absorptionslösung bei definierten Bedingungen ( $p_{\text{Absolut}}$ : 10 kPa;  $\vartheta$ :  $60\text{ °C}$ ) verdampft. Aus dem Gewicht der zurückbleibenden Teere kann die Teerkonzentration im Produktgas berechnet werden.
- Bei der GC-MS Analyse wird die Konzentration der einzelnen Teerkomponenten in der Absorptionslösung analysiert. Daraus kann die Konzentration der einzelnen Teerkomponenten im Produktgas berechnet werden.

Allerdings geben beide Analyseverfahren nur einen Teil der tatsächlichen Teerkonzentration im Produktgas wieder: Bei der gravimetrischen Teerbestimmung wird lediglich das Gewicht der zurückbleibenden Teere gemessen. Kurzkettige Teere mit einem niedrigen Siedepunkt (wie z. B. Inden, Xylol, Toluol oder Naphtalin) verdampfen komplett oder zum Teil und werden daher nicht oder nur teilweise gemessen [54, 110]. Die Teerkonzentration wird daher unterschätzt. Bei der GC-MS Analyse können zwar die leichten Teere sehr präzise analysiert werden, allerdings ist die GC-MS Analyse nur (je nach Gerät) bis zu einem Molgewicht von ca. 300 g/mol möglich. Langkettige, schwere Teere können mit diesem Verfahren daher nicht bestimmt werden. Somit ist für eine genaue Bewertung der Teerkonzentrationen die Angabe der Ergebnisse von beiden Verfahren sinnvoll. Die gravimetrische Teerkonzentration ist besonders für Beurteilungen zur Nutzbarkeit der Produktgase in Verbrennungsprozessen (z. B. Kessel, Turbinen, Motoren) eine entscheidende Größe. Bei diesen Anwendungen sind beson-

Abbildung B.2: Messaufbau für die nasschemische Teermessung (Aufbau nach Kübel [142])



- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 1. Produktgasleitung                   | 7. Kühlbad (-20 °C) für Waschflaschen |
| 2. beheizter Filter (350 °C)           | 8. Gastrocknung mit Silicagel         |
| 3. beheizte Analysegasleitung (350 °C) | 9. Rotameter                          |
| 4. Kugelhahn                           | 10. Gaspumpe                          |
| 5. Quench                              | 11. Gasuhr mit T and p Kompensation   |
| 6. Kühlbad (-20 °C) für Quench         | 12. Absaugung                         |

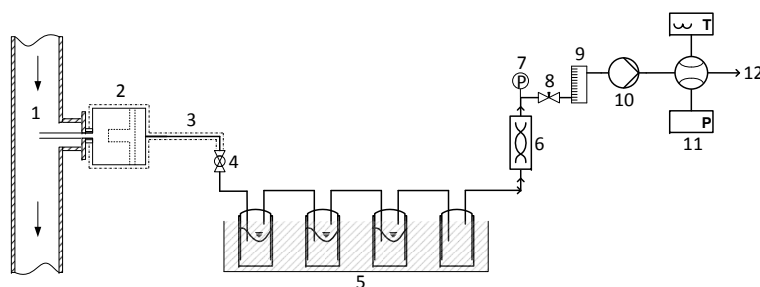
ders die langkettigen Teere mit einem hohen Siedepunkt kritisch. Diese Komponenten können bereits bei Temperaturen  $> 200\text{ °C}$  auskondensieren und zu Ablagerungen und Verblockungen in den Anlagenkomponenten führen. Bei anderen Anwendungen wie Verflüssigung (z. B. mittels des Fischer-Tropsch Verfahren) oder Methanisierung ist zusätzlich die genaue Zusammensetzung der Teere wichtig, da diese zur Schädigung (z. B. Verkokung) der Katalysatoren führen [7, 61].

Auf eine detailliertere Beschreibung dieser Teeranalyseverfahren sowie deren Überschneidungsbereich soll verzichtet werden, und stattdessen auf einschlägige Literatur verwiesen werden [142].

### B.2.2 Nasschemische Messung von $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{S}$ und $\text{Cl}$

Die Messung weiterer Begleitgase im Produktgas (insbesondere  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ) ist weitaus schwieriger, da keine einheitlichen etablierten Messverfahren existieren. Verschiedene Forschungsinstitute verwenden eine Vielzahl unterschiedlicher Messverfahren oder abgewandelte Normen [213, 249]. Die am häufigsten verwendeten Messverfahren lehnen sich an die Richtlinien und Normen DIN 51855-4, VDI 3878 und DIN EN 1911 an [80, 84, 233]. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf Methodiken zurückgegriffen werden,

Abbildung B.3: Messaufbau für die nasschemische  $\text{NH}_3$ -,  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{Cl}$ -Analyse



- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1. Produktgasleitung                   | 7. Manometer                        |
| 2. beheizter Filter (180 °C)           | 8. Nadelventil                      |
| 3. beheizte Analysegasleitung (180 °C) | 9. Rotameter                        |
| 4. Kugelhahn                           | 10. Gaspumpe                        |
| 5. Kühlbad (20 °C) mit Waschflaschen   | 11. Gasuhr mit T and p Kompensation |
| 6. Gastrocknung mit Silicagel          | 12. Absaugung                       |

die 2010 von Zeisler et al. veröffentlicht wurden [249]. Diese Messmethodiken wurden angepasst, weiterentwickelt und validiert um den Anforderungen zu entsprechen. In Abbildung B.3 ist der Aufbau dargestellt, mit dem diese Gaskomponenten gemessen wurden.

Bei diesem Messaufbau wird eine Gasprobe über einen auf 180 °C beheizten Filter (2), eine auf 180 °C beheizte Analysegasleitung (3), sowie einen isolierten Absperrhahn (4) zu den Waschflaschen (5) geleitet. Die erste Waschflasche dient (nur für die  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  Messung) als Teerrückhalteflasche. Die zwei folgenden Waschflaschen sind mit je 100 ml einer Absorptionslösung gefüllt. Die darauffolgende leere Flasche dient zum Auffangen ausgetragener Absorptionslösung. Um einen Temperaturanstieg in den Waschflaschen zu verhindern, befinden sie sich in einem auf 20 °C gekühlten Wasserbad (5). Nach einer Gastrocknung in Silicagel (6) wird der Durchfluss mittels eines Nadelventils (8) auf ca. 2 l/min (9) eingestellt. Eine Gaspumpe (10) saugt das Gas durch den Analysestrang. Mittels eines Manometers (7) kann der Druck im Messgasstrang abgelesen werden. Dadurch können Druckverluste und mögliche Verstopfungen rechtzeitig erkannt werden. Über eine Gasuhr (11) mit Temperatur- und Druckkompensation kann das abgesaugte Normvolumen berechnet werden. Ebenso wie bei der Teeranalyse wird

nach der Gasuhr der Sauerstoffgehalt gemessen, um Verfälschung durch Undichtigkeiten im Messgasstrang zu detektieren.

- Die Ammoniakmessung wurde in Anlehnung an die VDI 3878 Richtlinie durchgeführt [233]. Als Waschlösung für die Teerrückhalteflasche wurde eine Mischung aus 50 ml Isopropanol und 50 ml Natronlauge ( $\omega_{NaOH} = 30\%$ ) verwendet. Der hohe pH-Wert verhindert eine Absorption des gasförmigen Ammoniaks. Die zwei darauffolgenden Waschflaschen sind mit je 100 ml Schwefelsäure ( $c_{H_2SO_4} = 1\text{ mol/l}$ ) als Absorptionslösung gefüllt.

Nach der Messung werden die beiden Absorptionslösungen jeweils in einen Messzylinder überführt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in den Waschflaschen zurückbleibt. Zur Reinigung und Ablösung verbleibender Absorptionslösung in den Waschflaschen und deren Verbindungsstücken wird demineralisiertes Wasser verwendet, das ebenfalls in die jeweiligen Messzylinder überführt wird. Eine Probe der Analyselösung wird nach einer Filtration durch einen Spritzenfilter [199] mit einer Porenweite von  $0,45\ \mu\text{m}$  im IFK eigenen Labor analysiert. Die Konzentration der gelösten  $\text{NH}_4^+$ -Ionen wurde photometrisch nach DIN 38406-05 bestimmt [81]. Aus der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration, dem Lösungsvolumen und dem abgesaugten Gasvolumenstrom kann die  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Produktgas berechnet werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass Restorganik in der Analyseflüssigkeit den Messwert leicht abschwächt. Dadurch wird eine etwas zu niedrige  $\text{NH}_3$ -Konzentration berechnet. Allerdings haben Versuche gezeigt, dass dieser Effekt bei den vorliegenden Konzentrationen zu vernachlässigen ist.

- Die Messung von Schwefelwasserstoff erfolgt in Anlehnung an DIN 51855-4 [80]. Bei diesem Verfahren wird eine Gasprobe durch zwei Waschflaschen mit je 100 ml einer Zinkacetat-Absorptionslösung geleitet. Als Waschlösung für die Teerrückhalteflasche wurde eine Mischung aus 50 ml Isopropanol und 50 ml Schwefelsäure ( $\omega_{H_2SO_4} = 30\%$ ) verwendet. Der niedrige pH-Wert verhindert eine Absorption des gasförmigen Schwefelwasserstoffs.

In der Absorptionslösung reagiert Schwefelwasserstoff mit gelöstem Zinkacetat und bildet einen Zinksulfid Niederschlag. Dieser Zinksulfid Niederschlag wird aus den Waschflaschen abfiltriert. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in den Waschflaschen zurückbleibt. Zur Reinigung und Ablösung anhaftendem Zinksulfid an den Waschflaschen und deren Verbindungsstücken wird Essigsäure ( $\omega_{CH_3COOH} = 0,05\%$ ) verwendet. Der beladene Filter wird zur späteren Analyse

in einem Proberöhrchen aufbewahrt. Die Quantifizierung des Zinksulfid-Niederschlags erfolgt anschließend mittels iodometrischer Titration. Dazu wird der Filter mit dem Zinksulfid-Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben überführt. Das Zinksulfid wird durch die Zugabe von 100 ml demineralisiertem Wasser, einem angemessenen Überschuss einer Kaliumiodid/-iodat-Lösung sowie 10 ml Salzsäure ( $\omega_{HCl} = 32\%$ ) in Elementarschwefel umgesetzt. Das Vorliegen eines Iodüberschusses ist an einer Gelb- bzw. Braunfärbung zu erkennen. Das überschüssige Iod wird mit einer Natriumthiosulfat-Lösung wegtitriert. Aus der Stoffmenge der vorgelegten Kaliumiodid/-iodat-Lösung, der Stoffmenge der Natriumthiosulfat-Lösung sowie dem abgesaugten Gasvolumenstrom kann die  $H_2S$ -Konzentration berechnet werden.

- Die Chlorwasserstoffbestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN EN 1911 [84]. Bei diesem Verfahren werden zwei Waschflaschen mit je 100 ml entmineralisiertem Wasser als Absorptionslösung verwendet. Die Verwendung einer Teerwaschflasche ist aufgrund der sehr guten Löslichkeit von  $HCl$  in wässrigen Lösungen nicht möglich. Dies führt zur Auskondensation von Teeren in den Absorptionslösungen. Nach der Messung werden die Absorptionslösungen jeweils in einen Messzylinder überführt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit in den Waschflaschen zurückbleibt. Zur Reinigung und Ablösung verbleibender Absorptionslösung in den Waschflaschen und deren Verbindern wird demineralisiertes Wasser verwendet, das ebenfalls in den jeweiligen Messzylinder überführt wird. Eine Probe der Analyselösung wird nach einer Filtration durch einen Spritzenfilter [199] mit einer Porenweite von  $0,45\ \mu m$  im IFK eigenen Labor analysiert. Vor der Analyse wird der Organikanteil in den Analyselösungen mittels eines Octadecyl Organikfilter IC-RP der Firma Metrohm entfernt [161]. Dennoch ist der organische Anteil in der Analyselösung zu hoch für eine Bestimmung der  $Cl^-$ -Konzentration mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie. Deshalb wurde die Konzentration coulometrisch bestimmt: Dabei wird allerdings die  $Cl^-$ -Konzentration nicht direkt bestimmt, sondern es wird die Gesamtkonzentration verschiedener elektrochemisch umsetzbarer Stoffe bestimmt. Neben Chlorwasserstoff fallen darunter auch andere gelöste Chlor-, Brom- und Iodverbindungen sowie Oxalate, Thiosulfate und Thiocyanate. Dadurch wird der Chlorwasserstoffwert bei dieser Analysemethode überschätzt. Aus dem Ergebnis der Coulometrie, dem Lösungsvolumen und dem abgesaugten Gasvolumenstrom kann die  $HCl$ -Konzentration im Produktgas berechnet werden.



### B.2.3 Genauigkeit der nasschemischen Messverfahren

Zur Untersuchung der Genauigkeit dieser nasschemischen Messverfahren wurden Testmessungen mit verschiedenen Prüfgasen durchgeführt. Dafür wurden Testmessungen an reinen und teerhaltigen Prüfgasen mit Konzentrationen von 1040 ppmv<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, 5110 ppmv<sub>NH<sub>3</sub></sub> und 502 ppmv<sub>HCl</sub> durchgeführt. Diese Messungen haben gezeigt, dass die gemessene H<sub>2</sub>S-Konzentration nur um  $\pm 5\%$  vom Prüfgas abweicht. Für die NH<sub>3</sub>-Messungen wurde eine größere Messabweichung von  $\pm 20\%$  gemessen. Die Ergebnisse der HCl-Messungen zeigten durchgehend etwas geringere Werte als erwartet. Für alle HCl-Messungen war das Ergebnis ca. 20% unterhalb des Zielwertes. Abbildung B.4 zeigt die Ergebnisse dieser Testmessungen in Relation zur Konzentration des jeweiligen Prüfgases. Für alle drei Messmethoden wurde eine ausreichende Genauigkeit erreicht; die Messverfahren können daher für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit verwendet werden.

