

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: TU Clausthal - CUTEC Clausthaler Umwelt- technik Forschungszentrum Leibnizstraße 21 + 23, 38678 Clausthal-Zellerfeld	Förderkennzeichen: 031A288C
Vorhabenbezeichnung: (Thema) BioÖkonomie International: ASHES – Rückführung von Nährstoffen aus Aschen von thermo-chemischen Prozessen mit Bagasse bzw. Bagassestroh, Teilprojekt C	
Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2015 – 31.12.2018	Berichtszeitraum 01.04.2015 – 31.12.2018

**BioÖkonomie International:
ASHES - Rückführung von
Nährstoffen aus Aschen von
thermo-chemischen Prozessen mit
Bagasse bzw. Bagassestroh,
Teilprojekt C**

Förderkennzeichen: 031A288C
Projektnummer: 60 3300

für:

Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

vorgelegt von:

TU Clausthal
CUTEC Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum
Leibnizstraße 21 + 23
38678 Clausthal-Zellerfeld

Clausthal-Zellerfeld, 11.07.2019

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Kurzfassung	3
2.1	Aufgabenstellung	3
2.1.1	Gesamtprojekt.....	3
2.1.2	Teilprojekte CUTEC	4
2.2	Anknüpfung an den wissenschaftlichen Stand	4
2.2.1	Herstellung von Mineraldüngern	4
2.2.2	Derzeitige Nutzung von Bagasse und Vinasse	5
2.2.3	Nährstoffrückgewinnung	5
2.2.4	Thermo-chemische Prozesse	6
2.2.5	Funktionale Füller für Bio-Polymere.....	6
3	Sachbericht	8
3.1	Beitrag zu den förderpolitischen Zielen	8
3.2	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	8
3.2.1	Arbeitspaket 1 – Optimierung, Anpassungen und Weiterentwicklung der Vergasungsbedingungen	8
3.2.2	Arbeitspaket WP 1.1 Herstellung von Vergasungsaschen	9
3.2.3	Arbeitspaket WP 1.1.1, Veraschungsversuche unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen – Laborversuche	9
3.2.4	Arbeitspaket WP 1.1.2, Vergasungsversuche unter verschiedenen Vergasungsbedingungen	18
3.2.5	Arbeitspaket WP 1.1.3, Vergasungsversuche – Stickstoffrückgewinnung als Ammoniumsulfat	47
3.2.6	WP 1.2.1, Physikalisch-Chemisches Modell in CHEMCAD	51
3.2.7	WP 3.2.2, Analyse der hergestellten Aschen auf Haupt- und Spurenelemente	60
4	Unterschriften	72
5	Anhang	73
5.1	Abbildungsverzeichnis	73



5.2	Tabellenverzeichnis.....	75
5.3	Literaturverzeichnis.....	76
5.4	Abkürzungsverzeichnis.....	78

1. ISBN oder ISSN --	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Abschlussbericht	
3. Titel BioÖkonomie International: ASHES - Rückführung von Nährstoffen aus Aschen von thermo-chemischen Prozessen mit Bagasse bzw. Bagassestroh, Teilprojekt C		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr.-Ing. Stefan Vodegel Dipl.-Ing. Felix Müller	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2018	
	6. Veröffentlichungsdatum 30.06.2019	
	7. Form der Publikation Abschlussbericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) TU Clausthal CUTEC – Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum Leibnizstraße 21 + 23 38678 Clausthal-Zellerfeld	9. Ber. Nr. Durchführende Institution Proj.-Nr. 60 3300	
	10. Förderkennzeichen 031A288C	
	11. Seitenzahl 84	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 32	
	14. Tabellen 21	
	15. Abbildungen 43	
16. Zusätzliche Angaben --		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) --		
18. Kurzfassung In Brasilien werden vor allem niedereffiziente Kessel für die Verbrennung von Bagasse verwendet. Es lagen nur begrenzte Erfahrungen und Kenntnisse zur hocheffizienten thermischen Bagassennutzung vor. Im Gegensatz zur Verbrennung sind die Erfahrungen bei der Vergasung von trockener Biomasse auf wenige Brennstoffe beschränkt. Ziel des Teilvorhabens war die experimentelle Entwicklung des Vergasungsprozesses für Zuckerrohrstroh und Bagasse zur Gewinnung von Asche, die als Dünger oder als Grundstoff für die Düngemittelherstellung verwendet werden kann. Im Labormaßstab liefen Versuche zur Ascheerweichungen und Versuche zur Rückgewinnung von Stickstoff aus Waschwasser. Zu den Technikumsversuchen zählten die Vergasungstest am CUTEC-Wirbelschichtvergaser. Ergänzt wurden die Arbeiten um umfangreiche Analysentätigkeiten an den Einsatzstoffen und den verbundweit hergestellten Verbrennungs- und Vergasungaschen. Brennstoffanalysen: Die Spurenanalyse zeigte, dass Bagasse sehr nährstoffarm ist. Sowohl der Phosphor- als auch der Kalium-Gehalt lagen mit 0,2 bis 0,4 mg/g _{wf} (P) bzw. 1 bis 3 mg/g _{wf} (K) im Vergleich zu anderen Biomassen sehr niedrig. Vergasungsversuche: Neben den Vergasungstemperaturen (710 – 856°C) wurden das Vergasungsmedium und die Zuschlagstoffe zur Nährstoffanreicherung variiert. Versuchsbegleitend wurde das erzeugte Synthesegas z. B. auf Teer (3,3 bis 42 g/Nm ³) und Ammoniak (0,6 bis 9 g/Nm ³) analysiert und die Aschen auf ihre Nährstoffgehalte (z. B. Phosphor: 1,6 bis 49 g/kg, Kalium: 6,8 bis 40 g/kg) sowie das anfallende Waschwasser auf Ammoniak (NH ₃ , ca. 3 - 5 g/l) untersucht. Ascheanalysen: Verbundweit hergestellte Aschen aus Versuchen mit Additiv-Brennstoff sind umgehend erkennbar. Gerade die Anreicherung mit Faulschlamm oder Hühnertrockenkot ließ die Nährstoffgehalte steigen. Der Phosphorgehalt konnte von im Mittel etwa 3 g/kg auf 18 (Anreicherung mit Hühnertrockenkot) bzw. 35 g/kg (Anreicherung mit Klärschlamm) angehoben werden. Stickstoffrückgewinnung: Brennstoffstickstoff gelangt bei der Vergasung als Ammoniak (NH ₃) in die Gasphase und kann in einem Wäscher dem Gasstrom entnommen werden. Mit Luft und leicht erhöhter Temperatur wurde Ammoniak aus dem Wasser ausgetrieben und in einem Schwefelsäurebad unter Bildung von Ammoniumsulfat ((NH ₄) ₂ SO ₄) eingefangen. Nach Auskristallisation und Untermischung unter die Filteraschen lassen sich im festen Rückstand etwa 5 % Stickstoff, 3 % Phosphor und 1 % Kalium realisieren. Fazit: Da sich Bagasse im Vergleich zu anderen Biomassen als verhältnismäßig nährstoffarm erwies, ist für die Nutzung von Bagasse-Aschen als Dünger ein Zusatzbrennstoff wie Hühnermist oder falls verfügbar auch Klärschlamm anzuraten. In Abhängigkeit der Bodenbeschaffenheit (pH-Wert) variiert die Verfügbarkeit von Phosphor aus den Aschen. Nachgewiesen werden konnte, dass die Rückgewinnung von Stickstoff im Falle der Vergasung äußerst effizient funktioniert.		
19. Schlagwörter Bagasse, Asche, Nährstoff, Dünger, Vergasung, Biomasse, Phosphor, Stickstoff		
20. Verlag --	21. Preis --	

1 Zusammenfassung

Die Arbeiten am CUTEC-Forschungszentrum im Rahmen des Verbundvorhabens „ASHES“ beinhalteten Versuche im Labor- und im Technikumsmaßstab. Zu den Laborversuchen zählten Messungen der Ascheerweichungen unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen. Hinzu kamen Versuche zur Rückgewinnung von Stickstoff aus dem am CUTEC-Vergaser anfallenden Washwasser. Die Technikumsversuche liefen am CUTEC-Wirbelschichtvergaser. Ergänzt wurden die Arbeiten um umfangreiche Analysentätigkeiten an den verwendeten Einsatzstoffen (Zuckerrohrstroh, verschiedene Zuckerrohr-Bagassen) und den verbundweit hergestellten Aschen aus den Verbrennungs- und Vergasungsversuchen sowie die Erstellung eines chemisch-physikalischen Modells der Anlage in CHEMCAD.

Brennstoffanalysen: Nach Bereitstellung der Einsatzstoffe wurden diese umgehend auf ihre Zusammensetzung untersucht und Brennstoffkennwerte ermittelt. Bei der Spurenanalyse zeigte sich, dass Bagasse sehr nährstoffarm ist. Sowohl der Phosphor- als auch der Kalium-Gehalt lagen mit 0,2 bis 0,4 mg/g_{wf} (P) bzw. 1 bis 3 mg/g_{wf} (K) sehr niedrig. Zur Herstellung nährstoffreicher Asche wurde die Zugabe eines weiteren Brennstoffes erforderlich. Aus dem Bereich des Zuckerrohres erfolgte die Nährstoffanreicherung mit Zuckerrohr-Stroh. Außerhalb des Zuckerrohr-Spektrums kamen Hühnertrockenkot-Pellets sowie Faulschlamm als Zusatzbrennstoff zum Einsatz. Zumindest aus brasilianischer Sicht relevant erscheint auch Soja-Stroh, welches ebenfalls zumindest in wenigen Vergasungsversuchen der Bagasse beigemischt wurde.

Untersuchung der Ascheerweichung: Das am CUTEC-Forschungszentrum aufgebaute Messsystem und der zugehörige Versuchsablauf erwiesen sich als sehr gut geeignet, die Ascheerweichung sowohl unter reduzierenden (Vergasung) als auch oxidierenden (Verbrennung) Bedingungen zu untersuchen. Mit dem implementierten Messaufbau konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass Bagasse unter beiden Atmosphären in Hinblick auf das Ascheschmelzen ein problemloser Einsatzstoff ist.