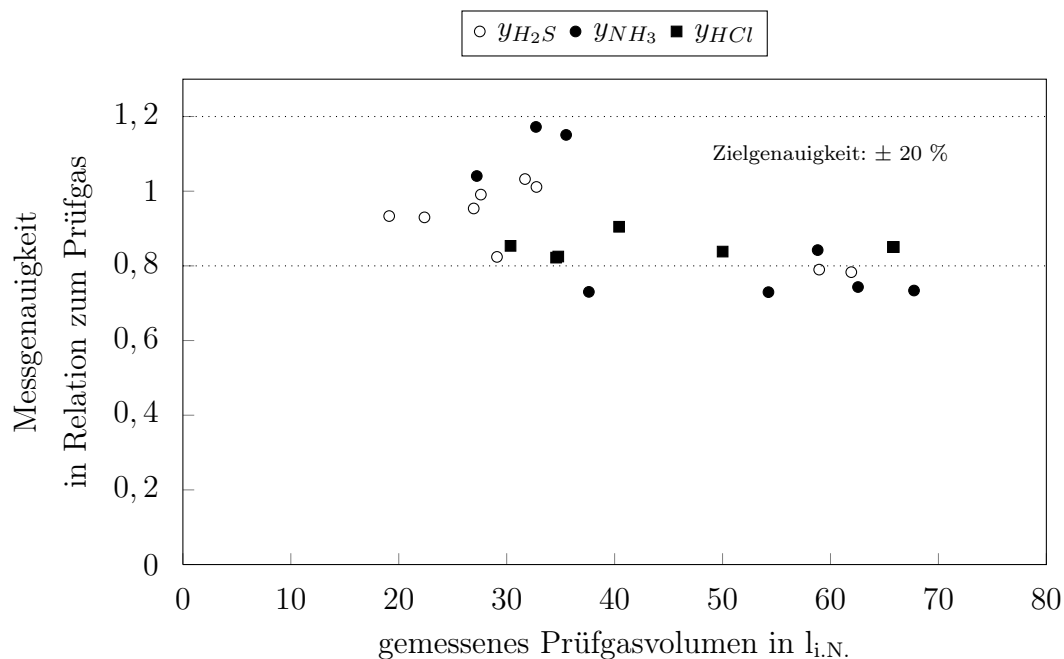


Abbildung B.4: Genauigkeit der nasschemischen Messverfahren



# Anhang C

## Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

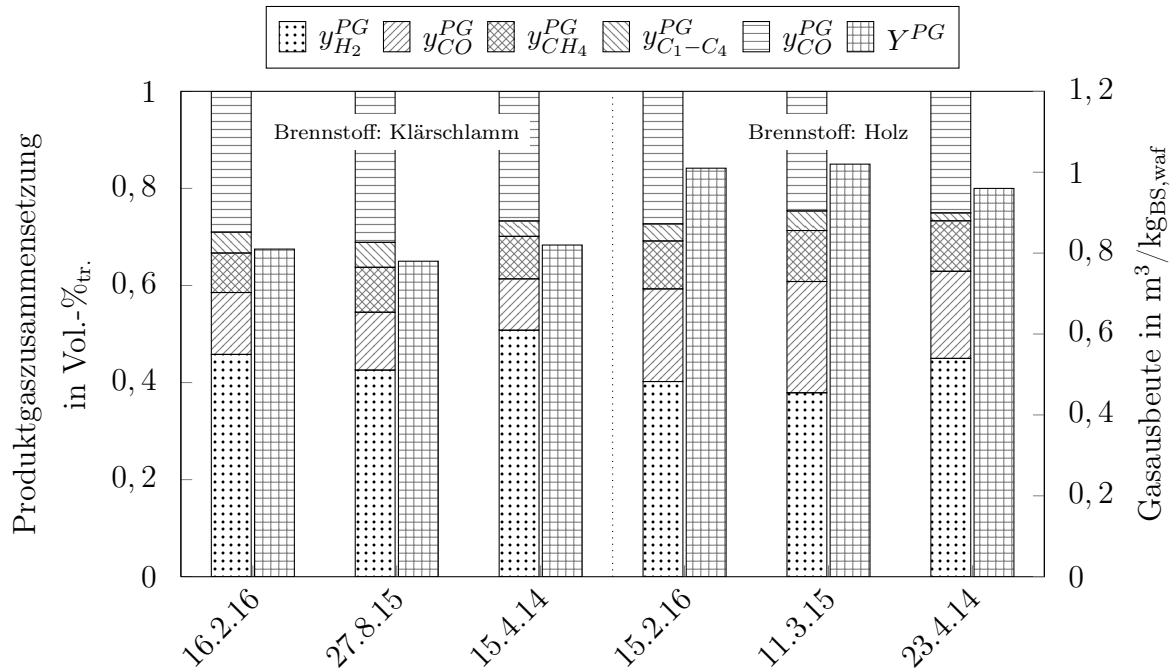


Abbildung C.1: Gaszusammensetzung und Gasausbeute der Referenzpunkte ( $\vartheta^{Ga} = 800 \text{ °C}$ ,  $\vartheta^{Co} = 900 \text{ °C}$ ,  $S/C = 1,5 \frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_C}$ ,  $\Phi_{ZR}: 19 - 25 \frac{\text{kg}_{ZB+}}{\text{kg}_{BS,waf}}$ , Brennstoff: Klärschlamm und Holzpellets, Bettmaterial: Quarzsand)

In den Versuchskampagnen wurden verschiedene Brennstoffchargen (siehe Tabellen D.1 und D.4) verwendet. Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Versuchskampagnen sicherzustellen, wurden in jeder Versuchskampagne Referenzpunkte (Wasserdampfvergasung von Klärschlamm und Holzpellets in einem inerten Quarzsandbett) angefahren. Abbildung C.1 zeigt die Gaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  und die Gasausbeute  $Y^{PG}$  der Referenzpunkte von allen Versuchskampagnen.



# Anhang D

## Analyseergebnisse

### D.1 Analyseergebnisse der Klärschlammchargen

Über den gesamten Zeitraum wurden insgesamt 4 Klärschlammchargen untersucht. Tabelle D.1 zeigt die Analyseergebnisse der verschiedenen Chargen und zum Vergleich die Klärschlammzusammensetzung verschiedener Literaturquellen.

Tabelle D.1: Zusammensetzung  $\gamma_i^{KS}$  der verschiedenen Klärschlammchargen und Zusammensetzung von Klärschlamm aus Literaturquellen

	Kurzanalyse			Elementaranalyse						LHV MJ/kg <sub>BS,i.r.</sub>
	Feuchtigkeit	Asche	Flüchtige	C	H	O <sup>9</sup>	N	S	Cl	
	Ma.-% <sub>i.r.</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>							
1. Charge	7,09	48,90	46,28	49,32	9,20	33,02	6,79	1,49	0,20	8,89
2. Charge	9,0	46,90	48,90	51,04	6,46	31,92	7,57	2,81	0,21	9,46
3. Charge	7,20	46,55	48,28	51,21	7,78	30,27	7,80	2,68	0,26	n. a.
4. Charge	4,72	47,44	47,86	43,73	6,21	41,40	6,29	2,20	0,17	9,72
Pinto et al. [177]	8,70	37,79	n. a.	55,80	7,40	27,40	7,40	1,90	0,14	12,83
Costen et al. [57]	4,0	32,30	54,20	45,64	6,79	39,14	6,65	1,62	0,15	10,43
Nipattum. et al. [168]	1,74	34,51	45,08	71,15	4,65	22,84	2,31	1,72	n. a.	15,65
de Andrés et al. [62]	7,0	44,0	n. a.	48,75	8,57	33,75	7,32	1,60	n. a.	n. a.

Tabelle D.2: Aschezusammensetzung  $\gamma_i^{KS,A}$  der Klärschlammchargen und der Bettasche

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
	Ma.-% <sub>Asche</sub>									
1. Charge	15,34	15,14	10,30	2,0	3,06	0,50	13,80	4,18	34,78	0,71
2. Charge	13,32	13,31	17,15	1,50	2,73	0,46	13,91	6,44	27,37	0,57
3. Charge	12,73	15,38	13,82	1,84	2,96	0,44	15,56	7,75	26,85	0,65
4. Charge	11,2	19,5	9,7	1,57	2,61	0,33	15,9	3,98	28,0	0,57
Bettasche (3. Charge)	12,6	15,0	13,8	1,91	2,96	0,444	15,7	1,71	33,8	0,613

Tabelle D.3: Spurenelementkonzentration  $\gamma_i^{KS,A}$  der verschiedenen Klärschlammchargen

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
	mg/kg <sub>Asche</sub>												
2. Charge	2,9	n. b.	15,6	16,6	409,8	1264,6	0,55	10,6	61,4	85,5	10,7	110	2693
3. Charge	5,0	1,2	3,6	23,4	1127	1308	n. b.	13,2	88,9	93,3	10,4	86,3	2570
4. Charge	21,2	1,3	3,7	6,6	834	1139	0,9	16,6	56,0	79,2	6,0	68,1	2234,5
Pinto et al. [177]	n. a.	n. a.	<5	n. a.	100	361	35	n. a.	35	313	n. a.	n. a.	861
Costen et al. [57]	14,8	n. b.	3,0	4,4	91,6	1225	n. a.	n. b.	47,3	311,7	n. b.	17,7	837
de Andrés et al. [62]	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	333,7	821,4	5,7	n. a.	118,4	325,5	n. a.	n. a.	2505
Bakker et al. [20]	8,5	0,5	2,5	13,9	110,5	801,1	1,4	11,9	102,2	151,7	5,8	29,4	1563,5

## D.2 Analyseergebnisse der Holzpelletchargen

Über den gesamten Zeitraum wurden insgesamt 4 Holzpelletchargen untersucht: Tabelle D.4 zeigt die Analyseergebnisse der verschiedenen Chargen.

Tabelle D.4: Zusammensetzung  $\gamma_i^{HP}$  der verschiedenen Holzpelletchargen

	Kurzanalyse			Elementaranalyse						LHV
	Feuchtigkeit	Asche	Flüchtige	C	H	O <sup>9</sup>	N	S	Cl	
	Ma.-% <sub>i.r.</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>	Ma.-% <sub>waf</sub>						MJ/kg <sub>BS,i.r.</sub>
1. Charge	4,69	0,46	81,10	50,43	7,81	41,76	n. a.	n. a.	n. a.	17,10
2. Charge	9,52	2,82	77,70	50,11	6,74	43,16	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
3. Charge	7,72	0,08	81,92	51,44	5,90	42,65	n. a.	n. a.	n. a.	16,91
4. Charge	9,83	0,37	81,29	50,99	6,32	42,50	0,16	0,02	0,02	n. a.

### D.3 Analyseergebnisse der Koksproben

Tabelle D.5: Zusammensetzung  $\gamma_i^K$  der Koksproben

	Kurzanalyse		Elementaranalyse				
	Feuchtigkeit	Asche	C	H	N	S	Cl
	Ma.-% <sub>i.r.</sub>	Ma.-% <sub>wf</sub>					
Klärschlammkoks 800 °C	0,22	80,68	65,35	6,28	2,68	4,54	n. a.
Klärschlammkoks 750 °C	0,17	75,13	57,59	4,83	3,09	4,79	n. a.
Klärschlamm Zyklonasche 800 °C	0,71	92,26	68,14	16,64	5,46	16,25	n. a.
Holzpellets koks 800 °C	0,87	61,13	84,61	1,59	0,63	0,0052	0,0052
Schweinegüllekoks 800 °C	1,54	71,09	73,09	2,37	1,87	0,46	0,0052





# Anhang E

## Ergebnistabellen der Versuchspunkte

### E.1 Ergebnisse der Vergasungsversuche

Tabelle E.1: Ergebnistabelle SER Vergasung von Klärschlamm

Brennstoff			Holzpellets	Klärschlamm
Bettmaterial			Quarzsand	Kalkstein
Vergasungsreaktor	Temperatur	$^{\circ}C$	659	653
	$\chi_{WHSV,waf}$	$kg_{BS,waf}/kg_{Bett} \cdot h$	0,65	0,61
	$\Phi_{FB,waf}$	$kg_{BS,waf}/m^2_{Bett}$	161	155
	$\Phi_{SB,waf}$	$kg_{H_2O}/kg_{BS,waf}$	1,03	1,17
	$\chi_{SC}$	$mol_{H_2O}/mol_C$	1,36	1,53
	$\Phi_{ZR,waf}$	$kg_{Bett}/kg_{BS,waf}$	16,06	17,36
	$\tau_{VD}$	$min$	5,72	5,69
Verbrennungsreaktor	Temperatur	$^{\circ}C$	933	927
	Luftzahl	-	1,6	2,0
Produktgas	$y_{H_2}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	75,38 %	71,95 %
	$y_{CO}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	4,74 %	3,92 %
	$y_{CH_4}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	12,28 %	15,99 %
	$y_{C_2-C_4}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	3,24 %	3,73 %
	$y_{CO_2}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	4,37 %	4,41 %
	$Y^{PG}$	$m^3_{tr.,i.N.}/kg_{BS,waf}$	0,48	0,31
Teerausbeute	$c_{grav.Teer}^{PG}$	$g_{grav.Teer}/m^3_{PG,tr.,i.N.}$	31,0	536,5
	$Y_{grav.Teer}^{PG}$	$g_{grav.Teer}/kg_{BS,waf}$	14,9	163,9

Tabelle E.2: Ergebnistabelle der Reproduzierbarkeitsversuche

Datum	16.2.16	27.8.15	15.4.14	15.2.16	11.3.15	23.4.14
Brennstoff	Klärschlamm	Klärschlamm	Klärschlamm	Holz	Holz	Holz
Bettmaterial	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand
Temperatur	807	802	787	780	780	789
$\chi_{WHSV,waf}$	0,52	0,47	0,53	0,41	0,46	0,42
$\Phi_{FB,waf}$	142,0	145,2	166,8	157,8	158,6	151,7
$\Phi_{SB,waf}$	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1
$\chi_{SC}$	1,6	1,6	1,6	1,3	1,4	1,4
$\Phi_{ZR,waf}$	22,7	25,2	19,6	24,6	21,8	29,8
$\tau_{VD,waf}$	5,1	5,1	5,8	5,9	6,0	4,8
Temperatur	885	802	850	851	821	789
Luftzahl	4,4	n. a.	5,6	6,1	n. a.	10,2
Produktgas	$y_{H_2}^{PG}$	45,80 %	42,57 %	40,21 %	37,90 %	44,98 %
	$y_{CO}^{PG}$	12,75 %	11,92 %	19,08 %	22,92 %	17,94 %
	$y_{CH_4}^{PG}$	8,13 %	9,26 %	9,87 %	10,51 %	10,40 %
	$y_{C_2-C_4}^{PG}$	4,31 %	5,14 %	3,52 %	4,03 %	1,63 %
	$y_{CO_2}^{PG}$	29,01 %	31,11 %	27,31 %	24,65 %	25,05 %
	$Y^{PG}$	0,81	0,78	1,01	1,02	0,96
		$m_{tr,i.N.}^3/kgBS,waf$	0,82			

Tabelle E.3: Ergebnistabelle der Brennstoffvariation

Brennstoff			Klärschlamm	Holzpellets	Rindergülle	Schweinegülle
Bettmaterial			Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand
Vergasungsreaktor	Temperatur	$^{\circ}C$	799	783	801	795
	$\chi_{WHSV,waf}$	$kg_{BS,waf}/kg_{Bett} \cdot h$	0,4	0,4	0,3	0,5
	$\Phi_{FB,waf}$	$kg_{BS,waf}/m^2_{Bett}$	151,4	156,0	122,8	173,2
	$\Phi_{SB,waf}$	$kg_{H_2O}/kg_{BS,waf}$	1,1	1,0	1,3	1,0
	$\chi_{SC}$	$mol_{H_2O}/molC$	1,6	1,4	1,7	1,4
	$\Phi_{ZR,waf}$	$kg_{Bett}/kg_{BS,waf}$	22,5	25,4	31,3	22,4
	$\tau_{VD}$	$min$	5,3	5,5	5,6	5,4
Verbrennungsreaktor	Temperatur	$^{\circ}C$	825	821	872	866
	Luftzahl	-	5,0	6,4	5,3	4,9
Produktgas	$y_{H_2}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	46,39 %	41,03 %	39,84 %	41,22 %
	$y_{CO}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	11,75 %	19,98 %	16,81 %	17,86 %
	$y_{CH_4}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	8,72 %	10,26 %	9,17 %	9,68 %
	$y_{C_2-C_4}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	4,21 %	3,06 %	3,50 %	4,24 %
	$y_{CO_2}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	28,94 %	25,67 %	30,68 %	27,01 %
	$Y^{PG}$	$m^3_{tr.,i.N.}/kg_{BS,waf}$	0,81	1,00	0,81	0,74
	grav. Teer	$c_{grav.Teer}^{PG}$	$g_{grav.Teer}/m^3_{tr.,i.N.}$	97,0	16,6	40,1
$Y_{grav.Teer}^{PG}$		$g_{grav.Teer}/kg_{BS,waf}$	84,9	16,5	32,5	32,9
GC-MS Teer	$c_{GC-MSTeer}^{PG}$	$g_{GC-MSTeer}/m^3_{tr.,i.N.}$	30,3	30,7	24,4	25,3
	$Y_{GC-MSTeer}^{PG}$	$g_{GC-MSTeer}/kg_{BS,waf}$	21,0	31,2	19,8	18,6
Schadstoffe	$y_{NH_3}^{PG}$	$vol. - \%_{tr.}$	6,60 %	0,04 %	1,89 %	2,23 %
		$mg_{NH_3}/kg_{BS,waf}$	41.012	0	11.803	12.641
	$y_{H_2S}^{PG}$	$ppm_{tr.}$	4.054	186	7.576	3.988
		$mg_{H_2S}/kg_{BS,waf}$	5.025	0	9.443	4.521
	$y_{Cl}^{PG}$	$ppm_{tr.}$	1.316	0	602	377
	$mg_{Cl}/kg_{BS,waf}$	1.736	0	798	455	



Tabelle E.5: Ergebnistabelle der Temperaturvariation (1)

Brennstoff	Temperatur $^{\circ}C$	Klärschlamm	Klärschlamm	Klärschlamm	Klärschlamm	Klärschlamm
$\chi_{WHSV, waf}$	$kg_{BS, waf} / kg_{Bett} \cdot h$	711	742	772	799	820
$\Phi_{FB, waf}$	$kg_{BS, waf} / m^2_{Bett}$	0,0	0,5	0,7	0,5	0,5
$\Phi_{SB, waf}$	$kg_{H_2O} / kg_{BS, waf}$	0,0	146,7	182,8	151,4	160,3
$\chi_{SC}$	$mol_{H_2O} / mol_C$	0,0	1,1	1,0	1,1	1,1
$\Phi_{ZR, waf}$	$kg_{Bett} / kg_{BS, waf}$	1,5	1,6	1,6	1,6	1,5
$\tau_{VD}$	$min$	0,0	26,6	15,9	22,5	17,2
Temperatur	$^{\circ}C$	711	883	793	825	746
Luftzahl	-	0,0	3,0	6,3	5,0	5,3
Produktgas	$y_{H_2}^{PG}$	31,9 %	40,4 %	41,2 %	46,4 %	47,1 %
	$y_{CO}^{PG}$	14,0 %	12,0 %	12,2 %	11,7 %	12,9 %
	$y_{CH_4}^{PG}$	15,8 %	8,9 %	11,6 %	8,7 %	7,6 %
	$y_{C_2-C_4}^{PG}$	10,6 %	5,8 %	4,8 %	4,2 %	3,6 %
	$y_{CO_2}^{PG}$	27,7 %	32,8 %	30,3 %	28,9 %	28,7 %
	$Y_{PG}$	0,40	0,64	0,77	0,81	0,87
	$m_{tr, i, N}^3 / kg_{BS, waf}$					

Tabelle E.6: Ergebnistabelle der Temperaturvariation (2)

Brennstoff	Temperatur		Holz	Holz	Schweinegülle	Schweinegülle
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$				
Vergasungsreaktor	$\chi_{WHSV, waf}$	$\text{kgBS}_{,waf} / \text{kgBett} \cdot \text{h}$	0,6	0,4	0,5	0,5
	$\Phi_{FB, waf}$	$\text{kgBS}_{,waf} / \text{m}^2_{Bett}$	159,8	156,0	173,2	169,2
	$\Phi_{SB, waf}$	$\text{kgH}_2\text{O} / \text{kgBS}_{,waf}$	1,1	1,0	1,0	1,1
	$\chi_{SC}$	$\text{molH}_2\text{O} / \text{molC}$	1,5	1,4	1,4	1,4
	$\Phi_{ZR, waf}$	$\text{kgBett} / \text{kgBS}_{,waf}$	15,9	25,4	22,4	18,0
	$\tau_{VD}$	$\text{min}$	6,2	5,5	5,4	6,5
Verbrennungsreaktor	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	746	821	866	874
	Luftzahl	-	n.a.	6,4	4,9	4,4
Produktgas	$y_{H_2}^{PG}$	$\text{vol.} - \%_{\text{tr.}}$	41,2 %	41,0 %	41,2 %	35,1 %
	$y_{CO}^{PG}$	$\text{vol.} - \%_{\text{tr.}}$	18,8 %	20,0 %	17,9 %	22,3 %
	$y_{CH_4}^{PG}$	$\text{vol.} - \%_{\text{tr.}}$	11,7 %	10,3 %	9,7 %	11,6 %
	$y_{C_2-C_4}^{PG}$	$\text{vol.} - \%_{\text{tr.}}$	3,5 %	3,1 %	4,2 %	5,5 %
	$y_{CO_2}^{PG}$	$\text{vol.} - \%_{\text{tr.}}$	24,8 %	25,7 %	27,0 %	25,4 %
	$Y_{PG}$	$\text{m}^3_{\text{tr.,i.N.}} / \text{kgBS}_{,waf}$	0,82	1,00	0,74	0,60



## E.2 Ergebnisse der Aschereduktionsversuche

Tabelle E.8: Ergebnistabelle der Aschereduktion von  $H_2$  bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und verschiedenen Gaszusammensetzungen

Temperatur	$^\circ\text{C}$	800	800	800	800	800	
Bettmenge	<i>kg</i>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Aschemenge	<i>kg</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Gas Eingang	$y_{H_2}$	<i>vol. - %</i>	0,0 %	3,5 %	4,4 %	29,2 %	29,5 %
	$y_{CO}$	<i>vol. - %</i>	30,5 %	17,7 %	14,6 %	18,9 %	19,3 %
	$y_{CH_4}$	<i>vol. - %</i>	0,0 %	0,0 %	0,0 %	9,1 %	6,7 %
	$y_{CO_2}$	<i>vol. - %</i>	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
	$y_{N_2}$	<i>vol. - %</i>	69,5 %	63,5 %	50,7 %	42,7 %	0,0 %
	$y_{H_2O}$	<i>vol. - %</i>	0,0 %	15,3 %	30,3 %	0,0 %	36,4 %
$\frac{H_2O}{H_2+CO}$		0,00	0,72	1,59	0,00	0,74	
Umsatz $U_i$	<i>mol<sub>O</sub>/kg<sub>Asche</sub></i>	1,47	0,89	0,78	1,87	1,30	
Reaktionsfortschritt $X_i$	-	1,70	1,02	0,91	2,16	1,51	
max. Reaktionsgeschw. $r_i(t)$	<i>mmol<sub>O</sub>/kg<sub>Asche</sub></i>	6,73	3,59	3,33	9,97	8,08	



Tabelle E-9: Ergebnistabelle der Aschereduktion von  $H_2$  bei verschiedenen Temperaturen und  $H_2O/H_2$  Verhältnissen

Temperatur	$^{\circ}C$	750	750	750	750	800	800	800	800	800	850	850	850
Bettmenge	kg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Aschemenge	kg	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$y_{H_2}$	vol. - %	30,3 %	22,4 %	22,8 %	23,5 %	29,9 %	20,9 %	21,2 %	24,7 %	29,9 %	17,8 %	18,6 %	18,6 %
$y_{CO}$	vol. - %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
$y_{CH_4}$	vol. - %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
$y_{CO_2}$	vol. - %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
$y_{N_2}$	vol. - %	69,7 %	59,8 %	53,2 %	33,2 %	70,1 %	59,3 %	49,6 %	33,0 %	70,1 %	57,8 %	37,2 %	37,2 %
$y_{H_2O}$	vol. - %	0,0 %	17,7 %	24,0 %	43,3 %	0,0 %	19,8 %	29,3 %	42,3 %	0,0 %	24,4 %	44,2 %	44,2 %
$\frac{H_2O}{H_2+CO}$		0,00	0,79	1,05	1,85	0,00	0,95	1,38	1,71	0,00	1,37	2,37	2,37
Umsatz $U_i$	$molO/kg_{Asche}$	1,12	0,97	0,46	0,36	1,48	1,10	0,91	0,84	1,69	1,30	1,16	1,16
Reaktionsfortschritt $X_i$	-	1,30	1,13	0,53	0,41	1,71	1,28	1,05	0,97	1,95	1,51	1,34	1,34
max. Reaktionsgeschw. $r_i(t)$	$mmolO/kg_{Asche}$	6,92	7,10	5,02	3,73	7,24	7,85	7,00	5,48	7,75	6,32	5,06	5,06

Tabelle E.10: Ergebnistabelle der Aschereduktion von CO und Gasmischungen bei 800 °C und verschiedenen H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> Verhältnissen

Temperatur	°C	800	800	800	800	800	
Bettmenge	kg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Aschemenge	kg	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Gas Eingang	$y_{H_2}$	vol. - %	0,0 %	3,5 %	4,4 %	29,2 %	29,5 %
	$y_{CO}$	vol. - %	30,5 %	17,7 %	14,6 %	18,9 %	19,3 %
	$y_{CH_4}$	vol. - %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	9,1 %	6,7 %
	$y_{CO_2}$	vol. - %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
	$y_{N_2}$	vol. - %	69,5 %	63,5 %	50,7 %	42,7 %	0,0 %
	$y_{H_2O}$	vol. - %	0,0 %	15,3 %	30,3 %	0,0 %	36,4 %
$\frac{H_2O}{H_2+CO}$			0,00	0,72	1,59	0,00	0,74
Umsatz $U_i$	mol <sub>O</sub> /kg <sub>Asche</sub>	1,47	0,89	0,78	1,87	1,30	
Reaktionsfortschritt $X_i$	-	1,70	1,02	0,91	2,16	1,51	
max, Reaktionsgeschw, $r_1(t)$	mmol <sub>O</sub> /kg <sub>Asche</sub>	6,73	3,59	3,33	9,97	8,08	

# Anhang F

## Ergebnistabellen Bilanzen

Tabelle F.1: Kohlenstoffbilanz

			Klärschlamm		Holzpellets		Rinder- gülle	Schweine- gülle
Temperatur Vergaser	$\vartheta_{Verg}$	$^{\circ}C$	750	800	750	800	750	800
S/C		$mol_{H_2O}/mol_C$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C in Produktgas	$\chi_C^{PG}$		46,0 %	51,2 %	53,7 %	65,3 %	54,0 %	50,8 %
C in Rauchgas	$\chi_C^{RG}$		35,3 %	30,8 %	37,7 %	22,3 %	35,1 %	32,2 %
C in Teeren	$\chi_C^{grav. Teer}$		13,5 %	9,9 %	5,4 %	2,8 %	3,6 %	3,8 %
		Summe	94,8 %	92,0 %	86,7 %	90,4 %	92,6 %	86,9 %

Tabelle F.2: Sauerstoffbilanz

			Klärschlamm		Holzpellets		Rinder- gülle	Schweine- gülle
Temperatur Vergaser	$\vartheta_{Verg}$	$^{\circ}C$	750	800	750	800	750	800
S/C		$mol_{H_2O}/mol_C$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
O in Produktgas	$\chi_O^{PG}$		93,8 %	105,7 %	106,5 %	135,3 %	117,8 %	94,2 %
O in Rauchgas	$\chi_O^{RG}$		21,6 %	11,7 %	6,8 %	5,5 %	18,4 %	15,2 %
O in Teeren	$\chi_O^{grav. Teer}$		2,0 %	3,4 %	0,3 %	0,2 %	1,3 %	1,2 %
		Summe	117,3 %	120,8 %	113,7 %	141,0 %	137,5 %	110,7 %

Tabelle F.3: Wasserstoffbilanz

			Klärschlamm		Holzpellets		Rinder- gülle	Schweine- gülle
Temperatur Vergaser	$\vartheta_{Verg}$	$^{\circ}C$	750	800	750	800	750	800
S/C		$mol_{H_2O}/mol_C$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
H in Produktgas	$\chi_H^{PG}$		54,4 %	70,9 %	78,4 %	90,6 %	79,8 %	72,6 %
H in Begleitgasen	$\chi_H^{PG,gesNH_3,H_2S,HCl}$		9,0 %	10,8 %	0,0 %	0,0 %	4,5 %	4,0 %
H in Rauchgas	$\chi_H^{RG}$		22,5 %	22,2 %	6,4 %	5,1 %	17,4 %	14,3 %
H in Teeren	$\chi_H^{grav. Teer}$		11,1 %	13,1 %	3,7 %	1,9 %	6,2 %	6,0 %
Summe			97,0 %	117,1 %	88,5 %	97,6 %	108,0 %	96,8 %

Tabelle F.4: Stickstoffbilanz

			Klärschlamm		Holzpellets		Rinder- gülle	Schweine- gülle
Temperatur Vergaser	$\vartheta_{Verg}$	$^{\circ}C$	750	800	750	800	750	800
S/C		$mol_{H_2O}/mol_C$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N in Begleitgasen	$\chi_N^{PG,gesNH_3}$		42,3 %	50,1 %	n. a.	n. a.	38,4 %	34,1 %
N in Begleitgasen	$\chi_N^{PG,gesN_2}$		27,5 %	25,9 %	n. a.	n. a.	22,8 %	36,3 %
N in Teeren	$\chi_N^{grav. Teer}$		16,7 %	14,6 %	n. a.	n. a.	15,5 %	13,0 %
N in Koks	$\chi_N^K$		13,5 %	9,4 %	n. a.	n. a.	23,2 %	16,6 %
Summe			100 %	100 %	n. a.	n. a.	100 %	100 %