Vergasungsversuche: Die Vergasungstemperaturen lagen zwischen niedrigen 710 und hohen 856°C. Variiert wurden neben den Temperaturen das Vergasungsmedium (Dampf oder Luft/Sauerstoff) und die Zuschlagstoffe zur Nährstoffanreicherung. Im CUTEC-Forschungszentrum liefen 26 Versuche in 5 Versuchswochen. Begleitet wurden die Versuche mit einem umfangreichen Mess- und Analysenprogramm. Analysiert wurden das erzeugte Synthesegas z. B. auf Teer und Ammoniak, die Aschen auf ihre Nährstoffgehalte und das anfallende Washwasser auf Ammoniak in Hinblick auf die Möglichkeit der Stickstoff-Rückgewinnung.

- Der Teergehalt lag zwischen 3,3 bis 42 g/Nm³ und damit in einem für die Anlage typischen Bereich. Sinkende Teergehalte sind mit steigenden Temperaturen auszumachen und auf den besseren Umsatz zurückzuführen.
- Die Ammoniak-Werte lagen im Synthesegas zwischen 0,6 bis 9 g/Nm³ und damit in einem für diese Anlage eher niedrigen Bereich. Mit Klärschlamm wurden Werte bis über 20 g/Nm³ gemessen.

- Im Washwasser fand sich Ammoniak (NH_3 , gemessen als NH_4) um 3 bis 5 g/l. Auf Grund des höheren Stickstoffgehaltes im Brennstoff lag der Wert bei der Klärschlammvergasung mit etwa 12 g/l merklich höher.

Ascheanalysen: Am CUTEC-Forschungszentrum wurden die verbundweit bei den Verbrennungs- und Vergasungsversuchen hergestellten Aschen untersucht. Sowohl bei den Verbrennungs- als auch Vergasungsversuchen sind die Aschen aus Versuchen mit Additiv-Brennstoff wegen ihrer deutlich gesteigerten Nährstoffgehalten umgehend erkennbar. Gerade die Anreicherung mit Faulschlamm oder Hühnertrockenkot ließ die Nährstoffgehalte erheblich steigen. Bei den nicht-angereicherten CUTEC-Filteraschen lag der Phosphorgehalt im Mittel um 3 g/kg. Durch die Mitverbrennung von Hühnertrockenkot stieg der Wert im Mittel auf etwa 18 g/kg und mit Klärschlamm sogar auf durchschnittlich 35 g/kg. Zum Vergleich: Bei Aschen aus der Klärschlammvergasung wurden am CUTEC-Forschungszentrum Phosphorgehalte bis etwa 99 g/kg gemessen.

Stickstoffrückgewinnung: Bei der Vergasung gelangt der über den Brennstoff zugeführte Stickstoff als Ammoniak (NH_3) in die Gasphase und es kann relativ einfach in einem Wasserwäscher dem Gasstrom entnommen werden. Damit wird die Rückführung des Stickstoffs möglich. Im CUTEC-Forschungszentrum liefen erfolgreiche Versuche zur Rückholung dieses Stickstoffs aus dem Washwasser. Unter Zuhilfenahme von Luft als Stripmittel und Beheizung des beladenen Washwassers konnte Ammoniak hoch effektiv aus dem Wasser ausgetrieben und in einem Schwefelsäurebad unter Bildung von Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) äußerst erfolgreich eingefangen werden. Ammoniumsulfat-Lösung wird bereits als Stickstoff-Dünger eingesetzt. Ist kristallines Ammoniumsulfat erwünscht, so ist das überschüssige Wasser abzdampfen. Vermischt man die sich bildenden Kristalle mit den beim CUTEC-Vergaser anfallenden Filteraschen, lassen sich unter Zuhilfenahme eines nährstoffreichen Zusatzbrennstoffes im festen Rückstand etwa 5 % Stickstoff, 3 % Phosphor und 1 % Kalium realisieren.

Chemisch-physikalisches Modell: Im Simulationsprogramm CHEMCAD wurde ein Modell der CUTEC-Vergasungsanlage nachgebildet. Das chemisch-physikalische Modell in der CHEMCAD-Simulation basiert auf einem Biomasse-Grundgerüst. Da Biomasse und damit auch Bagasse dem Simulationsprogramm unbekannt ist, wurde ein Biomasse-Modell erstellt und in die Programm-Datenbank eingepflegt. Dieses Biomasse-Modell kann grundsätzlich auch für andere Biomassen verwendet werden. Es besteht aus einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Grundstruktur. Weitere Bestandteile wie Asche, Wasser und Spurenstoffe (z. B. Schwefel) lassen sich separat einstellen. Der Vergasungsprozess wurde in zwei separaten Reaktoren abgebildet. In einem ersten Schritt werden die Teerbildungsmechanismen simuliert und in einem zweiten Schritt läuft der eigentliche Vergasungsprozess mit der Zersetzung des Brennstoffes ab. Wasser- und RME-Wäscher komplettieren das Modell. Die Simulation bildete die realen Ergebnisse recht genau ab.

2 Kurzfassung

2.1 Aufgabenstellung

2.1.1 Gesamtprojekt

Die thermochemische Konversion von Biomassen durch Verbrennung oder Vergasung ist eine wertvolle Option zur Gewinnung von Wärme und elektrischer Energie, die auch die vollumfängliche Behandlung biomassestämmiger Rückstandsströme erlaubt. In Brasilien basiert die Bereitstellung von Prozesswärme für Zuckermühlen und Ethanolanlagen zumeist aus der Verbrennung von Bagasse. Bagasse fällt bei der Verarbeitung von Zuckerrohr an. Durch die Verbrennung der anfallenden Bagasse wird eine günstige und lokal verfügbare Energiequelle genutzt. Zukünftig werden Bagassen durch größere thermische Anlagen zu Aschen und Verbundwerkstoffe verarbeitet werden. So ist die Installation von 6 bis 7 GW Feuerungsleistung in Kraftwerken auf Bagassebasis vorgesehen [MME/EPE 2012]. Dieser Zubau führt zu einem Anstieg der Reststoffströme, die günstigenfalls in Form von Dünger zu recyceln sind. Die Schließung des damit verbundenen Nährstoffkreislaufes ist ein wesentlicher Schritt in Richtung eines integrierten und nachhaltigen Prozesses.

Zuckerrohr ist in mehr als 110 Ländern das Haupt-Anbauprodukt. Die weltweit jährliche Produktion liegt bei etwa 2.000 Mt. Allein in Brasilien liegt die Zuckerrohrproduktion bei über 600 Mt/a [MME/EPE 2012]. Nach dem Auswaschen des Zuckers aus dem Zuckerrohr verbleiben faserige Rückstände, die Bagasse genannt werden. Zur Bereitstellung erforderlicher Prozesswärme wird die anfallende Bagasse typischerweise in Kesseln verbrannt. In der brasilianischen Zuckerrohrindustrie werden etwa 3 Mt/a an Bagasse erzeugt. Die brasilianische Zuckerrohrindustrie ist stetig am Wachsen, so dass in Zukunft ein Anstieg der Bagassemengen zu erwarten ist [Faria et al. 2012].

Aschen von Zuckerrohr-Bagasse enthalten Silizium (Si) und unterschiedliche Mengen an z. B. Aluminium (Al), Eisen (Fe), Kalzium (Ca), Natrium (Na), Kalium (K), Magnesium (Mg) und Phosphor (P). In Abhängigkeit von den Verbrennungsbedingungen liegt Silizium überwiegend amorph vor und kann in der Zement- und Betonindustrie eingesetzt werden [Cordeiro et al. 2009, Oliveira et al. 2009]. Übersteigt die Verbrennungstemperatur 600°C, nimmt der Anteil an kristallinen Siliziumsilikaten zu und die puzzolanische Aktivität sinkt. Aus Aschen werden auf Grund der hohen Reaktivität der amorphen Silikate Glas, Emaille [Teixeira et al. 2008], Briketts [Teixeira et al. 2010], Zeolithe und Wolframcarbid hergestellt. Darüber hinaus werden Aschen als Filterhilfsmittel und Adsorptionsmittel in der Abwasserbehandlung [Gupta et al. 2009] zur Entfernung von Phenol [Srivastava et al. 2006], Schwermetallen [Taha 2006], Farbstoffen und Insektiziden [Gupta et al. 2002] verwendet. Auf Grund des hohen Gehaltes an amorpher Kieselsäure werden Reishülsen- und Strohaschen in Südkorea und Japan häufig als Düngerzusatz eingesetzt [Silifertil 2012]. Der Reisanbau erfordert etwa 300 kg Silizium pro Hektar und Jahr. In gleicher Größenordnung trifft dies auch auf den Anbau von Zuckerrohr, Weizen, Gerste und Hafer zu. Die

aus dem Boden aufgenommene Kieselsäure wird von den Pflanzen aufgenommen und als amorphe Kieselsäure fixiert [Belton et al. 2008, Aguirre et al. 2007], die die Pflanzen vor Dürre, Stress und Schädlingen schützt [Korndörfer et al. 2002].

Relevante Wissenslücken bestehen hinsichtlich der chemischen Art und Kristallstruktur von Elementen in Bagasse-Aschen sowie in Hinblick der Auswirkungen unterschiedlicher Vergasungs- und Verbrennungsparameter auf die Kristallstruktur. Daten zur Verfügbarkeit von z. B. Phosphor aus Bagasse-Aschen für Pflanzen und zur Löslichkeit sind ebenfalls rar. Diese Informationen sind jedoch essentiell für die Optimierung der Verwendung der Aschen als Dünge-, Bodenkorrektur- und pH-Wert-Korrekturmittel sowie als Füllstoff für die Bio-Polymer-Herstellung. Darüber hinaus ist die Verwendung der Aschen als Tierfutterzusätze denkbar, für die derzeit Industrielikate verwendet werden [Rhodia 2012].

Trockene lignozellulosehaltige Biomasse (Stroh, Bagasse) wird zunehmend in thermochemischen Prozessen wie Verbrennung oder Vergasung eingesetzt. Aufgabe des deutsch-brasilianischen Kooperationsprojekts ASHES war es, diese Prozesse zu verbessern, um die Energieeffizienz zu steigern und das Recycling von Prozessasche zu ermöglichen, um die Stoffkreisläufe zu schließen. Zu diesem Zweck wurde schadstoffarme Asche produziert und verarbeitet, um wettbewerbsfähige Recyclingdünger sowie funktionelle Füllstoffe in Bio-Polymerverbindungen zu gewinnen. In Zusammenarbeit mit den brasilianischen Partnern wurden Konzepte für eine nachhaltige Weiterverwendung von Asche identifiziert.

2.1.2 Teilprojekte CUTEC

Ziel des Teilvorhabens war die experimentelle Entwicklung des Vergasungsprozesses für Zuckerrohrstroh und Bagasse zur Gewinnung von Asche, die als Dünger oder zunächst als Grundstoff für die Düngemittelherstellung verwendet werden kann. Interessante Elemente waren Kalium (K), Stickstoff (N) und Phosphor (P). Die Forschung erfolgte im Technikumsmaßstab. Dies ermöglichte prinzipiell eine schnelle Anwendung der Ergebnisse in einem kommerziellen Prozess. Laborversuche zur Rückholung von Stickstoff und zur Untersuchung der Ascheerweichung ergänzten das Projekt.

2.2 Anknüpfung an den wissenschaftlichen Stand

2.2.1 Herstellung von Mineraldüngern

Phosphor ist ein wesentlicher Bestandteil für das Wachstum aller Pflanzen und Tiere. Phosphordünger ist von entscheidender Bedeutung, um die weltweite Ernährungssicherheit zu gewährleisten und die steigende Nachfrage nach Biokraftstoffen und Biomaterial zu befriedigen. Die wichtigste Phosphorquelle für die Herstellung von P-Düngemitteln ist Phosphatgestein. Die Phosphatgesteinsreserven sind nicht erneuerbar und die hochqualitativen Reserven sind weitgehend aufgebraucht. Da die Nachfrage nach Phosphat in der Landwirtschaft weiter zunimmt,

werden die Preise für Phosphatdünger aufgrund der gestiegenen Verarbeitungskosten und der Verknappung der Reserven steigen [Fernandez et al. 2002]. Diese Situation war von 2007 bis 2008 offensichtlich, als die Weltdüngerpreise für Diammoniumphosphat in weniger als vier Monaten von 300 auf 1.200 USD/Tonne stiegen [IFDC 2010].

2.2.2 Derzeitige Nutzung von Bagasse und Vinasse

Brasilien ist der führende Produzent von Zucker und Alkohol, die wichtige internationale Rohstoffe sind. Der Produktionsprozess erzeugt Bagasse und Vinasse als Rückstand. Bagasse wird als Brennstoff verwendet, um Kessel zu befeuern, die Dampf für die Kraft-Wärme-Kopplung erzeugen. Das Endprodukt dieses Verbrennungsprozesses ist Bagasse-Asche, die normalerweise als Dünger in Zuckerrohrplantagen verwendet wird. Traditionell wird Zuckerrohrbagasse in Brasilien hauptsächlich als Bodendünger entsorgt [Modani et al. 2013]. Im Gegensatz zu Mineraldüngern hat die Verwendung von landwirtschaftlichen Rückständen wie Asche auf Feldern den Nachteil, dass der Nährstoffgehalt für die angebauten Pflanzen nicht optimal ausgewogen ist und die P-Verfügbarkeit gering sein kann [Kuligowski et al. 2010].

Vinasse ist ein dunkel gefärbter Flüssigkeitsrückstand der Ethanolproduktion mit einem hohen Gehalt an gelöster organischer Substanz (COD = 32.000 mg/l). Dieser Rückstand stellt die größte Verschmutzungsquelle dieser Industrie dar: Pro Liter Ethanol werden etwa 12 bis 15 Liter Vinasse produziert. Dieser Rückstand ist reich an Nährstoffen, die zum Pflanzenwachstum beitragen können (P = 175 mg/l, K = 1.644 mg/l, N = 485 mg/l). In Brasilien wird Vinasse normalerweise in landwirtschaftlichen Boden mit einer einfachen Technik auf die Felder ausgebracht. Diese Methode kann jedoch negative Auswirkungen haben. Es zeigte sich, dass die Verwendung von reiner Vinasse als Dünger zu Bodenversalzung, Lixiviation mineralischer Elemente und Kontamination von unterirdischen Gewässern führen kann [dos Santos et al. 2013, Mello Prado et al. 2013].

2.2.3 Nährstoffrückgewinnung

Deutschland war europäischer Spitzenreiter bei der Erforschung des technischen Recyclings von Nährstoffen. Diese Forschung wurde durch das „Kreislaufwirtschafts- und Abfallwirtschaftsgesetz“ (KrW-AbfG) und die entsprechenden Initiativen des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) und des Bundesumweltministeriums (BMU) vorangetrieben. Es wurden zahlreiche Technologien zur Nährstoffrückgewinnung entwickelt, die sich hauptsächlich auf die Rückgewinnung von Phosphaten aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammmasche konzentrieren. Einige dieser Technologien sind für die industrielle Umsetzung bereit. Die Projektpartner Outotec und BAM hatten damit begonnen, die Eignung der Technologien für andere nährstoffreiche Abfallströme wie Gülle auf dem Bauernhof und tierische Nebenprodukte zu bewerten. Die Erforschung der Nährstoffrückgewinnung aus diesen Materialien befand sich jedoch noch in einem frühen Stadium.

Das Projekt zielte insbesondere darauf ab, das Potenzial eines thermochemischen Verfahrens für die Düngemittelproduktion zu untersuchen. Dieser Ansatz wurde durch Forschungsergebnisse aus der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts [Werner 1967] motiviert, die durch aktuelle Ergebnisse bestätigt wurden [Nanzer et al. 2009]: Kalzinierte Phosphate haben auf den meist sauren tropischen Böden besondere Vorteile, weil Phosphor-Verluste durch Auslaugung nach tropischem Regen verhindert und zusätzliche Versauerung verhindert werden. Das Projekt stützt sich damit auf Forschungsergebnisse und Prozesse, die mit dem Ziel der Nährstoffrückgewinnung ab 2004 in Deutschland entwickelt wurden und damit das Potential zur Schließung des Nährstoffkreislaufes in Zuckerrohrplantagen in Brasilien haben. Asche aus der Bagasse, Zuckerrohr-Stroh und anderen Rückständen aus der Zuckerrohrverarbeitung wurden hingegen von den Projektpartnern bisher nicht untersucht.

2.2.4 Thermo-chemische Prozesse

In diesem Projekt wurden zwei thermische Behandlungsprozesse untersucht: Verbrennung und Vergasung. Technologien zur effektiven Verbrennung von Biomasse sind in Europa weit verbreitet. In Brasilien werden jedoch vor allem niedereffiziente Kessel für die thermische Umwandlung von Bagasse verwendet. Es lagen nur begrenzte Erfahrungen und Kenntnisse zur hocheffizienten thermischen Bagassennutzung vor. Daher mussten Verbrennungsparameter im Hinblick auf eine hohe Umwandlungseffizienz und Ascheeigenschaften untersucht werden. Im Gegensatz zur Verbrennung sind die Erfahrungen bei der Vergasung von trockener Biomasse auf wenige Brennstoffe beschränkt. Die Vergasung kann technische Vorteile gegenüber der Verbrennung bieten. Zu nennen sind:

- verbesserte Bedingungen für die Nährstoffrückgewinnung auf Grund niedrigerer Temperaturen,
- damit auch verringerter Kaliumverlust,
- Rückgewinnung von Stickstoff,
- Erzeugung von Synthesegas als unabhängigem Energieträger usw.

Da die Kenntnisse über die Vergasung der Bagasse begrenzt waren, mussten während des Projekts passende Prozessparameter entwickelt werden.

2.2.5 Funktionale Füller für Bio-Polymere

Bestimmte Bio-Polymere haben als Schwäche ein hohes Schrumpfungspotenzial. Dies führt zu Verformungen, geringer Kratzfestigkeit, ungenügender Wärmeleitfähigkeit (führt zu Problemen bei der Verarbeitung), mangelnde Temperaturbeständigkeit, unzureichende Viskosität und hohe Kosten. Bei den Inhaltsstoffen, mit denen die Eigenschaften von Gummi- und Kunststoffprodukten verändert werden, spielen Füllstoffe häufig eine wichtige Rolle. Die meisten der heute verwendeten Füllstoffe bieten den funktionellen Vorteil der besseren Verarbeitbarkeit oder Verwendbarkeit des hergestellten Kunststoffes. Ausschlaggebend für die Eigenschaften sind Teilchenform, Teilchengröße und Oberfläche des Füllstoffes. Die in Gummi und Kunststoffen

am häufigsten verwendeten mineralischen Füllstoffe sind Calciumcarbonat, Kaolin, Kieselsäure, Talk, Wollastonit und Glimmer. Um diese Mineralien als funktionelle Füllstoffe zu verwenden, werden spezielle Reinigungs- und Wärmebehandlungsverfahren angewendet, die viel Wasser und Energie verbrauchen. Füllstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind Holzmehl, Naturfasern und Stärke. Nachteile können je nach Anwendung beispielsweise Geruch und Farbabweichungen sein. TECNARO hat bereits die Verwendung brasilianischer Zuckerrohr-Bagasse-Fasern als Füllstoff für Kunststoffe untersucht. In den letzten Jahren wurden Füllstoffe auf Basis von Flugasche aus Kohle untersucht [Huang et al. 2003] und kommerzialisiert [Rocktron 2013]. Diese Füllstoffe sind kugelförmig. Etwa 1 bis 2% der Flugasche bestehen aus Hohlkugeln, die niedrigere Dichten als Wasser (zur Trennung) und niedrigere Dichten als Polymere (für Anwendungen mit geringem Gewicht) ermöglichen.

3 Sachbericht

3.1 Beitrag zu den förderpolitischen Zielen

Um nachhaltige Biomassennutzungssysteme zu etablieren, müssen Rückstände aus der thermochemischen Umsetzung von Biomassen recycelt werden. Es bietet sich an, die nährstoffreichen Aschen unterstützend zum Aufbau von neuer Biomasse einzusetzen. Durch die Schließung des Nährstoffkreislaufs wird eine nachhaltige landwirtschaftliche Produktion gewährleistet, indem der Verbrauch der relevantesten aber endlichen Mineraldünger wie Phosphat und Kalium reduziert wird. Das Recycling pflanzenverfügbarer Mineralien aus Biomasse-Aschen ist eine Voraussetzung für die Weiterentwicklung einer nachhaltigen Energieerzeugung aus Biomasse sowie für die Nutzung nachwachsender Rohstoffe für die Industrie. Darüber hinaus kann die Verwendung von Phosphat aus Asche als Düngemittel dazu beitragen, die Verbreitung von Uran auf Ackerland zu verringern, da kommerzielle Düngemittel auf der Basis von sedimentärem Rohphosphatgestein bis zu 200 ppm Uran enthalten [Zielinski et al. 1997]. Die Verwendung von Asche schützt daher die Boden- und Grundwasserressourcen, die nicht nur zur Sicherung der globalen Ernährung, sondern auch zur Herstellung gesunder und sicherer Lebensmittel benötigt werden.