Tabelle F.5: Schwefelbilanz

			Klärschlamm		Holzpellets		Rinder- gülle	Schweine- gülle
Temperatur Vergaser	$\vartheta_{Verg}$	$^{\circ}C$	750	800	750	800	750	800
S/C		$mol_{H_2O}/mol_C$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
S in Begleitgasen	$\chi_S^{PG,gesH_2S}$		13,5 %	21,8 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
S in Teeren	$\chi_S^{grav. Teer}$		17,7 %	15,4 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
org. S in Koks + Filter	$\chi_S^{org.}$		42,0 %	35,2 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
anorg. S in Koks + Filter	$\chi_S^{anorg.}$		29,6 %	20,3 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Summe			102,8 %	92,7 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

Tabelle F.6: Chlorbilanz

			Klärschlamm		Holzpellets		Rinder- gülle	Schweine- gülle
Temperatur Vergaser	$\vartheta_{Verg}$	$^{\circ}C$	750	800	750	800	750	800
S/C		$mol_{H_2O}/mol_C$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cl in Begleitgasen	$\chi_C^{PG,gesCl}$		n. a.	87,8 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Cl in Teeren	$\chi_{Cl}^{grav. Teer}$		n. a.	18,2 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Cl in Koks	$\chi_{Cl}^K$		n. a.	10,6 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Summe			n. a.	116,7 %	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

# Anhang G

## G.1 Vergleich verschiedener Sauerstoffträger für den Chemical-Looping-Combustion Prozess

Tabelle G.1: Vergleich verschiedener Sauerstoffträger für den Chemical-Looping-Prozess

Handelsname des Sauerstoffträgers	Quelle	Sauerstoffkapazität <i>g<sub>O</sub>/kg<sub>OC</sub></i>	Bestimmungsmethode
Klärschlammmasche	-	13,8	Batch Experimente
F6A, F6AS, F6K, F6KS	[55]	20	Berechnungen basierend auf der Zusammensetzung
N6AN		16	
C6AN		16	
M6AM		40	
MIOX ME400	[159]	33	
Cu14Al	[63]	18-30	DFB Experimente
Cu60MgAl	[2]	40-50	
Cu10Al-1	[1]	20	TGA Experimente
Fe45Al-FG		13	
Ni400Al-FG		84	
Ilmenite	[9]	40	

## G.2 Schwermetallgrenzwerte für Klärschlammasche als Ersatzdünger

Tabelle G.2: Schwermetallgrenzwerte bei der Anwendung von Klärschlamm-  
asche als Düngestoff in mg/kg<sub>Asche</sub>

	AbfKlärV	DümV	Maßgeblicher Grenzwert
	[34]	[146]	[147]
Arsen (As)	n.a.	40	40
Cadmium (Cd)	10	1.5	10
Chrom (Cr)	900	n.a.	900
Cr <sup>IV</sup>	n.a.	2	2
Kupfer (Cu)	800	700	700
Quecksilber (Hg)	8	1	8
Nickel (Ni)	200	80	200
Blei (Pb)	900	150	900
Thallium (Tl)	n.a.	1	1
Zink (Zn)	2500	5000	2500

### G.3 Vergleich experimenteller Daten und Gleichgewichtssimulation

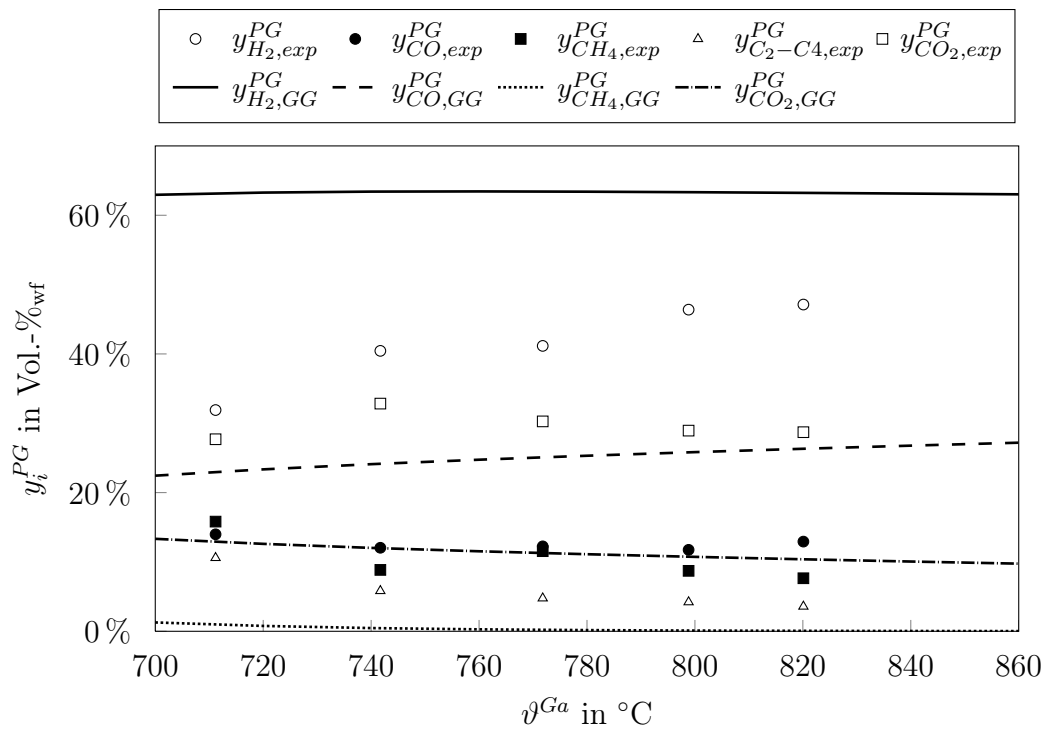


Abbildung G.1: Vergleich der Produktgaszusammensetzung  $y_i^{PG}$  zwischen experimentellen Daten und Gleichgewichtsberechnungen

## G.4 Rahmenbedingungen Simulation

Tabelle G.3: Rahmenbedingungen Simulation

	Brennstoffsorte		Klärschlamm	
	Brennstoffstrom	kg/h	384,62	
Brennstoffeigenschaften	LHV	$MJ/kg_{i.r.}$	9,36	
	Feuchte	$ma. - \%_{i.r.}$	7,0	
	C	$ma. - \%_{waf}$	47,062	
	H	$ma. - \%_{waf}$	7,126	
	O	$ma. - \%_{waf}$	35,554	
	N	$ma. - \%_{waf}$	6,85	
	S	$ma. - \%_{waf}$	2,211	
	Cl	$ma. - \%_{waf}$	0,197	
	Asche	$ma. - \%_{i.r.}$	45,53	
	CaCO <sub>3</sub>	$ma. - \%_{Asche}$	23,39	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$ma. - \%_{Asche}$	14,33	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$ma. - \%_{Asche}$	12,38	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$ma. - \%_{Asche}$	49,90	
	Druck Produktgas		bar	1,0
Druckverluste	Verdampfer	bar	0,05	
	Dampfvorwärmer	bar	0,05	
	Produktgasstrang	Vergaser	bar	0,15
		Produktgaskühler	bar	0,05
Druck Rauchgas		bar	1,0	
Druckverluste	Luftvorwärmer	bar	0,05	
	Rauchgasstrang	Verbrenner	bar	0,15
		Rauchgaskühler	bar	0,05
Temperaturen	Dampfvorwärmung Vergaser	°C	450	
	Rauchgasstrang	Produktgaskühler 1	°C	550
		Rauchgaskühler 1	°C	550
Pumpenwirkungsgrad		%	0,98	
Gebälsewirkungsgrad		%	0,8	
Wärmeverluste		%	0	
Sauerstofffreisetzung		$mol_O/kg_{Asche}$	1	
Verweildauer	heterogene Reaktionen	s	10	
	Vergaserwirbelschicht			
	homogene Reaktionen	s	10	
	Vergaserwirbelschicht			
	homogene Reaktionen	s	5	
	Freeboard			



# Literaturverzeichnis

- [1] ABAD, A.; ADÁNEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, LUIS F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J.: Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Fluidized Bed Applications* 62 (1–2), S. 533–549, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.019>
- [2] ABAD, A.; ADÁNEZ-RUBIO, I.; GAYÁN, P.; GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, LUIS F.; ADÁNEZ, J.: Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6, S. 189–200, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.016>
- [3] ABAD, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, LUIS F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J.: Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H<sub>2</sub>) for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 21 (4), S. 1843–1853, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef070025k>
- [4] ABB: ABB Advance Optima Series AO2020. URL: <http://www.abb.com/product/seitp330/c1256dde004b6b1dc1256df1005210eb.aspx?productLanguage=ge&country=DE> (Zugriff am: 10.06.2014)
- [5] ABB: ABB EasyLine EL3000-Serie. URL: <http://www.abb.de/product/seitp330/b3f41d6d706baa87c12573390041df15.aspx> (Zugriff am: 20.01.2014)
- [6] ABBASIAN, J.; REHMAT, A.; LEPPIN, D.; BANERJEE, D. D.: Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents. *Fuel Processing Technology* 25 (1), S. 1–15, 1990. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90091-6](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820(90)90091-6)
- [7] ABU EL-RUB, Z.; BRAMER, E. A.; BREM, G.: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (22), S. 6911–6919, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie0498403>

- [8] ADANEZ, J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DE DIEGO, LUIS F.: Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2), S. 215–282, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- [9] ADÁNEZ, J.; CUADRAT, A.; ABAD, A.; GAYÁN, P.; DE DIEGO, LUIS F.; GARCÍA-LABIANO, F.: Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 24 (2), S. 1402–1413, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef900856d>
- [10] AGENTUR FÜR ERNEUERBARE ENERGIEN (AEE) E.V.; DEUTSCHES BIOMASSEFORSCHUNGSZENTRUM: Holzenergie in Deutschland - Status Quo und Potentiale. Agentur für Erneuerbare Energien (AEE) e.V., Berlin, Februar 2014. URL: [https://www.unendlich-viel-energie.de/media/file/317.Renews\\_Spezial\\_Holzenergie\\_Japan\\_DE\\_Mar14.pdf](https://www.unendlich-viel-energie.de/media/file/317.Renews_Spezial_Holzenergie_Japan_DE_Mar14.pdf) (Zugriff am: 11.01.2017)
- [11] AGILENT TECHNOLOGIES: Micro GC Systems 490 Micro GC. URL: <http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Gas-Chromatography/490-Micro-GC/Pages/default.aspx> (Zugriff am: 10.02.2014)
- [12] AGRARHEUTE: Niedersachsen: Nährstoffüberschuss spitzt sich zu, 18.03.2015. Deutscher Landwirtschaftsverlag GmbH, Hannover. URL: <http://www.agrarheute.com/news/niedersachsen-naehrstoffueberschuss-spitzt> (Zugriff am: 20.01.2017)
- [13] AMIR, S.; HAFIDI, M.; LEMEE, L.; MERLINA, G.; GUIRESSE, M.; PINELLI, E.; REVEL, J.-C.; BAILLY, J.-R.; AMBLES, A.: Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Process Biochemistry* 41 (2), S. 410–422, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2005.07.005>
- [14] ANDERSEN, M. S.; LERCHE, D.: Effectiveness of urban wastewater treatment policies in selected countries - An EEA pilot study. European Environment Agency, 2005. ISBN: 92-9167-763-9
- [15] ANSYCO: Tragbarer FTIR-Analysator, GASMET DX4000 Analyse von Gasen und komplexen Gasgemischen mittels FTIR Photometer, 02.12.2015. URL: <http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=49>

- [16] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN E.V.: Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland 1990 bis 2014, 2014. URL: [http://www.ag-energiebilanzen.de/index.php?article\\_id=29&fileName=ausw\\_25082015\\_ov.pdf](http://www.ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=ausw_25082015_ov.pdf) (Zugriff am: 18.04.2016)
- [17] ARMBRUST, N.: Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Biomassevergasungsverfahrens, Diplomarbeit. Universität Stuttgart, Stuttgart, 31.07.2011
- [18] ARMESTO, L.; BOERRIGTER, H.; BAHILLO, A.; OTERO, J.: N<sub>2</sub>O emissions from fluidised bed combustion. The effect of fuel characteristics and operating conditions. *The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications* 82 (15–17), S. 1845–1850, 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00169-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00169-8)
- [19] ASADULLAH, M.: Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, S. 118–132, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>
- [20] BAKKER, F. P.: ECN Phyllis2 Brennstoffdatenbank ID-number: #3287 Sewage sludge BIMEP per2009-2 sample-3. WEPAL, Netherlands, 2009. URL: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/CEN-TS-14961#sewage%20sludge>
- [21] BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O.: Thermochemical properties of inorganic substances Supplement. Springer-Verlag, 1977. ISBN: 978-3-662-02295-5
- [22] BARTEC TOP HOLDING GMBH: BARTEC HYGROPHIL Prozesshygrometer HYGROPHIL® H 4230. URL: <http://www.bartec.de/de/produkte/analysen-und-messtechnik/gasfeuchtemesstechnik/hygrophil-h-4230-10/> (Zugriff am: 17.12.2015)
- [23] BASU, P.: Combustion and gasification in fluidized beds. Taylor & Francis, 2006. ISBN: 978-0-849-33396-5. URL: <http://www.worldcat.org/oclc/61262475>
- [24] BAXTER, R. J.; HU, P.: Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred. *The Journal of Chemical Physics* 116 (11), S. 4379–4381, 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1458938>
- [25] BEIROW, M.; SCHMID, M.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Wirbelschichtmodellierung unter Berücksichtigung von Teillastbetriebspunkten bei der Wasserdampfvergasung Modeling of steam gasification in fluidized beds considering