Darüber hinaus korrespondiert das Projekt mit den Hauptzielen der Strategie der Bundesregierung zur Internationalisierung von Wissenschaft und Forschung und den Empfehlungen des deutschen Bioökonomierates zur Internationalisierung der Bioökonomieforschung [Hüttl et al. 2012] im Hinblick auf die weltweite Verantwortung Deutschlands für die nachhaltige Produktion von Biomasse in Brasilien, die zum Schutz von Regenwäldern beiträgt.

3.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

3.2.1 Arbeitspaket 1 – Optimierung, Anpassungen und Weiterentwicklung der Vergasungsbedingungen

Das Arbeitspaket 1 befasste sich mit Vergasungsversuchen hauptsächlich an der Technikumsanlage des CUTEC Forschungszentrums. Daneben fanden Veraschungsversuche im Labormaßstab, Analysen diverser Brennstoffe sowie Tests zur Rückgewinnung von Stickstoff aus dem bei der Vergasung erzeugten Gasstrom. Zudem wurden die bei den Vergasungsversuchen hergestellten Aschen an die Projektpartner zur weiteren Verwendung (z. B. Düngerherstellung → *BAM*, direkte Nutzung als Dünger → *FZJ*, Zuschlagstoff in Biokunststoffen → *TECNARO*) versandt. Die einzelnen Punkte werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

3.2.2 Arbeitspaket WP 1.1 Herstellung von Vergasungsaschen

Im Arbeitspaket WP 1.1 sind die Aufgaben zu den Vergasungsversuchen am CUTEC Forschungszentrum zusammengefasst. Zu den Aufgaben in diesem Bereich zählten:

- Laborversuche: Ascheuntersuchung unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen (WP 1.1.1),
- Technikumsversuche an der ArtFuel-Anlage (WP 1.1.2) mit den Unterpunkten:
 - Brennstoffanalysen,
 - die Vergasungsversuche mit der Ascheproduktion und
 - die anschließende Verteilung der Vergasungsaschen an die Projektpartner
- Rückgewinnung von Stickstoff als Ammoniumsulfat im Labormaßstab (WP 1.1.3).

Die Untersuchung der erzeugten Vergasungsaschen erfolgte zusammen mit den bei den Projektpartnern in den Verbrennungsversuchen hergestellten Aschen im Arbeitspaket WP 3.2.2.

3.2.3 Arbeitspaket WP 1.1.1, Veraschungsversuche unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen – Laborversuche

Gleich zu Beginn des Projektes liefen Veraschungsversuche mit Reststoffen aus der Zuckerrohrverarbeitung und Vergleichsbiomassen. Ziel dieser Untersuchungen ist die Erlangung von Informationen über die kritischen Temperaturen. Einige Biomassen können mitunter niedrige Schmelztemperaturen aufweisen, die zur Vermeidung von Anlagenstillständen auf Grund von Verschlackungen besondere Vorsicht bei Verbrennungs- und Vergasungsprozessen erfordern. Grundsätzlich werden zunächst bei etwa 400°C flüchtige Bestandteile ausgetrieben. In einem zweiten Schritt wird die Probe bei typischerweise 815°C verascht. Die Schmelzuntersuchung der in Würfelform gepressten Ascheprobe erfolgt in einem Erhitzungsmikroskop.

Austreiben der Flüchtigen im Muffelofen | Arbeitsschritt 1

Die Proben der reduzierenden Untersuchungen wurden zunächst in einem mit Stickstoff gespülten Muffelofen bei 410°C ausgeheizt. Die flüchtigen Bestandteile werden dabei ausgetrieben. **Abbildung 3.1** zeigt den Muffelofen.

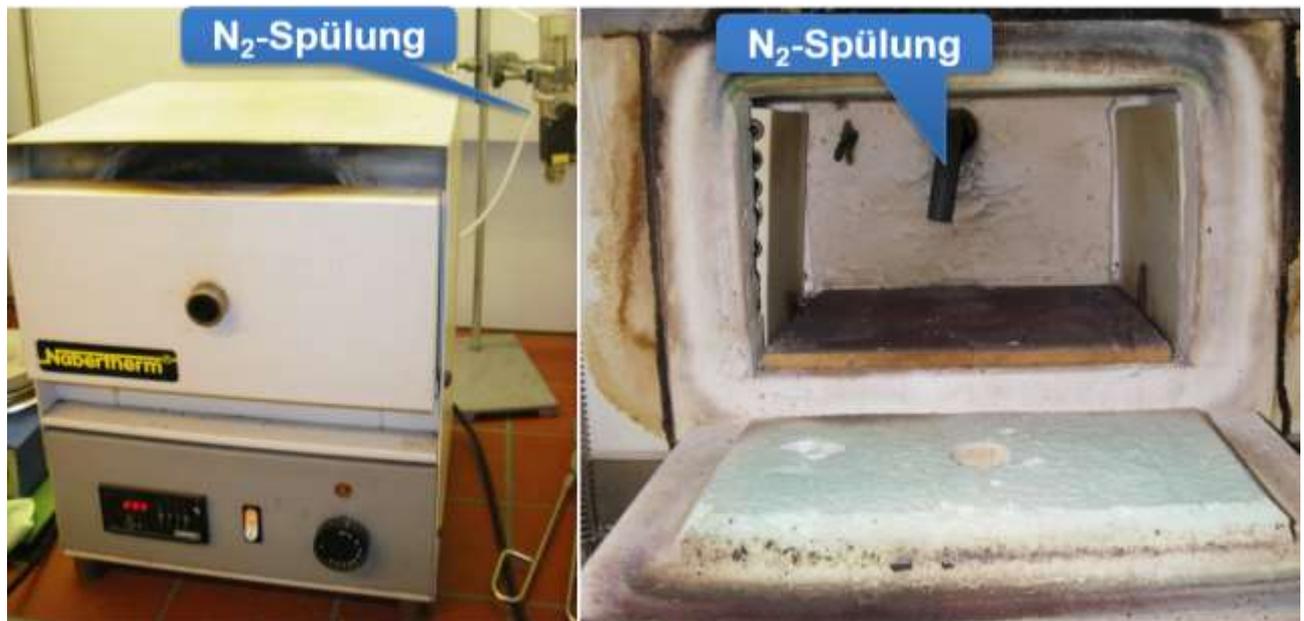


Abbildung 3.1: Muffelofen für die Veraschungsversuche

Der Muffelofen war mit einer Stickstoffspülung versehen. Vor dem Aufheizen wurden Ofen und Brennstoffprobe mit Stickstoff inertisiert. Diese Stickstoffspülung lief während des Ausheizens bis zum Abkühlen kontinuierlich weiter.

Veraschung im Röhrenofen | Arbeitsschritt 2

Die Veraschung erfolgte in einem Röhrenofen. Die zuvor im Muffelofen unter Stickstoffspülung ausgeheizten Brennstoffproben wurden auf einen Schlitten in die Glasröhre des Ofens geschoben. Es folgte eine Inertisierung mit Stickstoff und anschließend zunächst das Hochheizen bis 400°C. Hier erfolgte die Umstellung auf eine reduzierende Wasserdampf-/Stickstoff-Atmosphäre und die Temperatur wurde auf 815°C weiter angehoben. Dort erfolgte dann die Veraschung, bis am Ausgang des Rohres der Kohlenmonoxid-Gehalt unter 10 ppm sank und damit das Abklingen der Reaktion signalisierte. Abhängig von der Probenmenge konnte die Veraschung mitunter mehrere Tage dauern.

Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau für die Veraschungsversuche.

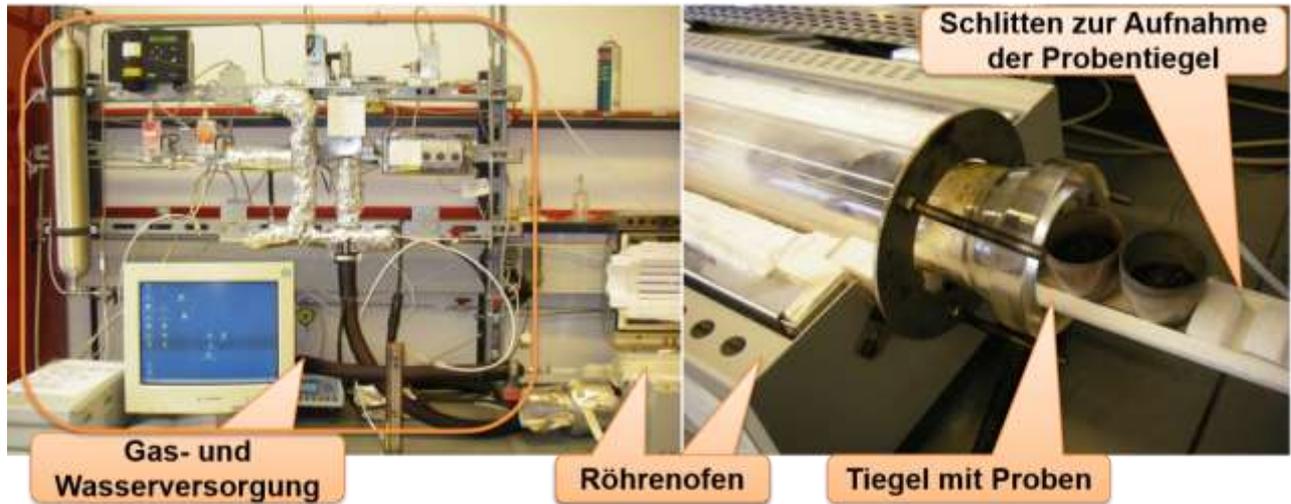


Abbildung 3.2: Versuchsstand Röhrenofen

Die Versorgung mit Inertgas und Trägergas (Stickstoff, N_2) sowie Wasser erfolgte über mehrere computergesteuerte Massendurchflussregler. Zusätzlich gab es die Möglichkeit, den Stickstoffdurchfluss über Schwebekörper-Durchflussmesser für größere Durchflüsse grob einzustellen. Diese Option wurde während der Inertisierung, des ersten Aufheizenschrittes bis $400^\circ C$ und schließlich wieder beim Abkühlen genutzt.

In **Abbildung 3.3** sind zwei Fotos der Glasröhre des Ofens zu sehen. In die Glasröhre wurde der oben in **Abbildung 3.2** rechts dargestellte Schlitten zur Aufnahme der Probenziegel geschoben. Auf Grund der Länge des Rohres war die Aufnahme von sechs Probenziegeln möglich. Theoretisch würden auch mehr Tiegel hineingestellt werden können. Jedoch würden sich dann diese Tiegel in Bereichen mit anderen Temperaturen befinden, die sich aus Ein- und Auslaufeffekten ergeben. Nur in den mittleren beiden Heizzonen können über das Längsprofil gesehen gleiche Temperaturen garantiert werden.

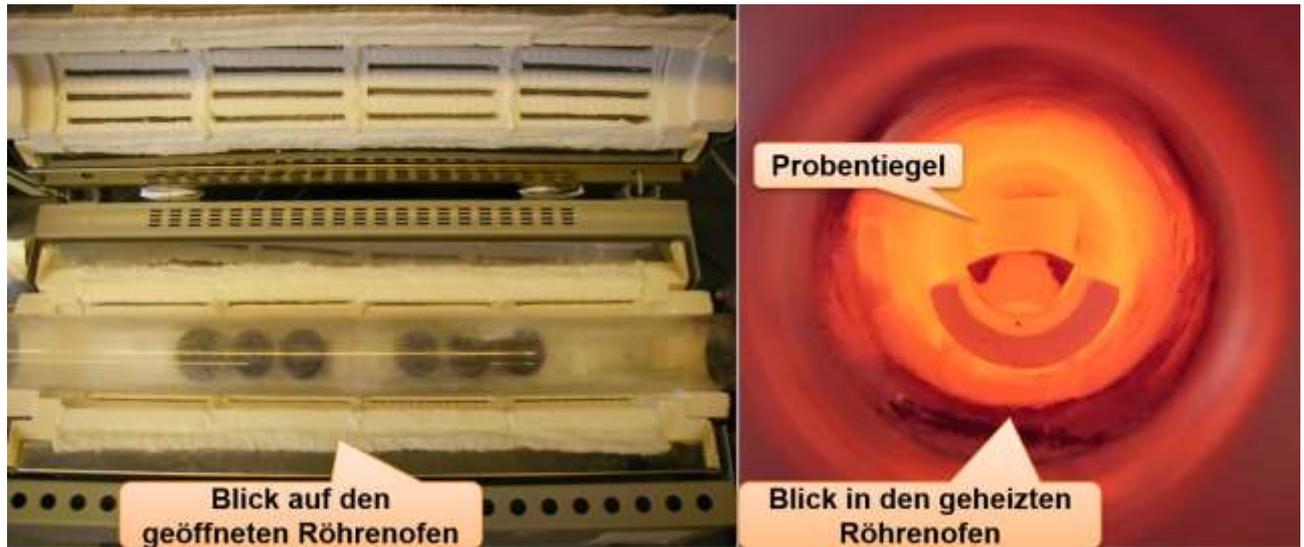


Abbildung 3.3: Röhrenofen

Schmelzuntersuchung im Erhitzungsmikroskop | Arbeitsschritt 3

Die im Röhrenofen veraschten Brennstoffproben wurden zu Würfeln geformt und in einem speziellen Mikroskop erhitzt. Dabei wird kontinuierlich die Temperatur erhöht und gleichzeitig die Ascheprobe beobachtet.

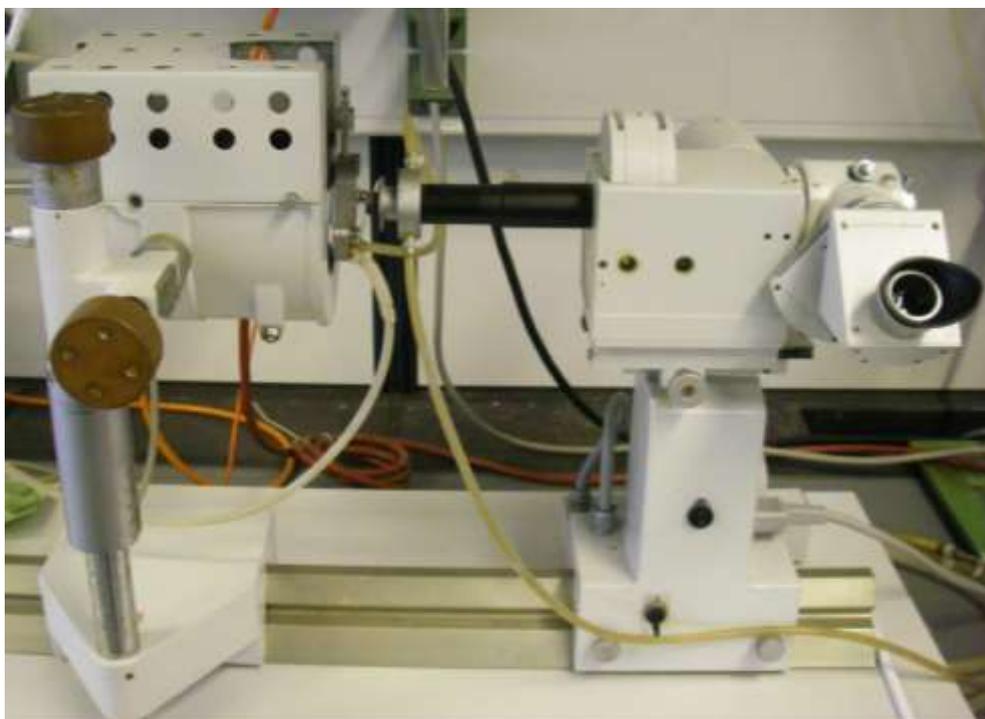


Abbildung 3.4: Erhitzungsmikroskop im CUTEC-Laboratorium

Für die reduzierenden Untersuchungen wurde der Probenraum mit Kohlenmonoxid-/Kohlendi-oxid-Gas (CO: 40 %, CO₂: 60 %) gespült. Für oxidierende Messungen gelangt Umgebungsluft in den Probenraum.

In der nachfolgenden **Abbildung 3.5** sind Fotos eines Probenwürfels aus Asche während der Ascheschmelzbestimmung zusammengefasst.



Abbildung 3.5: Ascheprobe im Schmelzmikroskop unter CO/CO₂/H₂-Atmosphäre

Die in Würfelform gepresste Probe verliert mit dem Erreichen der Erweichungstemperatur ihre scharfen Kanten. Die Würfelform geht mit weiter steigender Temperatur verloren und in eine Halbkugelform über. Oberhalb dieser Halbkugelform fließt das Material seitlich weg und verliert merklich an Höhe. Ab der Fließtemperatur erfolgt keine weitere Abflachung.

Die nächsten Fotos zeigen das Aussehen der Einsatzstoffe bei den Veraschungsversuchen (**Abbildung 3.6**).



Abbildung 3.6: Stufen bei der Veraschung unter reduzierender Atmosphäre, Zuckerrohr-Bagasse (li.) und Zuckerrohr-Stroh (re.)

In der folgenden **Abbildung 3.7** sind die Stufen bei der Veraschung des Filterkuchens aufgezeigt.



Abbildung 3.7: Stufen bei der Veraschung unter reduzierender Atmosphäre, Filterkuchen aus der Zuckerherstellung

Auffällig bei den erzeugten Aschen aus diesen zuckerrohrstämmigen Reststoffen ist die ausgeprägte Rotfärbung. Die Färbung wird auf den signifikanten Eisengehalt zurückzuführen sein, der sich in den Brennstoffanalysen ergab (vergleiche **Tabelle 3.4** bis **Tabelle 3.7** mit den Brennstoffanalysen). Ergänzend erfolgten ebensolche Versuche mit zwei Vergleichsbiomassen. Dazu wurden Switchgras und Miscanthus ausgewählt.



Abbildung 3.8: Stufen bei der Veraschung unter reduzierender Atmosphäre, Vergleichsbiomassen Switchgras (li.) und Miscanthus (re.)

Das beispielhaft als Vergleichsbiomasse verwendete Switchgras konnte im Erhitzungsmikroskop ergänzend zu einer Betrachtung unter CO/CO₂-Atmosphäre (CO: 40 %, CO₂: 60 %) einem Prüfgasgemisch mit Wasserstoffanteil ausgesetzt werden (H₂: 30 %, CO: 30 %, CO₂: 40 %).

Zum Vergleich wurden die Biomassen oxidierend verascht. Die Veraschung erfolgte bei 550°C oxidierend. Im Erhitzungsmikroskop wurden ebenfalls oxidierende Bedingungen eingestellt. Damit lassen sich Aussagen über das unterschiedliche Verhalten in Verbrennungs- oder Vergasungsreaktionen treffen.

Ergebnisse der Veraschungsversuche

In **Tabelle 3.1** sind die Messwerte zu den Ascheschmelz-Temperaturen dargestellt.

Tabelle 3.1: Ascheschmelzverhalten von Zuckerrohr-Bagasse

Ascheschmelz- verhalten	Zuckerrohr- Bagasse 1			Zuckerrohr- Bagasse 2	Zuckerrohr- Bagasse 3			Zuckerrohr- Bagasse- Pellets 1		
	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	oxidierend Luft	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	
Atmosphäre	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	oxidierend Luft	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	
Herstellung	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	
Prüfung	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend	
Sinterbeginn	950	690		895	1090	770	1175	1077	840	
Erweichungstemperatur	1030	865	1140	940	1115	1020	1195	> 1300	1150	
Halbkugeltemperatur	> 1350	1225	> 1350	1075	1205	1220	> 1300	> 1300	> 1300	
Fließtemperatur	> 1350	> 1350	> 1350	1165	1260	1290	> 1300	> 1300	> 1300	

°C

Die folgende **Tabelle 3.2** zeigt die ermittelten Temperaturen der untersuchten zuckerrohrstämmigen Reststoffe.