- partial load operation points. in: 27. Deutscher Flammentag. aktuelle Betriebs- und Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Verbrennung und Feuerungen, 16.-17.09.2015, Clausthal
- [26] BEISHEIM, T.: Untersuchungen zum Verhalten von Kalkstein als Sorbens zur In-situ-Entschwefelung im Oxy-Fuel- Prozess mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 20.05.2016
- [27] BERGS, C. G.: Klärschlammverordnung und Phosphorstrategie des Bundes. in: Im Dialog: Phosphorrückgewinnung, S. 29–40, 24.-25.06.2015, Stuttgart
- [28] BERGS, C. G.: Umweltpolitische Ziele der Bundesregierung bei Klärschlammverwertung und Phosphorrecycling, 2012. URL: <http://www.bwk-bund.de/fileadmin/Dokumente/Veranstaltungen/Kongresse/2012/BWK-FF-1-Bergs-Ziele.pdf> (Zugriff am: 25.04.2016)
- [29] BIDWE, A. R.: Hydrodynamic studies of the dual fluidized bed reactor systems for high temperature solid looping cycles, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2017
- [30] BOIE, W.: Vom Brennstoff zum Rauchgas - Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffkenngrößen und eine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1957
- [31] BRELLOCHS, J.: Experimentelle Untersuchung und Prozess-Simulation der AER-Biomassevergasung zur Erzeugung eines regenerativen Erdgassubstitutes, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2014
- [32] BRELLOCHS, J.; MARQUARD-MOELLENSTEDT, T.; STEIERT, S.; SPECHT, M.: Wirtschaftlichkeit und Rahmenbedingungen der AER-Biomassevergasung. in: DGMK-Fachbereichstagung "Konversion von Biomassen", 19. - 21. März 2012, Rotenburg a.d. Fulda
- [33] BRINGEZU, S.: Nachhaltigkeit und Ressourcenfrage: die Rolle von Phosphor. in: Im Dialog: Phosphorrückgewinnung, 24.-25.06.2015, Stuttgart
- [34] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ: Klärschlammverordnung AbfKlärV, AbfKlärV, 24.02.2012. URL: [https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/abfkl\\_rv\\_1992/gesamt.pdf](https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/abfkl_rv_1992/gesamt.pdf) (Zugriff am: 18.04.2016)

- [35] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV) DüMV, DüMV, 05.12.2012. URL: [www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d\\_mv\\_2012/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_mv_2012/gesamt.pdf) (Zugriff am: 02.07.2014)
- [36] BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG: NaWaM (nachhaltiges Wassermanagement) Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf. URL: <http://riskagua.de/index.php?id=110> (Zugriff am: 23.08.2016)
- [37] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ: Nationaler Biomasseaktionsplan für Deutschland. Beitrag der Biomasse für eine nachhaltige Energieversorgung. URL: <https://www.bmbf.de/files/BiomasseaktionsplanNational.pdf> (Zugriff am: 16.12.2015)
- [38] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT: Verordnung zur Neuordnung der guten fachlichen Praxis beim Düngen, 15.02.2017. URL: [http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Service/Rechtsgrundlagen/Entwuerfe/EntwurfDuengeverordnung.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Service/Rechtsgrundlagen/Entwuerfe/EntwurfDuengeverordnung.pdf?__blob=publicationFile) (Zugriff am: 24.02.2017)
- [39] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT: Nationale Klimapolitik, 2014. URL: <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/> (Zugriff am: 16.12.2015)
- [40] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft), TA Luft, 09.12.2013. URL: <http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/taluft.pdf>
- [41] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland unter Verwendung von Daten der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat), 2016. URL: <http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/>

- zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2015.pdf?\_\_blob=publicationFile&v=6
- [42] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016, 2017. URL: [https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/erneuerbare-energien-in-zahlen-2016.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=8](https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/erneuerbare-energien-in-zahlen-2016.pdf?__blob=publicationFile&v=8) (Zugriff am: 22.07.2018)
- [43] BUNDESMINISTERIUMS DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen, (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG), 24.02.2012. URL: <https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/krwg/gesamt.pdf> (Zugriff am: 23.08.2016)
- [44] BUNDESMINISTERIUMS DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse, BiomasseV, 27.07.2014. URL: <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/biomassev/gesamt.pdf> (Zugriff am: 07.09.2016)
- [45] BUNDESVERBAND BIOENERGIE E.V.: Multitalent Bioenergie Thermochemische Umwandlung. URL: [http://www.bioenergie.de/index.php?option=com\\_content&view=article&id=33&Itemid=21](http://www.bioenergie.de/index.php?option=com_content&view=article&id=33&Itemid=21) (Zugriff am: 16.12.2015)
- [46] BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES: The International System of Units (SI), 2006. URL: [https://www.bipm.org/utis/common/pdf/si\\_brochure\\_8.pdf](https://www.bipm.org/utis/common/pdf/si_brochure_8.pdf) (Zugriff am: 02.09.2018)
- [47] CAMMAROTA, A.; CHIRONE, R.; SALATINO, P.; SCALA, F.; URCIUOLO, M.: Attrition phenomena during fluidized bed combustion of granulated and mechanically dewatered sewage sludges. *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2), S. 3017–3024, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.163>
- [48] C.A.R.M.E.N.: CENTRALES AGRAR-ROHSTOFF MARKETING- UND ENERGIE-NETZWERK E.V.: Preisentwicklung bei Waldhackschnitzeln - der Energieholz-Index. URL: <https://www.carmen-ev.de/infothek/preisindizes/hackschnitzel> (Zugriff am: 23.08.2016)

- [49] CDU DEUTSCHLANDS; CSU LANDESLEITUNG; SPD: Deutschlands Zukunft gestalten. Koalitionsvertrag zwischen CDU, CSU und SPD, 2013. URL: <https://www.cdu.de/sites/default/files/media/dokumente/koalitionsvertrag.pdf> (Zugriff am: 07.07.2015)
- [50] CHARITOS, A.: Experimental Characterization of the Calcium Looping Process for CO<sub>2</sub> Capture, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 04.07.2013
- [51] CHARITOS, A.; HAWTHORNE, C.; BIDWE, A. R.; HE, L.; SCHEFFKNECHT, G.: Design of a dual fluidised bed system for the post-combustion removal of CO<sub>2</sub> using CaO Part II: Scaled cold model investigation. in: 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds, 13.-16.05.2008, Hamburg
- [52] CHARITOS, A.; HAWTHORNE, C.; BIDWE, A. R.; KOROVESIS, L.; SCHUSTER, A.; SCHEFFKNECHT, G.: Hydrodynamic analysis of a 10 kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Powder Technology* 200 (3), S. 117–127, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.012>
- [53] CHEMNITZ, C.; BARTZ, DIETMAR, STOCKMAR, ELLEN: Fleischatlas 2016 - Deutschland Regional, 1. Auflage. Heinrich-Böll-Stiftung and Bund für Umwelt- und Naturschutz Deutschland. URL: [https://www.boell.de/sites/default/files/fleischatlas\\_regional\\_2016\\_auf\\_3.pdf](https://www.boell.de/sites/default/files/fleischatlas_regional_2016_auf_3.pdf) (Zugriff am: 30.01.2017)
- [54] CHEN, Y.: Untersuchung des Einflusses aschereicher Brennstoffe auf die nasschemische Teermessung, Studienarbeit. Universität Stuttgart, Stuttgart, 3.10.2016
- [55] CHO, P.; MATTISSON, T.; LYNDFELT, A.: Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 83 (9), S. 1215–1225, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.013>
- [56] CORNEL, P.: Abwasser als Ressource. in: Im Dialog: Phosphorrückgewinnung, S. 15–28, 24.-25.06.2015, Stuttgart
- [57] COSTEN, P.; LOCKWOOD, F. C.; OU, J. J.: Analysis of Solid Waste Fuels, Report EUcontract CT92-0002. Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, 1994. URL: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/960> (Zugriff am: 07.03.2017)
- [58] COUSINS, A.; ZHUO, Y.; GEORGE, A.; PATERSON, N.; DUGWELL, D. R.; KANDIYOTI, R.: Development of a Bench-Scale High-Pressure Fluidized Bed Reactor

- and Its Sequential Modification for Studying Diverse Aspects of Pyrolysis and Gasification of Coal and Biomass. *Energy Fuels* 22 (4), S. 2491–2503, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef800167u>
- [59] CUI, H.: Fundamental Behaviors in Combustion of Raw Sewage Sludge. *Energy Fuels* 20 (1), S. 77–83, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef050188d>
- [60] DAM-JOHANSEN, K.; ØSTERGAARD, K.: High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone—I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant. *Chemical Engineering Science* 46 (3), S. 827–837, 1991. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80189-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(91)80189-6)
- [61] DAYTON, D.: Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Report. URL: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/15002876>
- [62] DE ANDRÉS, JUAN MANUEL; NARROS, A.; RODRÍGUEZ, M. E.: Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air–steam gasification of sewage sludge. *Fuel* 90 (2), S. 521–527, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.043>
- [63] DE DIEGO, LUIS F.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J.; PALACIOS, J. M.; ADÁNEZ, J.: Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier. *Fuel* 86 (7–8), S. 1036–1045, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.004>
- [64] DEFLORIAN, M.: INKOTA-INFOBLÄTTER 11: Futtermittelimporte. INKOTA netzwerk, 2011. URL: [https://www.inkota.de/uploads/tx\\_ttproducts/datasheet/INKOTA\\_Infoblatt11\\_Futtermittelimporte\\_01.pdf](https://www.inkota.de/uploads/tx_ttproducts/datasheet/INKOTA_Infoblatt11_Futtermittelimporte_01.pdf) (Zugriff am: 20.10.2016)
- [65] DESTATIS: GENESIS-ONLINE DATENBANK: Gehaltene Tiere Deutschland, Jahre, Tierarten. Statistisches Bundesamt Deutschland. URL: [https://www-genesis.destatis.de/genesis/online/data;jsessionid=350C434226CEC6B68B1020423722DD4C.tomcat\\_GO\\_2\\_1?operation=abrufabelleAbrufen&selectionname=41311-0001&levelindex=1&levelid=1457454397210&index=1](https://www-genesis.destatis.de/genesis/online/data;jsessionid=350C434226CEC6B68B1020423722DD4C.tomcat_GO_2_1?operation=abrufabelleAbrufen&selectionname=41311-0001&levelindex=1&levelid=1457454397210&index=1) (Zugriff am: 19.04.2016)



- [66] DESTATIS: GENESIS-ONLINE DATENBANK: Trockenmasse des aus Abwasserbehandlungsanlagen direkt entsorgten Klärschlammes: Bundesländer, Jahre, Entsorgungsarten des Klärschlammes. Statistisches Bundesamt Deutschland, 2014. URL: [https://www-genesis.destatis.de/genesis/online;jsessionid=F03F2F4F955C43565BF7D9034EEDAA34.tomcat\\_GO\\_1\\_1?Menu=Willkommen](https://www-genesis.destatis.de/genesis/online;jsessionid=F03F2F4F955C43565BF7D9034EEDAA34.tomcat_GO_1_1?Menu=Willkommen) (Zugriff am: 07.07.2015)
- [67] DESTATIS: GENESIS-ONLINE DATENBANK: Landwirtschaftliche Betriebe mit Viehhaltung, Viehbestand: Bundesländer, Stichtag, Tierarten, 2016. URL: [https://www-genesis.destatis.de/genesis/online;jsessionid=F03F2F4F955C43565BF7D9034EEDAA34.tomcat\\_GO\\_1\\_1?Menu=Willkommen](https://www-genesis.destatis.de/genesis/online;jsessionid=F03F2F4F955C43565BF7D9034EEDAA34.tomcat_GO_1_1?Menu=Willkommen) (Zugriff am: 21.04.2016)
- [68] DESTATIS: STATISTISCHES BUNDESAMT DEUTSCHLAND: Land- und Forstwirtschaft, Fischerei Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft in landwirtschaftlichen Betrieben - Erhebung zur Wirtschaftsdüngerausbringung, 2010. URL: [https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/LandForstwirtschaft/Produktionsmethoden/Wirtschaftsduenger2030222109004.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/LandForstwirtschaft/Produktionsmethoden/Wirtschaftsduenger2030222109004.pdf?__blob=publicationFile) (Zugriff am: 23.08.2016)
- [69] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG E.V.: Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. GESTIS-Stoffdatenbank, 2017. URL: <http://www.dguv.de/ifa%3B/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (Zugriff am: 27.02.2017)
- [70] DEUTSCHER BAUERNVERBAND E.V.: Situationsbericht 2015/16 3. Agrarstrukturen. Deutscher Bauernverband e.V.. URL: <http://www.bauernverband.de/situationsbericht-2016-17> (Zugriff am: 19.04.2016)
- [71] DEUTSCHER BUNDESTAG: Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen), 13. BImSchV, 09.12.2013. URL: [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv\\_13\\_2013/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv_13_2013/gesamt.pdf) (Zugriff am: 02.05.2013)
- [72] DEUTSCHES PELLETINSTITUT GMBH: Brennstoffkostenentwicklung von Gas, Öl und Pellets, 2016. URL: <http://www.depi.de/media/filebase/files/infothek/>

- images/DEPI\_Brennstoffkostenentwicklung-Gas\_Oel\_Pellets.jpg (Zugriff am: 13.01.2017)
- [73] DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, FRANS J. J. G: A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24 (2), S. 125–140, 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2)
- [74] DI BLASI, C.: Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. *AIChE Journal* 50 (9), S. 2306–2319, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10189>
- [75] DI BLASI, C.: Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2), S. 121–140, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2008.08.001>
- [76] DIETER, H.: Gasification of Biomass with In-Situ CO<sub>2</sub> Capture and Separation in a 200 kWth Pilot Plant. in: Gasification Technologies Conference 2014, 26.-29.10.2014, Washington D.C.
- [77] DIETER, M.: Abschätzung des Rohholzpotentials für die energetische Nutzung in der Bundesrepublik Deutschland. Bundeforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Ökonomie, 2001. URL: [http://literatur.thuenen.de/digbib\\_extern/bitv/dk040192.pdf](http://literatur.thuenen.de/digbib_extern/bitv/dk040192.pdf) (Zugriff am: 19.04.2016)
- [78] DIN 66165 Teil1: Partikelgrößenanalyse Siebanalyse Teil 1 Grundlagen, Norm, April 1987
- [79] DIN 66165 Teil 2: Partikelgrößenanalyse Siebanalyse Teil 2 Durchführung, Norm, April 1987
- [80] DIN 51855-4: Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen - Teil 4: Gehalt an Schwefelwasserstoff, Zinkacetat-Verfahren, Norm, Juni 1995. ICS: 75.160.30
- [81] DIN 38406-05: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Kationen (Gruppe E). Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5), Norm, Oktober 1983
- [82] DIN CEN/TS 15370: Feste Biobrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche – Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen, Vornorm, 2006-12-00

- [83] DIN CEN/TS 15439: Biomassevergasung – Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung, Vornorm, August 2006
- [84] DIN EN 1911: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl – Standardreferenzverfahren, Norm, 01.10.2010
- [85] DIN EN 15104: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Verfahren, Norm, April 2011. ICS: 75.160.10
- [86] DIN EN 15289: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor, Norm, April 2011. ICS: 75.160.10
- [87] DIN EN 15290: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti, Norm, April 2011. ICS: 75.160.10
- [88] DIN EN 14918: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Heizwertes, Norm, August 2014. ICS: 75.160.10
- [89] DIN EN 14774-1: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes – Ofentrocknung – Teil 1: Gesamtgehalt an Wasser Referenzverfahren, Norm, Februar 2010. ICS: 75.160.10
- [90] DIN EN 60584-1: Thermoelemente – Teil 1: Thermospannungen und Grenzabweichungen, Norm, Juli 2014. ICS: 17.200.20
- [91] DIN EN 15148: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Substanzen, Norm, März 2010. ICS: 75.160.10
- [92] DIN EN 14775: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes, Norm, November 2012. ICS: 75.160.10
- [93] DIN EN 14780: Feste Biobrennstoffe - Probenherstellung, Norm, September 2011. ICS: 75.160.10
- [94] DIN ISO 9276-1: Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 92761:1998), Norm, September 2004. ICS: 19.120