Tabelle 3.2: Ascheschmelzverhalten zuckerrohrstämmiger Reststoffe und Hühner-trockenkot

Ascheschmelz- verhalten	Zuckerrohr- Stroh 1			Zuckerrohr- Stroh 2			Zuckerrohr- Filterkuchen 1			Zuckerrohr- Filterkuchen 2			Hühner- trockenkot- Pellets		
	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂
Atmosphäre	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂
Herstellung	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend
Prüfung	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend
Sinterbeginn	920	830		905	790	800	915	845		590	795		1080	819	1090
Erweichungstemperatur	1015	890	1150	> 1300	1090	980	1220	1110	1130	895	1100	> 1300	> 1300	> 1300	1190
Halbkugeltemperatur	1290	> 1350	> 1350	> 1300	1145	1105	1325	1280	1285	1300	1270	> 1300	> 1300	> 1300	> 1300
Fließtemperatur	1320	> 1350	> 1350	> 1300	1190	1190	> 1350	> 1350	> 1350	> 1300	1337	> 1300	> 1300	> 1300	> 1300

°C

Bis auf den bei der Zuckerproduktion anfallenden Filterkuchen liegen, wie in **Tabelle 3.2** gezeigt, die Ascheschmelzpunkte unter reduzierender Atmosphäre (reduzierend hergestellt, reduzierend untersucht) höher als bei oxidierender Atmosphäre (oxidierend verascht, oxidierend untersucht). Im Vergleich zu halmgutartigen Biomassen weisen die zuckerrohrstämmigen Reststoffe hohe Erweichungstemperaturen auf, siehe folgende **Tabelle 3.3**. Die oftmals postulierte Absenkung der Erweichungspunkte wurde damit nicht gefunden.

Tabelle 3.3: Ascheschmelzverhalten der Vergleichsbiomassen, Daten aus [IGF 2014]

Ascheschmelzverhalten	Getreidereststoffe			Switchgras			Miscanthus		Switchgras		
	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	reduzierend CO/CO ₂	reduzierend CO/CO ₂ /H ₂
Atmosphäre	oxidierend	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	ox./red.	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	reduzierend CO/CO ₂	oxidierend Luft	reduzierend CO/CO ₂	reduzierend CO/CO ₂ /H ₂
Herstellung	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend
Prüfung	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend	reduzierend
Sinterbeginn							720		776		
Erweichungstemperatur	1084	955	1013	1063	1003	1111	850	945	894	940	930
Halbkugeltemperatur	1268	1276	1263	1164	1188	1203	1044	1100	1193	1100	1130
Fließtemperatur	1328	> 1350	> 1350	1228	> 1350	> 1350	1070	1350	1285	1190	1235

Die Erweichungs- und Halbkugeltemperaturen von Switchgras unter CO/CO₂/H₂-Atmosphäre liegen leicht über den gemessenen Werten unter CO/CO₂-Atmosphäre, jedoch merklich unter der oxidierenden Atmosphäre unter Luftbeteiligung.

Abbildung 3.9 zeigt die gemessenen Erweichungstemperaturen in einem Säulendiagramm.

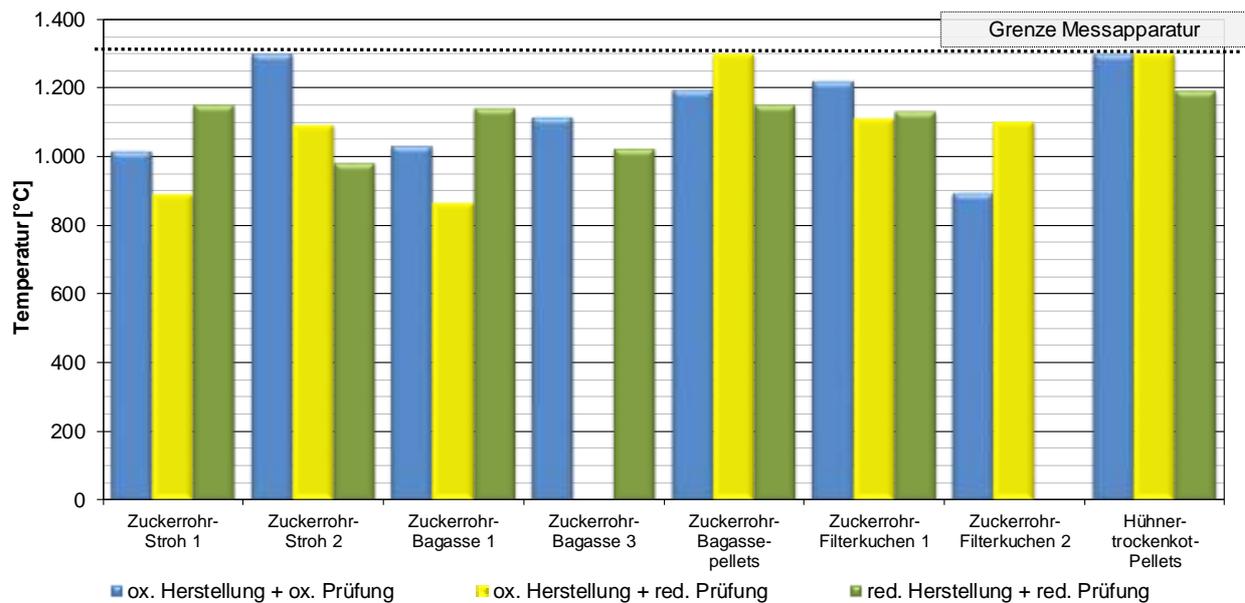


Abbildung 3.9: Erweichungstemperaturen verschiedener Biomasseaschen unter reduzierender und oxidierender Atmosphäre

Die Erweichungstemperaturen der Aschen liegen bei den zuckerrohrstämmigen Biomassen bei durchweg über 1.000°C (vergleiche **Abbildung 3.9**). Unter reduzierenden Bedingungen werden 1.100°C überschritten. Im Vergleich dazu liegen die Erweichungstemperaturen der Miscanthus- und Switchgras-Aschen deutlich niedriger bei nur knapp über 900°C (**Tabelle 3.3**).

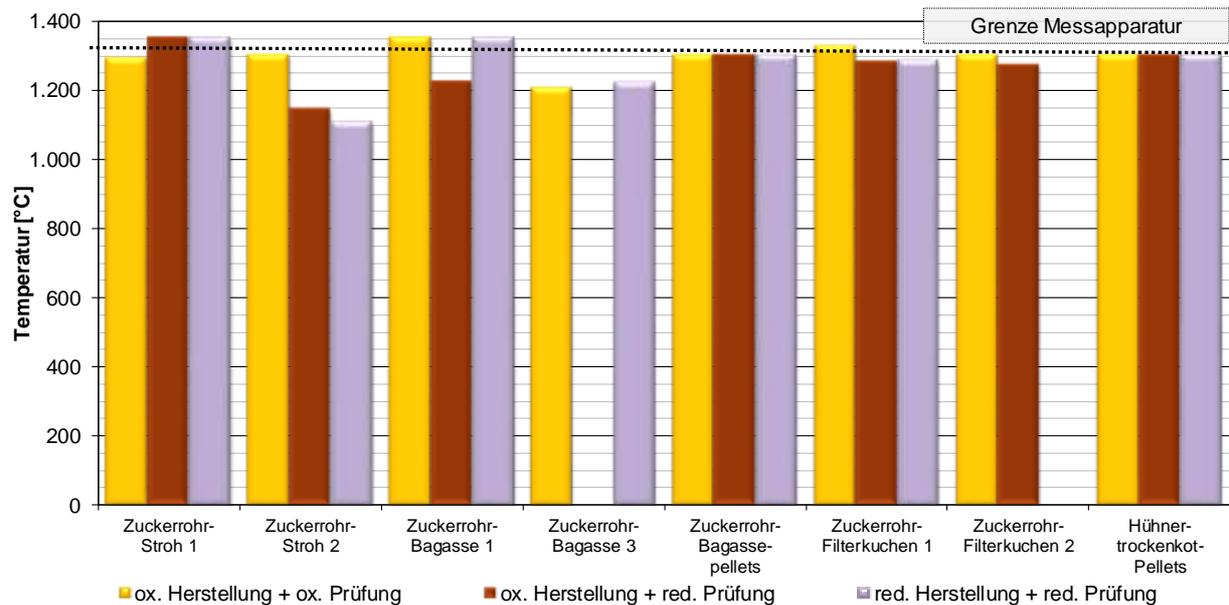


Abbildung 3.10 Halbkugeltemperaturen verschiedener Biomassen unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre

Die Halbkugeltemperatur (**Abbildung 3.10**) ist bei der Zuckerrohr-Bagasse so hoch, dass diese mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht ermittelt werden kann. Sie liegt sowohl bei oxidierenden als auch bei reduzierenden Bedingungen jenseits von 1350°C. Beim Stroh wird diese Marke nur unter reduzierenden Atmosphären überschritten. Oxidierend liegt sie bei 1290°C.

Da bereits die Halbkugeltemperaturen sehr hoch lagen, konnten nur wenige Fließtemperaturen bestimmt werden, da die Grenzen der Messapparatur überschritten wurden. Die Fließtemperaturen sind in **Abbildung 3.11** dargestellt.