- [95] DUDEN: Auf der Grundlage der aktuellen amtlichen Rechtschreibregeln, 26., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Dudenverlag, op. 2013. ISBN: 341-1-046-503
- [96] ELEMENTAR: rapid OXY cube Get OXYted über Sauerstoffanalyse. URL: <http://www.elementar.de/de/produkte/rapid-serie/rapid-oxy-cube.html> (Zugriff am: 24.08.2016)
- [97] EMERSON PROCESS NET: Betriebsanleitung NGA 2000 Gerätebeschreibung für MLT oder CAT 200 Analysator und MLT oder CAT 200 Analysenmodul (kombiniert mit NGA 2000 Plattform, MLT, CAT 200 oder TFID Analysator). Rosemount Analytical, 04/2008. URL: [http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount%20Analytical%20Documents/PGA\\_Manual\\_MLT\\_CAT200\\_HW\\_German.pdf](http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount%20Analytical%20Documents/PGA_Manual_MLT_CAT200_HW_German.pdf) (Zugriff am: 10.02.2014)
- [98] EUROPÄISCHES PARLAMENT: Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen. URL: [https://www.clearingstelle-eeg.de/files/private/active/0/RL\\_2009-28-EG\\_090423\\_ABl\\_EU\\_L\\_140-16.pdf](https://www.clearingstelle-eeg.de/files/private/active/0/RL_2009-28-EG_090423_ABl_EU_L_140-16.pdf) (Zugriff am: 16.12.2015)
- [99] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY: Urban waste water treatment, 2013. URL: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/urban-waste-water-treatment/urban-waste-water-treatment-assessment-3> (Zugriff am: 20.04.2016)
- [100] FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R.: Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy* 69 (4), S. 293–306, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0306-2619\(01\)00013-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0306-2619(01)00013-7)
- [101] FENOUIL, L. A.; LYNN, S.: Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H<sub>2</sub>S Removal. 2. Kinetics of H<sub>2</sub>S Sorption by Calcined Limestone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (7), S. 2334–2342, 1995. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00046a015>
- [102] FERMOSE, J.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F.: Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal–biomass blend chars.

- Chemical Engineering Journal* 161 (1–2), S. 276–284, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.055>
- [103] FIASCHI, D.; MICHELINI, M.: A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model. *Biomass and Bioenergy* 21 (2), S. 121–132, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00018-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00018-6)
- [104] FNR FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V.: Holznutzung in Deutschland. URL: <https://mediathek.fnr.de/holznutzung-in-deutschland.html> (Zugriff am: 22.08.2016)
- [105] FNR FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V.: Definition Biomasse, 2015. URL: <http://bioenergie.fnr.de/bioenergie/biomasse/definition/> (Zugriff am: 16.12.2015)
- [106] FRYDA, L. E.; PANOPOULOS, K. D.; KAKARAS, E.: Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. *Powder Technology* 181 (3), S. 307–320, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2007.05.022>
- [107] GALLMETZER, G.; ACKERMANN, P.; SCHWEIGER, A.; KIENBERGER, T.; GRÖBL, T.; WALTER, H.; ZANKL, M.; KRÖNER, M.: The agnion Heatpipe-Reformer operating experiences and evaluation of fuel conversion and syngas composition. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2 (3), S. 207–215, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-012-0046-2>
- [108] GLASNER, C.; DEERBERG, G.; LYKO, H.: Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick Hydrothermal Carbonization: A Review. *Chemie Ingenieur Technik* 83 (11), S. 1932–1943, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201100053>
- [109] GRAF, F.; LEMMER, A.; SCHWEITZER, D.; STEIERT S.; BUCHHOLZ DOMINIK; KCKENNA, R.; ET AL.: Verbundvorhaben: B2G Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse, Schlussbericht, Stuttgart, 08.05.2014. URL: [http://www.b-2-g.de/download/B2G\\_Schlussbericht.pdf](http://www.b-2-g.de/download/B2G_Schlussbericht.pdf) (Zugriff am: 27.06.2014)
- [110] GREDINGER, A.: Weiterentwicklung und Erprobung eines semikontinuierlichen Onlineverfahrens zur Bestimmung von Teerkonzentrationen in Biomassevergasungsprozessen, Promotion. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2018

- [111] GTT-TECHNOLOGIES : FactSage™, V6.3, Windows 7. URL: <http://www.gtt-technologies.de/> (Zugriff am: 27.01.2016)
- [112] GUNNARSSON, I.: Efficient transfer of biomass to bio-SNG of high quality: The GoBiGas-project. in: Nordic Baltic BIOENERGY 2013, 21.-22.04.2013, Oslo. URL: [http://nobio.no/upload\\_dir/pics/Ingemar-Gunnarsson.pdf](http://nobio.no/upload_dir/pics/Ingemar-Gunnarsson.pdf) (Zugriff am: 27.02.2014)
- [113] GÜNTHER, R.: Verbrennung und Feuerungen, Unveränderter Nachdruck. Springer, 1984. ISBN: 9783540132561. URL: [https://books.google.de/books?id=336nBgAAQBAJ&pg=PA161&lpg=PA161&dq=verbrennung+definition+ausbrand&source=bl&ots=KcUGAS8Aa4&sig=osET\\_\\_qLL09pR5pSk\\_4Q4y2DuU8&hl=de&sa=X&ved=0ahUKEwjI1b79xMnRAhWoD8AKHTwNA10Q6AEIRDAH#v=onepage&q=verbrennung%20definition%20ausbrand&f=false](https://books.google.de/books?id=336nBgAAQBAJ&pg=PA161&lpg=PA161&dq=verbrennung+definition+ausbrand&source=bl&ots=KcUGAS8Aa4&sig=osET__qLL09pR5pSk_4Q4y2DuU8&hl=de&sa=X&ved=0ahUKEwjI1b79xMnRAhWoD8AKHTwNA10Q6AEIRDAH#v=onepage&q=verbrennung%20definition%20ausbrand&f=false) (Zugriff am: 17.01.2017)
- [114] HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; UIL, H. den; BOERRIGTER, H.: Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy* 29 (11), S. 1743–1771, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2004.01.002>
- [115] HARTMAN, M.; SVOBODA, K.; POHOŘELÝ, M.; TRNKA, O.: Combustion of Dried Sewage Sludge in a Fluidized-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (10), S. 3432–3441, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie040248n>
- [116] HAYHURST, A. N.; LAWRENCE, A. D.: The amounts of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also of char. *Combustion and Flame* 105 (3), S. 341–357, 1996. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(95\)00215-4](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(95)00215-4)
- [117] HERDIN, G. R.: Standesanalyse des Gasmotors im Vergleich zu den Zukunftstechniken (Brennstoffzellen und Mikroturbine) bei der Nutzung von aus Biomasse gewonnenen Kraftstoffen. Jenbacher Energiesysteme. URL: <http://www.motor-talk.de/forum/aktion/Attachment.html?attachmentId=731486> (Zugriff am: 20.01.2017)
- [118] HERGUIDO, J.; CORELLA, J.; GONZALEZ-SAIZ, J.: Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of

- feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (5), S. 1274–1282, 1992. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00005a006>
- [119] HERMATI, M.; LAGUERIE, C.: Determination of the kinetics of the wood sawdust steam gasification of charcoal in a thermobalance. *Entropie* (142), S. 29–40, 1988
- [120] HIGMAN, C.; MAARTEN, VAN DER BURGT: Gasification, 2nd edition. Gulf Professional Pub./Elsevier Science, 2008. ISBN: 978-0-7506-8528-3
- [121] HONGRAPIPAT, J.; SAW, W.-L.; PANG, S.: Removal of ammonia from producer gas in biomass gasification: integration of gasification optimisation and hot catalytic gas cleaning. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2 (4), S. 327–348, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-012-0047-1>
- [122] HUSMANN, M.; MÜLLER, M.; ZUBER, C.; KIENBERGER, T.; MAITZ, V.; HOCHENAUER, C.: Application of BaO-Based Sulfur Sorbent for in Situ Desulfurization of Biomass-Derived Syngas. *Energy Fuels*, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00957>
- [123] HUSMANN, M.; ZUBER, C.; MAITZ, V.; KIENBERGER, T.; HOCHENAUER, C.: Comparison of dolomite and lime as sorbents for in-situ H<sub>2</sub>S removal with respect to gasification parameters in biomass gasification. *Fuel* 181, S. 131–138, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.124>
- [124] IEA BIOENERGIE: Thermal Gasification of Biomass Main reactions during biomass gasification. URL: [http://www.ieatask33.org/content/thermal\\_gasification](http://www.ieatask33.org/content/thermal_gasification) (Zugriff am: 15.12.2015)
- [125] IFA: INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION: Fertilizer facts Ammonia production: moving towards maximum efficiency and lower GHG emissions, 2014. URL: [http://www.fertilizer.org/imis20/images/Library\\_Downloads/2014\\_ifa\\_ff\\_ammonia\\_emissions\\_july.pdf?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306&=404%3bhttp%3a%2f%2fwww.fertilizer.org%3a80%2fen%2fimages%2fLibrary\\_Downloads%2f2014\\_ifa\\_ff\\_ammonia\\_emissions\\_july.pdf](http://www.fertilizer.org/imis20/images/Library_Downloads/2014_ifa_ff_ammonia_emissions_july.pdf?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306&=404%3bhttp%3a%2f%2fwww.fertilizer.org%3a80%2fen%2fimages%2fLibrary_Downloads%2f2014_ifa_ff_ammonia_emissions_july.pdf) (Zugriff am: 20.10.2016)
- [126] INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J. J.: On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on

- solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (1), S. 209–222, 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00155-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00155-3)
- [127] JOHANSSON, M.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A.: Investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (22), S. 6978–6987, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie049813c>
- [128] JOHANSSON, J. E.: Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion. *Fuel* 73 (9), S. 1398–1415, 1994. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90055-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(94)90055-8)
- [129] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H.: Energie aus Biomasse Grundlagen, Techniken und Verfahren, 3., aktualisierte Auflage. ISBN: 978-3-662-47437-2
- [130] KALTSCHMITT, M.; MERTEN, D.; FRÖHLICH, N.; MORITZ, N.: Energiegewinnung aus Biomasse. Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003 "Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit". Springer-Verlag, 2003. ISBN: 3-540-40160-1. URL: [http://www.wbgu.de/fileadmin/templates/dateien/veroeffentlichungen/hauptgutachten/jg2003/wbgu\\_jg2003\\_ex04.pdf](http://www.wbgu.de/fileadmin/templates/dateien/veroeffentlichungen/hauptgutachten/jg2003/wbgu_jg2003_ex04.pdf) (Zugriff am: 18.04.2016)
- [131] KANTERS, M. J.; NISPEN, R. van; LOUW, R.; MULDER, P.: Chlorine Input and Chlorophenol Emission in the Lab-Scale Combustion of Municipal Solid Waste. *Environ. Sci. Technol.* 30 (7), S. 2121–2126, 1996. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es950579e>
- [132] KERSCHBERGER, M.; FRANKE, G.; HESS, H.: Richtwerte für den jährlichen Dünger- und Nährstoffanfall in der Tierhaltung. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft
- [133] KERSTEN, SASCHA R. A.; DRIFT, A. v. d.; PRINS, W.; SWAAIJ, W. P. M.: Interpretation of Biomass Gasification by "Quasi"-Equilibrium Models in: PALZ, W., Twelfth European Biomass Conference Biomass for energy, industry and climate protection: proceedings of the international conference held in Amsterdam, the Netherlands, 17-21 June 2002. ETA-Florence and WIP-Munich, 2002. ISBN: 88-900442-5-x



- [134] KINAEV, N.; BELOV, A.; BONGERS, G.; GREBENYUK, I.; VINIVHENKO, I.: Integrated assessment of feasibility of coal-to-chemical projects. in: 8th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, 12.-16.06.2016, Köln. URL: [http://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/professur-fuer-energieverfahrenstechnik-und-thermische-rueckstandsbehandlung-16460/publikationen/2016\\_22-2.pdf](http://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/professur-fuer-energieverfahrenstechnik-und-thermische-rueckstandsbehandlung-16460/publikationen/2016_22-2.pdf) (Zugriff am: 13.09.2016)
- [135] KITZLER, H.: Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung von biogenen, ascheintensiven Brenn- und Reststoffen. Einfluss der Asche auf den Prozess, Dissertation. Technische Universität Wien, Wien, 2013
- [136] KOLBITSCH, P.; PRÖLL, T.; BOLHAR-NORDENKAMPF, J.; HOFBAUER, H.: Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed (DCFB) reactor system. *Chemical engineering & technology* 32 (3), S. 398–403, 2009
- [137] KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H.: Based on DFB steam gasification of solid biomass - Achieves continuous full load operation through stringent optimization. *Chemical Engineering Journal* 175 (0), S. 468–483, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.071>
- [138] KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; KREUZEDER, A.; SOUKUP, G.; HOFBAUER, H.: Application of CaO-Based Bed Material for Dual Fluidized Bed Steam Biomass Gasification. in: Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion, S. 712-718. Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-02681-2
- [139] KOSMINSKI, A.; ROSS, D. P.; AGNEW, J. B.: Reactions between sodium and kaolin during gasification of a low-rank coal. *Fuel Processing Technology* 87 (12), S. 1051–1062, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.06.004>
- [140] KOTIK, J.: Über den Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung fester Biomasse am Beispiel des Biomassekraftwerks Oberwart, Dissertation. Universität Wien, Wien, 2010
- [141] KRAMB, J.; KONTTINEN, J.; GÓMEZ-BAREA, A.; MOILANEN, A.; UMEKI, K.: Modeling biomass char gasification kinetics for improving prediction of carbon conversion in a fluidized bed gasifier. *Fuel* 132, S. 107–115, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.014>