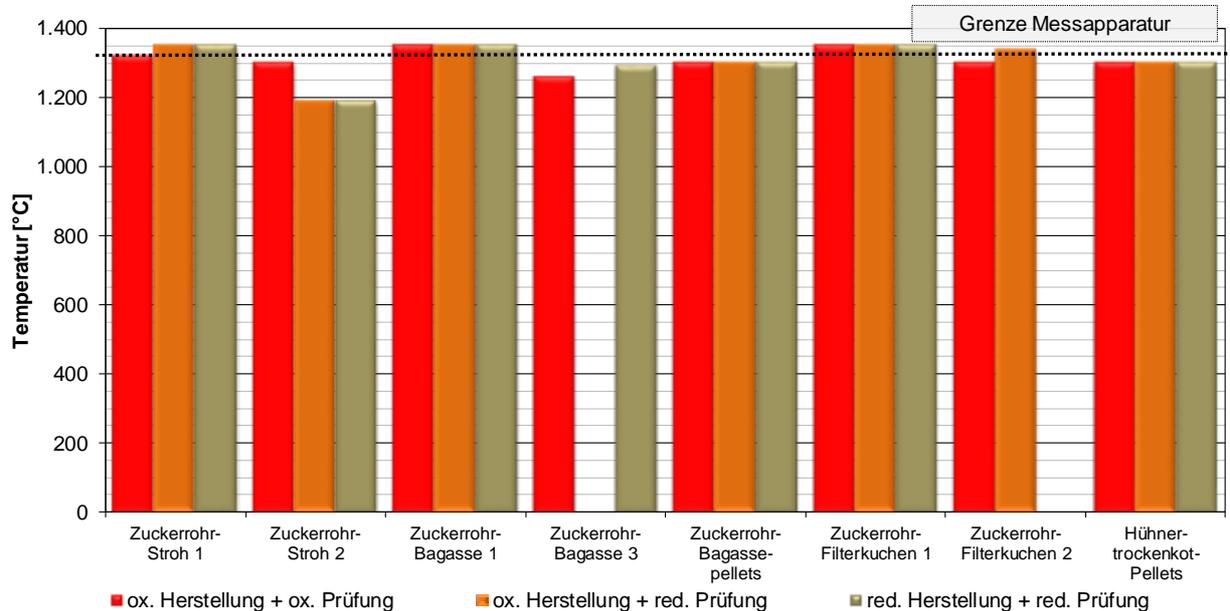


Abbildung 3.11: Fließtemperaturen unterschiedlicher Biomassen bei oxidierenden und reduzierenden Bedingungen

3.2.4 Arbeitspaket WP 1.1.2, Vergasungsversuche unter verschiedenen Vergasungsbedingungen

Am CUTEC Forschungszentrum liefen über etwa ein Jahr verteilt Versuche zur Vergasung von Bagasse und Reststoffen aus der Zuckerrohrverarbeitung unter verschiedenen Bedingungen. Variiert wurden Vergasungstemperatur, Vergasungsmedium und zur Nährstoffanreicherung auch die Zuschlagsstoffe.

Beschreibung der Technikumsanlage

Die Biomasse-Vergasungsanlage am CUTEC Forschungszentrum ist als Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) ausgeführt. Die Auslegung erfolgte auf eine thermische Leistung von etwa 400 kW_{th}. Typischerweise entspricht dies einem Brennstoffstrom zwischen 60 und 100 kg/h und hängt vom Heizwert des eingesetzten Brennstoffes ab. Bei Faulschlamm wurden beispielsweise auch Massenströme von über 130 kg/h eingestellt. Die Anlage hat eine Höhe von ca. 8 m. Der Aufstromteil besitzt einen Durchmesser von 30 Zentimetern und ist zur besseren Skalierbarkeit beheizt. Damit lassen sich Wärmeverluste reduzieren. Die typischen Vergasungstemperaturen liegen zwischen 750 und 850°C, wobei die Anlage als autothermer Vergaser funktioniert und

damit im Vergasungsprozess über eine Teilverbrennung des Einsatzstoffes die erforderlichen bzw. gewünschten Temperaturen bereitstellt. Die Gasreinigung besteht aus einem dem Anlagen-Design geschuldetem Zyklon, einem Heißgasfilter mit keramischen Filterkerzen und zwei Wäschern. Im ersten mit Wasser betriebenen Wäscher werden vor allem Ammoniak (NH_3 , siehe spätere Abschnitte zur Stickstoffrückgewinnung) und falls vorhanden Salzsäure (HCl) ausgewaschen. Im folgenden mit Biodiesel (RME, Rapsmethylester) gefahrenen Wäscher werden aus dem Synthesegas organische Bestandteile (Teer) entfernt. Eine Feinreinigung zu Synthesegütern kann hinzugeschaltet werden [ABSART 2011, ABSART 2012]. Diese besteht hauptsächlich aus zwei weiteren Wäschern zur Entschwefelung und CO_2 -Abscheidung. Die ursprüngliche Auslegung auf Holzpellet-Betrieb konnte in den vergangenen Jahren auf ein breites Spektrum an Einsatzstoffen erweitert werden. Dazu zählte vor allem die Entwicklung eines neuartigen Eintragungssystems. Hinsichtlich ihres Ascheschmelzverhaltens kritische Biomassen wie Stroh können inzwischen gut durch die Überwachung und damit auch Vermeidung problematischer Betriebszustände (Temperatur, Gaszusammensetzung) sehr gut gefahren werden.

Neben den gängigen pelletierten Biomassen wie Holz und Stroh wurden auch Versuche mit strohartigen Biomassen (z. B. Weizenstroh, Miscanthus, Switchgras), Klär- und Faulschlamm und Gärresten gefahren. Abseits der Biomassen wurden als Einsatzstoff bereits auch Müll und Ersatzbrennstoff verwendet.

In der folgenden Abbildung werden ein Foto und ein vereinfachtes Schema der Vergasungsanlage im CUTEC-Technikum gezeigt (**Abbildung 3.12**).

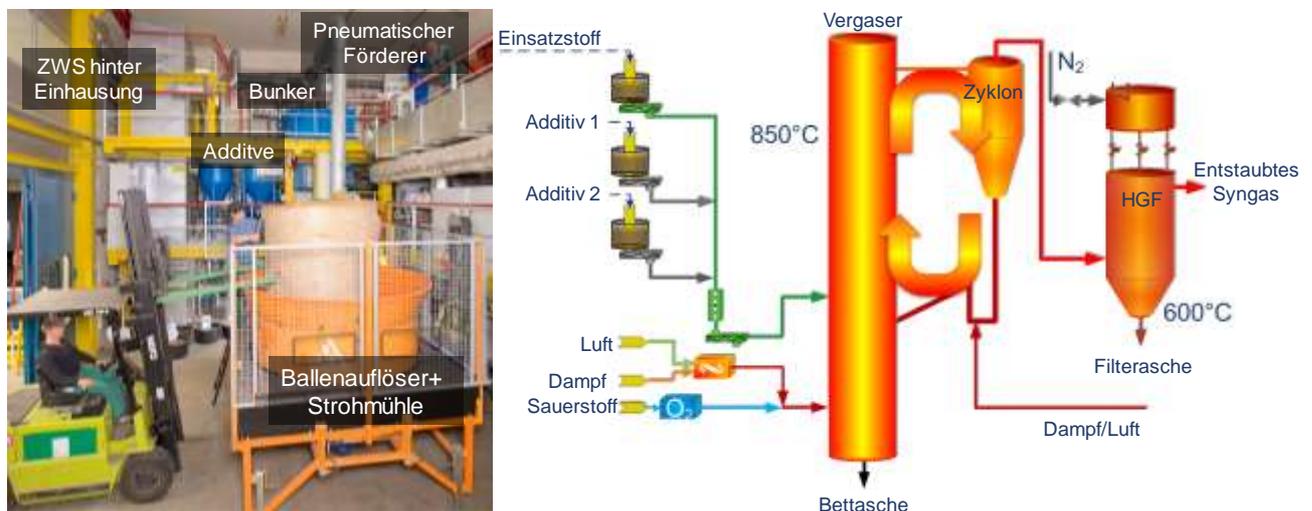


Abbildung 3.12: Foto und Schema des CUTEC-Vergasers (HGF: Heißgasfilter)

Die Anlage erstreckt sich über vier Gestellebenen. Prinzipiell ist für in Ballen angelieferte strohartige Biomassen ein Ballenauflöser mit integrierter Strohmühle vorhanden. Für diese Versuche wurde die Strohmühle separiert und zur Zerkleinerung des Bagassestrohs verwendet (**Abbil-**

dung 3.19), da es im angelieferten Zustand sich als schwer förderfähig erwies. Die Additiv-Bunker wurden in einigen Versuchen für die nährstoffreicheren Zuschlagstoffe (Hühnertrockenkot-Pellets und Klärschlamm) eingesetzt (**Abbildung 3.23**).

Von unten werden die Vergasungsmedien Luft oder Dampf/Sauerstoff zugeführt. Der Einsatzstoff samt Additiven gelangt im unteren Drittel des Aufstromteils über Sperrklappen und Förderschnecken (zum Fördersystem siehe auch **Abbildung 3.20**) in die Wirbelschicht. Am Kopf des Aufstromteils werden Feststoff und Gas umgelenkt und dem Zyklon zugeleitet. Noch nicht umgesetzt Einsatzstoff, Grobasche und Bettmaterial fallen im Zyklon nach unten und werden über einen Siphon zurück in den Aufstromteil gedrückt. Im Zyklon entweicht das Rohgas nach oben und wird in einem Heißgasfilter (HGF) entstaubt. Die Temperaturen im Heißgasfilter liegen typischerweise bei etwa 600°C, so dass die Kondensation von Teeren relativ sicher verhindert werden kann, die in diversen Projekten mittels Simulierter Destillation nachgewiesen bereits bei 500°C beginnen kann.

Die Robustheit der Anlage für verschiedene Biomassen bewies die Anlage in verschiedenen Projekten, beispielsweise in Versuchen zum Stroeintrag in einen Biomassevergaser [CUTEC 2009], zur Biomasseflexibilität [IGF 2014] und zur Klärschlammvergasung [DBU 2017].

Brennstoffanalysen

Vor den Versuchen an den Anlagen standen die Analysen der zu verwendenden Brennstoffe. Neben den oben bereits angeführten und im separaten Arbeitspaket betrachteten Ascheschmelzverhalten werden grundlegende Kurzanalysen (z. B. Asche- und Wassergehalt), Elementar- (C, H, N, S) und Spurenanalysen (z. B. Al, Ca, Fe, K, Mg, P) durchgeführt sowie Brennstoffkennwerte wie Heizwert oder Mindestsauerstoffbedarf bestimmt. Die Ergebnisse zeigen die folgenden vier Tabellen (**Tabelle 3.4** bis **Abbildung 3.7**). Gerade für die Spurenanalyse wurde projektintern ein Wert entwickelt, der Prognosen auf die Gehalte in der Asche liefert. Analog dem wasser- und aschfreien Wert (*waf*) wurde er wasser- und organikfrei (*wof*) genannt. Die untersuchten Spurenelemente werden vollständig der Asche angelastet. Es wird angenommen, dass die gefundenen Spurenelemente vollständig und ausschließlich in der Asche verbleiben. Damit erhält man einen Hinweis darauf, inwiefern potentielle Aschen überhaupt als Nährstofflieferant relevant sein könnten.

Die nachfolgende **Tabelle 3.4** zeigt zunächst die Analysenwerte des Zuckerrohr-Strohs.