- [142] KÜBEL, M.: Teerbildung und Teerkonversion bei der Biomassevergasung Anwendung der nasschemischen Teerbestimmung nach CEN-Standard, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2007
- [143] KUNII, D.; LEVENSPIEL, O.: Fluidization engineering, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, 1991. ISBN: 040-9-902-330
- [144] KUNII, D.; TAISEKI, K.: Continuous carbonization and gasification of particulate coal with double recirculation of fluidized particulate heat carrier, Patent: US 3912465 A
- [145] LANDWIRTSCHAFTLICHE FACHBEHÖRDE: Grundsätze für die Festmistlagerung am Feldrand. URL: <http://www.bauernverband-uer.de/uploads/media/Feldrandlag.Mist.pdf> (Zugriff am: 18.04.2016)
- [146] LANDWIRTSCHAFTLICHES TECHNOLOGIEZENTRUM AUGUSTENBERG: Merkblatt zur Düngemittelverordnung, 2008. URL: [https://www.landwirtschaft-bw.info/pb/site/pbs-bw-new/get/documents/MLR.LEL/PB5Documents/lrafr/Gruenland/2016/Merkblatt\\_Dungeverordnung.pdf](https://www.landwirtschaft-bw.info/pb/site/pbs-bw-new/get/documents/MLR.LEL/PB5Documents/lrafr/Gruenland/2016/Merkblatt_Dungeverordnung.pdf) (Zugriff am: 20.04.2016)
- [147] LANGENOHL, T.: Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Aktuelle und zukünftige Anforderungen der Klärschlamm- und Düngemittelverordnung. *Abwasser, Abfall* 2012 (59), S. 221–224, 2012
- [148] LECO INSTRUMENTE GMBH: 628 Serie: CHN Analysator. LECO Instrumente GmbH. URL: <http://de.leco-europe.com/product/chn628-series/> (Zugriff am: 06.09.2016)
- [149] LEPPÄLAHTI, J.; KOLJONEN, T.: Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review. *Fuel Processing Technology* 43 (1), S. 1–45, 1995. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00123-B](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820(94)00123-B)
- [150] LEVENSPIEL, O.: Chemical reaction engineering, 3rd ed. Wiley, 1999. ISBN: 0-471-25424-X
- [151] LI-DA, Z.; WANG-HONG, M.; ZHU-HONG: Kinetic Model Establishment and Verification of the Biomass Gasification on fluidized bed. in: 2009 International Conference on Machine Learning and Cybernetics, 12-15 July 2009, Boading. DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/ICMLC.2009.5212211>

- [152] LIND, T.: Volatilization of the Heavy Metals during Circulating Fluidized Bed Combustion of Forest Residue. *Environ. Sci. Technol.* 33 (3), S. 496–502, 1999. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es9802596>
- [153] LIU, W.; LIM, J. Y.; SAUCEDO, M. A.; HAYHURST, A. N.; SCOTT, S. A.; DENNIS, J. S.: Kinetics of the reduction of wüstite by hydrogen and carbon monoxide for the chemical looping production of hydrogen. *Chemical Engineering Science* 120, S. 149–166, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.08.010>
- [154] LYNCH, D.; HENIHAN, A. M.; KWAPINSKI, W.; ZHANG, L.; LEAHY, J. J.: Ash Agglomeration and Deposition during Combustion of Poultry Litter in a Bubbling Fluidized-Bed Combustor. *Energy Fuels* 27 (8), S. 4684–4694, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef400744u>
- [155] LYNGFELT, A.: Chemical-Looping Combustion Status of Development. in: 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds, 13.-16.05.2008, Hamburg
- [156] MACAK, J.; MALECHA, J.: Mathematical Model for the Gasification of Coal under Pressure. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 17 (1), S. 92–98, 1978. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/i260065a017>
- [157] MAJER, S.: Biomassepotenziale und Nutzungskonkurrenzen. Kurzstudie im Rahmen der Wissenschaftlichen Begleitung, Unterstützung und Beratung des BMVBS in den Bereichen Verkehr und Mobilität mit besonderem Fokus auf Kraftstoffen und Antriebstechnologien sowie Energie und Klima. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 2013. URL: [http://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/UI-MKS/mks-kurzstudie-nutzungskonkurrenzen.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/UI-MKS/mks-kurzstudie-nutzungskonkurrenzen.pdf?__blob=publicationFile) (Zugriff am: 18.04.2016)
- [158] MATTISSON, T.; JÄRDNÄS, A.; LYNGFELT, A.: Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen. Application for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 17 (3), S. 643–651, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef020151i>
- [159] MAYER, F.; BIDWE, A. R.; SCHOPF, A.; TAHERI, K.; ZIEBA, M.; SCHEFF-KNECHT, G.: Comparison of a new micaceous iron oxide and ilmenite as oxygen

- carrier for Chemical looping combustion with respect to syngas conversion. *Applied Energy* 113, S. 1863–1868, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.056>
- [160] MEIJDEN, C. M. v. d.; VERINGA, H. J.; DRIFT, A. VAN DER; VREUGDENHIL, B. J.: The 800 kWth allothermal biomass Gasifier MILENA. URL: [https://www.researchgate.net/profile/Bram\\_Drift/publication/228565235\\_The\\_800\\_kWth\\_allothermal\\_biomass\\_gasifier\\_MILENA/links/0912f513f08622dae1000000.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Bram_Drift/publication/228565235_The_800_kWth_allothermal_biomass_gasifier_MILENA/links/0912f513f08622dae1000000.pdf) (Zugriff am: 29.07.2016)
- [161] METROHM: IC-Probenvorbereitungskartuschen IC-RP Probenvorbereitungskartusche mit C18 (Octadecyl) für die unpolare Festphasenextraktion. URL: [http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get\\_dms\\_document&docid=1340717](http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=1340717) (Zugriff am: 07.12.2015)
- [162] METZ, T.: Allotherme Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten, München, 2005
- [163] MILIEU LTD; WRC; RPA: Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Final Report. URL: [http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/part\\_i\\_report.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/part_i_report.pdf) (Zugriff am: 05.07.2016)
- [164] MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT BADEN-WÜRTTEMBERG: Phosphor Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg, 2012. URL: [https://um.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-um/intern/Dateien/Dokumente/6\\_Wirtschaft/Ressourceneffizienz\\_und\\_Umwelttechnik/Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie\\_BW.pdf](https://um.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-um/intern/Dateien/Dokumente/6_Wirtschaft/Ressourceneffizienz_und_Umwelttechnik/Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie_BW.pdf) (Zugriff am: 07.07.2015)
- [165] MOHN, R.-E.: MAP-Recycling auf der Kläranlage Offenburg – das Stuttgarter Verfahren. Umweltbundesamt. URL: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/map-recycling\\_auf\\_der\\_klaeranlage\\_offenburg.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/map-recycling_auf_der_klaeranlage_offenburg.pdf)
- [166] MOHN, R.-E.: Stuttgarter Verfahren Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm. in: Im Dialog: Phosphorrückgewinnung, S. 101–108, 24.-25.06.2015, Stuttgart
- [167] MOSER, W.: Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanz der Pelletsproduktion. BIOENERGY 2020+ GmbH, Graz, November 2009. URL: <http://www.propellets.com>

- at/wpcms/wp-content/uploads/2012/11/energie\_und\_co2-bilanz\_der\_pelletsproduktion1.pdf (Zugriff am: 28.04.2017)
- [168] NIPATTUMMAKUL, N.; AHMED, I. I.; KERDSUWAN, S.; GUPTA, A. K.: Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *VIII symposium of the Mexican Hydrogen Society* 35 (21), S. 11738–11745, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.032>
- [169] NORDIN, A.: Optimization of sulfur retention in ash when cocombusting high sulfur fuels and biomass fuels in a small pilot scale fluidized bed. *Fuel* 74 (4), S. 615–622, 1995. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)98367-N](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(95)98367-N)
- [170] NOWAK, B.; FRÍAS ROCHA, S.; ASCHENBRENNER, P.; RECHBERGER, H.; WINTER, F.: Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type. *Chemical Engineering Journal* 179, S. 178–185, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.077>
- [171] NOWAK, B.; PESSL, A.; ASCHENBRENNER, P.; SZENTANNAL, P.; MATTENBERGER, H.; RECHBERGER, H.; HERMANN, L.; WINTER, F.: Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials* 179 (1–3), S. 323–331, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.008>
- [172] OGADA, T.: Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles. *Fuel* 75 (5), S. 617–626, 1996. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00280-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(95)00280-4)
- [173] OHTSUKA, Y.; XU, C.; KONG, D.; TSUBOUCHI, N.: Decomposition of ammonia with iron and calcium catalysts supported on coal chars. *Clean coal technology* 83 (6), S. 685–692, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2003.05.002>
- [174] PFEIFER, C.; KOPPATZ, S.; HOFBAUER, H.: Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials. *Biomass Conversion and Biorefinery* 1 (1), S. 39–53, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-011-0007-1>
- [175] PFEIFER, C.; PUCHNER, B.; HOFBAUER, H.: Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO<sub>2</sub>. *Che-*

- mical Engineering Science* 64 (23), S. 5073–5083, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.014>
- [176] PINTO, F.; LOPES, H.; ANDRÉ, R. N.; IGULYURTLU, I.; CABRITA, I.: Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 2: Heavy metals, sulphur and halogen compounds abatement. *Fuel* 87 (7), S. 1050–1062, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.014>
- [177] PINTO, F.; LOPES, H.; ANDRÉ, R. N.; RUI NETO; DIAS, M.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I.: Effect of Experimental Conditions on Gas Quality and Solids Produced by Sewage Sludge Cogasification. 1. Sewage Sludge Mixed with Coal. *Energy Fuels* 21 (5), S. 2737–2745, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef0700836>
- [178] POBOSS, N.: Experimentelle Untersuchung der sorptionsunterstützten Reformierung, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2016. URL: [http://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/8873/1/Dissertation\\_Norman\\_Poboss.pdf](http://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/8873/1/Dissertation_Norman_Poboss.pdf) (Zugriff am: 26.10.2016)
- [179] POBOSS, N.; SCHUSTER, A.; SCHEFFKNECHT, G.: Machbarkeitsstudie für das Carbonate-Looping-Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen. Institute of Combustion and Power Plant Technology (IFK), University of Stuttgart, Stuttgart, 2018
- [180] PRABHANSU; KARMAKAR, M. K.; CHANDRA, P.; CHATTERJEE, P. K.: A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2), S. 689–702, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.011>
- [181] PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, FRANS J. J. G.: From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy* 32 (7), S. 1248–1259, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.017>
- [182] PRÖLL, T.; HOFBAUER, H.: H<sub>2</sub> rich syngas by selective CO<sub>2</sub> removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system — Process modelling approach. *Fuel Processing Technology* 89 (11), S. 1207–1217, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.05.020>

- [183] PRÖLL, T.; RAUCH, R.; AICHERNIG, C.; HOFBAUER, H.: Fluidized Bed Steam Gasification of Solid Biomass - Performance Characteristics of an 8 MWth Combined Heat and Power Plant. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.2202/1542-6580.1398>
- [184] PRÖLL, T.; SIEFERT, I. G.; FRIEDL, A.; HOFBAUER, H.: Removal of NH<sub>3</sub> from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (5), S. 1576–1584, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie049669v>
- [185] PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A.: Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (9), S. 2841–2851, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>
- [186] PUTTKAMER, T. v.: Charakterisierung biogener Festbrennstoffe, Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2005
- [187] RAO, M. S.; SINGH, S. P.; SODHA, M. S.; DUBEY, A. K.; SHYAM, M.: Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues. *Biomass and Bioenergy* 27 (2), S. 155–171, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.11.003>
- [188] RAPAGNÀ, S.; GALLUCCI, K.; DI MARCELLO, M.; FOSCOLO, P. U.; NACKEN, M.; HEIDENREICH, S.: In Situ Catalytic Ceramic Candle Filtration for Tar Reforming and Particulate Abatement in a Fluidized-Bed Biomass Gasifier. *Energy Fuels* 23 (7), S. 3804–3809, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef900166t>
- [189] RAPAGNÀ, S.; GALLUCCI, K.; DI MARCELLO, M.; FOSCOLO, P. U.; NACKEN, M.; HEIDENREICH, S.; MATT, M.: First Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalytic filter candles operating in the fluidized bed gasifier freeboard. *Fuel* 97, S. 718–724, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.043>
- [190] RAPAGNÀ, S.; JAND, N.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P. U.: Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy* 19 (3), S. 187–197, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00031-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00031-3)
- [191] RAUCH, R.: Gasification of biomass - Biomass CHP Güssing. URL: <http://www.topsoe.com/sites/default/files/rauch.pdf> (Zugriff am: 17.08.2016)

- [192] RAUCH, R.: Wirbelschicht-Wasserdampfvergasung in der Anlage Güssing (A). Betriebserfahrungen aus zwei Jahren Demonstrationsbetrieb. URL: <http://members.aon.at/biomasse/freiberg.pdf> (Zugriff am: 27.02.2014)
- [193] REINLEIN, C.: Modern und effizient: Holzgas-Heizkraftwerk erzielt hohen Wirkungsgrad. URL: [http://www.repotec.at/tl\\_files/REPOTEC/pressespiegel/2011-01-01-get2.pdf](http://www.repotec.at/tl_files/REPOTEC/pressespiegel/2011-01-01-get2.pdf) (Zugriff am: 27.02.2014)
- [194] REMPPIS, S.; SALZINGER, M.; GUTEKUNST, F.: Einfluss von großräumigen Engpässen im Übertragungsnetz auf den Betrieb fossil befeuerter Kraftwerke, in: International ETG Congress 2015 - blueprints for the new energy age, 17-18.11.2015, World Conference Center, Bonn. VDE Verlag, 2015. ISBN: 978-3-8007-4121-2
- [195] RENEWABLE ENERGY NETWORK AUSTRIA: CFB - STEAM GASIFICATION Biomassekraftwerk Güssing. URL: <http://www.gemeinde.muehlwald.bz.it/gemeindeamt/html/technikg.pdf> (Zugriff am: 17.08.2016)
- [196] RICHTER, S.; VÖLKER, J.; DWORAK, T.; FRIEDL, C.: Die Wasserrahmenrichtlinie. Auf dem Weg zu guten Gewässern. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2010. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4012.pdf>
- [197] RUGGIERO, M.; MANFRIDA, G.: An equilibrium model for biomass gasification processes. *Renewable Energy Energy Efficiency, Policy and the Environment* 16 (1), S. 1106–1109, 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00429-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00429-7)
- [198] RYDÉN, M.; LYNDFELT, A.: Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (10), S. 1271–1283, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.003>
- [199] SATORIUS STEDIM BIOTECH GMBH: Minisart® NML Spritzenvorsatzfilter mit männlichem Luer Slip. URL: <https://www.sartorius.de/de/product/product-detail/17598-k/> (Zugriff am: 18.01.2016)
- [200] SCALA, F.; SALATINO, P.; BOEREFIJN, R.; GHADIRI, M.: Attrition of sorbents during fluidized bed calcination and sulphation. *Powder Technology* 107 (1–2), S. 153–167, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00185-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00185-0)



- [201] SCHEUERMANN, A.: Endbericht Monitoring zur Wirkung der Biomasseverordnung auf Basis des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG). Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 201 41 132 im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und des Umweltbundesamtes Berlin. Institut für Energetik & Umwelt gGmbH, 2003
- [202] SCHILDHAUER, T. J.; BIOLLAZ, S. M.: Synthetic Natural Gas from Coal and Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications. John Wiley & Sons Inc, 2015. ISBN: 9781118541814
- [203] SCHMID, J. C.; WOLFESBERGER, U.; KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H.: Variation of feedstock in a dual fluidized bed steam gasifier—influence on product gas, tar content, and composition. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31 (2), S. 205–215, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ep.11607>
- [204] SCHMID, M.: Prozessmodellierung der AER- und Wasserdampfvergasung unter Berücksichtigung von Teillastbetriebspunkten, Masterarbeit. Universität Stuttgart, Stuttgart, 2014
- [205] SCHMID, M.; BEIROW, M.; SCHWEITZER, D.; SPÖRL, R.; SCHEFFKNECHT, G.: Experimental Investigation on Steam-Oxygen Fluidized Bed Gasification of Biogenic Residues. in: 25th European Biomass Conference and Exhibition, 12.-15.06.2017, Stockholm
- [206] SCHMID, M.; SCHWEITZER, D.; BEIROW, M.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Gasification of biomass with the Oxy-SER process for syngas production with in situ CO<sub>2</sub> capture in a 200 kWth pilot plant. in: The 6th High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting, 02.09.2015, Milan
- [207] SCHURZ, M.; LAUGWITZ, A.; KRZACK, S.; MEYER, B.: Ash agglomeration in the modified COORVED gasifier. in: 8th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, 12.-16.06.2016, Köln
- [208] SCHUSTER, G.; LÖFFLER, G.; WEIGL, K.; HOFBAUER, H.: Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology* 77 (1), S. 71–79, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00115-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00115-2)

- [209] SCHWEITZER, D.: Auslegung und Konstruktion einer Laborwirbelschicht zur Untersuchung von Ablagerungen in Fließbettkühlern unter Oxyfuel-Bedingungen, Studienarbeit. Universität Stuttgart, Stuttgart, 30.07.2011
- [210] SCHWEITZER, D.; BEIROW, M.; GREDINGER, A.; ARMBRUST, N.; WAIZMANN, G.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Pilot-Scale Demonstration of Oxy-SER steam Gasification: Production of syngas with Pre-Combustion CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 02 (86), S. 56–68, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.01.007>
- [211] SCHWEITZER, D.; MEYER, C.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Combination of energy and nutrient recovery from biomasses. in: Forum der DPP e.V. Einsatz von Sekundärphosphaten, 30.10.2015, Berlin
- [212] SCHWEITZER, D.; STACK, V.; GREDINGER, A.; POBOSS, N.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Gasification and combustion of fermentation residues. in: New Horizons in Gasification, 10.-13.03.2013, Rotterdam
- [213] SCHWIERZ, T.: Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen in Luft, Dissertation. Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 2000. URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:468-20000202> (Zugriff am: 04.12.2015)
- [214] SHAH, Y. T.: Chemical energy from natural and synthetic gas. CRC Press, 2017. ISBN: 9781498738026
- [215] SHARYPOV, V. I.; MARIN, N.; BEREGOVTSOVA, N. G.; BARYSHNIKOV, S. V.; KUZNETSOV, B. N.; CEBOLLA, V. L.; WEBER, J. V.: Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64 (1), S. 15–28, 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00167-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00167-X)
- [216] SHEN, L.; GAO, Y.; XIAO, J.: Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds. *Biomass and Bioenergy* 32 (2), S. 120–127, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.08.002>
- [217] SIEFERT, I. G.: Stickstoff-, Chlor-, und Schwefelbilanzen über das Biomasse-Block-Heiz-Kraftwerk Güssing, Dissertation. Universität Wien, Wien, 2014

- [218] SOLIMENE, R.; URCIUOLO, M.; CAMMAROTA, A.; CHIRONE, R.; SALATINO, P.; DAMONTE, G.; DONATI, C.; PUGLISI, G.: Devolatilization and ash comminution of two different sewage sludges under fluidized bed combustion conditions. *Sixth Mediterranean Combustion Symposium* 34 (3), S. 387–395, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.10.033>
- [219] SONG, Q.; XIAO, R.; DENG, Z.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHANG, M.: Effect of Temperature on Reduction of CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion of Simulated Coal Gas in a Fluidized Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (21), S. 8148–8159, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie8007264>
- [220] SONG, Q.; XIAO, R.; DENG, Z.; ZHENG, W.; SHEN, L.; XIAO, J.: Multicycle Study on Chemical-Looping Combustion of Simulated Coal Gas with a CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier in a Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels* 22 (6), S. 3661–3672, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef800275a>
- [221] STADTENTWÄSSERUNG STUTTGART SES: Das Hauptklärwerk Mühlhausen. Wir sorgen für Klärung. URL: [http://www.stuttgart-stadtentwaesserung.de/fileadmin/user\\_upload/PDFs/Hauptklaerwerk\\_Muehlhausen.pdf](http://www.stuttgart-stadtentwaesserung.de/fileadmin/user_upload/PDFs/Hauptklaerwerk_Muehlhausen.pdf) (Zugriff am: 30.01.2014)
- [222] STANMORE, B. R.: Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration. *Fuel Processing Technology* 86 (16), S. 1707–1743, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023>
- [223] STATISTISCHES BUNDESAMT DEUTSCHLAND: Umweltnutzung und Wirtschaft Bericht zu den Umweltökologischen Gesamtrechnungen, 2014. URL: [https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/UmweltoekonomischeGesamtrechnungen/Querschnitt/UmweltnutzungundWirtschaftBericht5850001147004.pdf;jsessionid=6FC6B3F372F8E706AADEFFFFAD1BF518.cae4?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/UmweltoekonomischeGesamtrechnungen/Querschnitt/UmweltnutzungundWirtschaftBericht5850001147004.pdf;jsessionid=6FC6B3F372F8E706AADEFFFFAD1BF518.cae4?__blob=publicationFile) (Zugriff am: 19.04.2016)
- [224] STATISTISCHES BUNDESAMT DEUTSCHLAND: Fleischerzeugung im Jahr 2015 mit neuem Rekordwert, 2016. URL: <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/LandForstwirtschaftFischerei/TiereundtierischeErzeugung/AktuellSchlachtungen.html> (Zugriff am: 21.04.2016)

- [225] TALLAKSEN, J.; BAUER, F.; HULTEBERG, C.; REESE, M.; AHLGREN, S.: Nitrogen fertilizers manufactured using wind power: greenhouse gas and energy balance of community-scale ammonia production. *Journal of Cleaner Production* 107, S. 626–635, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.130>
- [226] TAN, H.; WANG, X.; WANG, C.; XU, T.: Characteristics of HCN Removal Using CaO at High Temperatures. *Energy Fuels* 23 (3), S. 1545–1550, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef800935u>
- [227] TEPPER, H.: Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen, Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, 20.10.2005. URL: [http://edoc.bibliothek.uni-halle.de/servlets/MCRFileNodeServlet/HALCoRe\\_derivate\\_00002935/heltepper.pdf](http://edoc.bibliothek.uni-halle.de/servlets/MCRFileNodeServlet/HALCoRe_derivate_00002935/heltepper.pdf) (Zugriff am: 13.05.2016)
- [228] TIAN, F.-J.; YU, J.; MCKENZIE, L. J.; HAYASHI, J.-i.; LI, C.-Z.: Conversion of Fuel-N into HCN and NH<sub>3</sub> During the Pyrolysis and Gasification in Steam: A Comparative Study of Coal and Biomass. *Energy Fuels* 21 (2), S. 517–521, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef060415r>
- [229] TIJMENSEN, M. J. A.; FAAIJ, A. P. C.; HAMELINCK, C. N.; VAN HARDEVELD, MARTIJN R. M.: Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 23 (2), S. 129–152, 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00037-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00037-5)
- [230] UMWELTBUNDESAMT: Daten zur Anlagentechnik und zu den Standorten der thermischen Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland 3. überarbeitete Auflage (08/2004). URL: <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2827.pdf> (Zugriff am: 19.02.2014)
- [231] UMWELTBUNDESAMT: Erneuerbare Energien in Zahlen. Status Quo der erneuerbaren Energien. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen> (Zugriff am: 18.04.2016)
- [232] VAN KRAUWENBERGH, S. J.: World Reserves of Phosphate Rock. A Dynamic and Unfolding Story. *Better Crops* 2013 (97.3), S. 18–20, 2013

- [233] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE VDI 3878: Messen gasförmiger Emissionen. Messen von Ammoniak (und gas- und dampf-förmigen Ammoniumverbindungen) Manuelles Verfahren, Vorentwurf
- [234] VREUGDENHIL, B. J.; ZWART, R. W. R.: Tar formation in pyrolysis and gasification. ECN: Energy research Centre of the Netherlands. URL: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2008/e08087.pdf> (Zugriff am: 13.07.2016)
- [235] WAIZMANN, G.; SCHNEIDER, G.; DIETER, H.; SCHEFFKNECHT, G.: Continuous Biochar Separation and Transportation Through a Multistage Fluidized Bed - Cold Model Analysis. in: 23th European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE), 01.-04.06.2015, Wien
- [236] WANG, W.; BROWN, S. D.; HINDMARSH, C. J.; THOMAS, K. M.: NO<sub>x</sub> release and reactivity of chars from a wide range of coals during combustion. *Fuel* 73 (9), S. 1381–1388, 1994. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90053-1](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(94)90053-1)
- [237] WANG, Y.; KINOSHITA, C. M.: Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy* 51 (1), S. 19–25, 1993. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X\(93\)90037-O](http://dx.doi.org/10.1016/0038-092X(93)90037-O)
- [238] WELLINGER, A.: Biogas-Handbuch Grundlagen, Planung, Betrieb, landwirtschaftlicher Anlagen. Wirz, 1984. ISBN: 9783859830288
- [239] WEY, M.-Y.: The Behavior of Heavy Metal Cr, Pb and Cd during Waste Incineration in Fluidized Bed under Various Chlorine Additives. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 29 (3), S. 494–500, 1996. DOI: <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.29.494>
- [240] WIECHMANN, B.: Klärschlammbehandlung in Mono- und Mitverbrennungsanlagen. Stand und Perspektiven, 2013. URL: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/klaerschlammbehandlung\\_in\\_mono-und\\_mitverbrennung.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/klaerschlammbehandlung_in_mono-und_mitverbrennung.pdf) (Zugriff am: 30.06.2016)
- [241] WILK, V.; HOFBAUER, H.: Conversion of fuel nitrogen in a dual fluidized bed steam gasifier. *Fuel* 106 (0), S. 793–801, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.056>

- [242] WILK, V.; HOFBAUER, H.: Analysis of optimization potential in commercial biomass gasification plants using process simulation. *Gasification and its Applications* 141, Part 1, S. 138–147, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.035>
- [243] WINTER, F.; WARTHA, C.; HOFBAUER, H.: NO and N<sub>2</sub>O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. *Bioresource Technology* 70 (1), S. 39–49, 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00019-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00019-X)
- [244] WISSEL, S.; RATH-NAGEL, S.; BLESLE, M.; FAHL, U.; VOSS, A.: Stromerzeugungskosten im Vergleich, Arbeitsbericht. Universität Stuttgart, Stuttgart, Februar 2008. URL: [http://www.ier.uni-stuttgart.de/publikationen/arbeitsberichte/downloads/Arbeitsbericht\\_04.pdf](http://www.ier.uni-stuttgart.de/publikationen/arbeitsberichte/downloads/Arbeitsbericht_04.pdf) (Zugriff am: 27.02.2017)
- [245] YOON, H.; WEI, J.; DENN, M. M.: A model for moving-bed coal gasification reactors. *AIChE Journal* 24 (5), S. 885–903, 1978. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690240515>
- [246] YU, H.; ZHANG, Z.; LI, Z.; CHEN, D.: Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification. *Fuel* 118 (0), S. 250–256, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.080>
- [247] ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C. H.; SEETHARAMU, K. N.: Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management* 42 (12), S. 1499–1515, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00078-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00078-9)
- [248] ZECH, K.; GRASEMANN, E.; OEHMICHEN, K.; KIENDL, I.; SCHMERSAHL, R.; RÖNSCH, S.; WEINDORF, W.; FUNKE, S.; MICHAELIS, J.; WIETSCHSEL, M.; SEIFFERT, M.; MÜLLER-LANGER, F.: Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse. Hy-NOW Endbericht. Deutsches Biomasseforschungszentrum, Leipzig, Juni 2013. URL: [https://www.dbfz.de/fileadmin/user\\_upload/Berichte\\_Projektdatenbank/Hy-NOW\\_Endbericht\\_Langfassung.pdf](https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Berichte_Projektdatenbank/Hy-NOW_Endbericht_Langfassung.pdf) (Zugriff am: 20.09.2016)
- [249] ZEISLER, J.; KLEINHAPPL, M.; HOFBAUER, H.: Reliable sampling of impurities in product gas and syngas. in: ICPS10 International Conference on Polygeneration strategies, 07-09.09.2010, Leipzig. URL: [http://bioenergy2020.eu/app/webroot/files/file/Download/ICPS10\\_paper\\_Zeisler\\_final.pdf](http://bioenergy2020.eu/app/webroot/files/file/Download/ICPS10_paper_Zeisler_final.pdf)

- [250] ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M. F.; BACKMAN, R.; SKRIFVARS, B.-J.; HUPA, M.: The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. *Fuel* 80 (10), S. 1489–1502, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00026-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00026-6)
- [251] ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M. F.; BACKMAN, R.; SKRIFVARS, B.-J.; HUPA, M.; LILIENDAHL, T.; ROSÉN, C.; SJÖSTRÖM, K.; ENGVALL, K.; HALLGREN, A.: The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behaviour prediction versus bench scale agglomeration tests. *Fuel* 80 (10), S. 1503–1512, 2001. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00004-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00004-7)
- [252] ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M. F.; BLOMQUIST, J.-P.; SKRIFVARS, B.-J.; BACKMAN, R.; HUPA, M.: The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion. *Fuel* 79 (11), S. 1353–1361, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00280-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00280-X)
- [253] ZHANG, S.; XIAO, R.: Performance of iron ore oxygen carrier modified by biomass ashes in coal-fueled chemical looping combustion. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, S. n/a, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ghg.1598>
- [254] ZHAO, C. S.; DUAN, L. B.; CHEN, X. P.; LIANG, C.: Latest Evolution of Oxy-Fuel Combustion Technology in Circulating Fluidized Bed in: YUE, GUANGXI AND ZHANG, HAI AND ZHAO, CHANGSUI AND LUO, ZHONGYANG, Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-02682-9. URL: [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-02682-9\\_5](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-02682-9_5)