Tabelle 3.4: Brennstoffanalysen von Zuckerrohr-Stroh; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: berechnete Werte

	Brennstoff	Stroh / Mühle				Stroh / Feld				Stroh / Feld - Bripells						
		SM_150830				SF_160222				SF_160916						
		Analysenzustand (gemahlen)				Roh	Analysenzustand (vorgetrocknet, gemahlen)			Roh	Analysenzustand (vorgetrocknet, gemahlen)					
		i. an.	wf	waf	wof	roh	i. an.	wf	waf	wof	Roh	i. an.	wf	waf	wof	
Kurzanalyse	Wassergehalt	w	9,85	0	0	12,8	3,02	0	0	6,14	2,21	0	0			
	Glührückstand (550°C)	a	20,7	23,0	0	7,01	7,80	8,04	0	12,8	13,3	13,6	0			
	Flüchtige Bestandteile	V	53,2	59,0	76,6	67,1	74,6	76,9	83,6	65,6	68,4	69,9	80,9		[Ma.-%]	
	Tiegelkoks (C + Asche)	NV	37,0	41,0	23,4	20,2	22,4	23,1	16,4	28,2	29,4	30,1	19,1			
	fixer Kohlenstoff	C _{fix}	16,2	18,0	23,4	13,1	14,6	15,1	16,4	15,5	16,1	16,5	19,1			
	Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		[Ma.-%]
Elementaranalyse	Kohlenstoff (EA)	C	37,0	41,0	53,3	38,5	42,8	44,1	48,0	41,3	43,0	44,0	50,9			
	Wasserstoff (EA)	H	4,85	5,37	6,98	4,98	5,54	5,71	6,21	4,82	5,03	5,14	5,95			
	Sauerstoff	O	26,9	29,8	38,7	36,3	40,4	41,7	45,3	34,3	35,7	36,5	42,3			
	Stickstoff (EA)	N	0,34	0,38	0,49	0,32	0,35	0,36	0,39	0,38	0,39	0,40	0,47		[Ma.-%]	
	Schwefel (IC)	S	0,25	0,28	0,36	0,038	0,043	0,044	0,048	0,17	0,18	0,18	0,21			
	Chlor (IC)	Cl	0,12	0,13	0,17	0,060	0,067	0,069	0,075	0,15	0,16	0,16	0,19			
	Wasser	w	9,85	0	0	12,8	3,02	0	0	6,14	2,21	0	0			
	Asche	a	20,7	23,0	0	7,01	7,80	8,04	0	12,8	13,3	13,6	0			
	Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0			[Ma.-%]
	Brennstoffkennwerte	Mindestsauerstoffbedarf	O _{min}	0,77	0,86	1,12	0,74	0,83	0,85	0,93	0,80	0,84	0,85	0,99		
Mindestluftmenge		I _{min}	3,69	4,09	5,31	3,54	3,94	4,06	4,42	3,82	3,98	4,07	4,71		[m ³ /kg]	
Mindestluftmenge		I _{min}	4,77	5,29	6,87	4,58	5,09	5,25	5,71	4,94	5,15	5,26	6,09		[kg/kg]	
Brennwert (Analyse)		H _b	12,2	13,5	17,5	15,4	17,2	17,7	19,3	15,9	16,5	16,9	19,6		[MJ/kg]	
Heizwert (Analyse)		H _u	10,9	12,3	16,0	14,0	15,9	16,5	17,9	14,7	15,4	15,8	18,3			
Spurenanalyse	Aluminium	Al	9,18	10,2	13,2	44,3	5,60	6,31	6,51	7,08	81,0	1,70	1,77	1,81	2,09	13,3
	Calcium	Ca	3,30	3,66	4,76	15,9	3,02	3,41	3,52	3,82	43,7	2,80	2,91	2,98	3,45	21,9
	Eisen	Fe	5,38	5,97	7,76	26,0	9,53	10,8	11,1	12,1	137,9	2,52	2,62	2,68	3,10	19,7
	Kalium	K	4,28	4,75	6,17	20,7	1,61	1,81	1,87	2,03	23,2	4,75	4,95	5,06	5,86	37,3
	Magnesium	Mg	1,60	1,78	2,31	7,73	0,82	0,93	0,96	1,04	11,9	0,90	0,94	0,96	1,11	7,09
	Mangan	Mn	0,12	0,14	0,18	0,59	0,17	0,19	0,20	0,22	2,46					
	Natrium	Na	0,27	0,30	0,39	1,32	0,063	0,071	0,073	0,080	0,076	0,079	0,081	0,094	0,60	
	Phosphor	P	1,17	1,30	1,69	5,65	0,40	0,45	0,47	0,51	5,83	0,28	0,30	0,30	0,35	2,23
	Schwefel	S	1,33	1,47	1,91	6,40	0,43	0,48	0,50	0,54	6,20	0,68	0,71	0,72	0,84	5,33
	Strontium	Sr	0,028	0,031	0,040	0,13	0,012	0,014	0,014	0,016	0,18	0,025	0,026	0,026	0,030	0,19
	Titan	Ti	1,10	1,22	1,59	5,32	0,11	0,12	0,12	0,14	1,55	0,072	0,075	0,077	0,089	0,57

Vom Zuckerrohr-Stroh lagen zwei Arten vor. Zum einen handelte es sich um Material, wie es auf dem Feld anfällt (→ Stroh / Feld) und zum anderen um Stroh, wie es in der Fabrik übrigbleibt (→ Stroh / Mühle). Bei beiden Stroh-Arten handelt es sich um die Blätter der Zuckerrohrpflanzen. Für die Herstellung von Zucker oder Ethanol wird lediglich das Rohr verwendet. Von der Erntemethode hängt ab, ob die Blätter auf dem Feld verbleiben oder erst in der verarbeitenden Fabrik als Rest anfallen.

Einen deutlich erhöhten Aschegehalt (Glührückstand) hat das analysierte Stroh aus der Mühle. Mit 23 % im wasserfreien Zustand ist der Aschewert merklich höher als beim Stroh vom Feld mit 8 bzw. 13,6 % im wasserfreien Zustand. Dies wird auf die verschiedenen Erntemethoden zurückzuführen sein. Der Aschegehalt gibt einen Hinweis darauf, wieviel Boden bei der Ernte mit aufgenommen wurde.

Die Elementarzusammensetzung an Hauptbestandteilen ähnelt sich grundsätzlich bei allen drei untersuchten Stroh-Proben:

- Kohlenstoff (C): 48 - 53 Ma.-%_{waf},
- Wasserstoff (H): 6 - 7 Ma.-%_{waf},
- Sauerstoff (O): mit 39 - 45 Ma.-%_{waf} etwas größere Abweichungen und
- Stickstoff (N): 0,4 - 0,5 Ma.-%_{waf}.

Sowohl Schwefel- als auch Chlorgehalt liegen mit unter 0,1 bis 0,4 Ma.-%_{waf} (S) und unter 0,1 bis 0,2 Ma.-%_{waf} (Cl) relativ niedrig und auf vergleichbaren Niveau bereits analysierter Gräser [IGF 2014].

Eindeutige Tendenzen zum Nährstoffgehalt zwischen den beiden Stroharten sind sowohl beim Originalmaterial als auch bei den abgeleiteten Größen wasser- (wf), wasser- und asche-frei (waf) sowie wasser- und organik-frei nicht erkennbar. Zwar ließe sich ganz gut erklären, dass Stroh aus der Mühle einen prinzipiell niedrigeren Nährstoffgehalt aufweisen müsste als solches vom Feld, da es bereits mehrfach gewaschen wurde. Doch auch beim Stroh aus dem Feld werden abhängig, wie stark das Stroh Niederschlägen ausgesetzt war, Nährstoffe ausgespült. Hier ist auch relevant, dass die analysierten Stroh-Typen aus jeweils unterschiedlichen Ernten entstammen. Nicht nennenswert höher sind im Vergleich zu den Bagassen die Nährstoffe im Stroh. Sollte Stroh in den Zucker- und Ethanolfabriken den typischerweise bagassegefeuerten Verbrennungsöfen als Zusatzbrennstoff zugeführt werden, ist somit nicht unbedingt mit einer Erhöhung der Nährstoffe in den anfallenden Aschen zu rechnen. Bei einigen wenigen Elementen und Stroharten liegen die Werte jedoch leicht höher. Unter Umständen könnte der Kaliumgehalt leicht angehoben werden (vergleiche auch **Abbildung 3.13**).

Tabelle 3.5 zeigt Brennstoffanalysen verschiedener während der Projektlaufzeit am CUTEC Forschungszentrum analysierter Bagassen. Untersucht wurden mehrere Bagassen, die aber auf Grund der zur Verfügung gestandenen geringen Menge nicht alle bei den Projektpartnern und am CUTEC Forschungszentrum verwendet wurden. Für den Einsatz an der Wirbelschicht wurden hauptsächlich die Bagassepellets I (Versuchskampagne 1 und 2) und die Bagassepellets II (die restlichen Versuchswochen 3 bis 5) verwendet. Für drei Versuchspunkte wurde die strohartige, nicht pelletierte Bagasse BA_160222 verwendet. Die weiteren in **Tabelle 3.5** und der darauffolgenden **Tabelle 3.6** aufgeführten Bagassen können als Vergleich angesehen werden oder kamen bei den Projektpartnern zum Einsatz.

Elementaranalyse: Recht ähnlich sehen die Zusammensetzungen bezüglich der Hauptelemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff über alle Bagassen, inklusive der in der folgenden **Tabelle 3.6** dargestellten Vergleichsbagassen, aus:

- Kohlenstoff (C): 47 - 53 Ma.-%_{waf} (46 bis 49 Ma.-%_{wf}),
- Wasserstoff (H): 5,6 - 7,1 Ma.-%_{waf} (5 bis 6 Ma.-%_{wf}),
- Sauerstoff (O): 39 - 46 Ma.-%_{waf} (35 bis 46 Ma.-%_{wf}) und
- Stickstoff (N): 0,24 - 0,63 Ma.-%_{waf}.

Damit liegen die Werte grundsätzlich auf vergleichbarem Niveau wie die analysierten Stroharten. Der Stickstoff-Wert variiert stärker. Insbesondere die Vergleichsbagasse und der Literatur-Wert liegen deutlich höher. Auch wenn die absoluten Zahlen recht ähnlich aussehen, schwanken die Verhältnisse zueinander recht deutlich, wie im späteren van-Krevelen-Diagramm (**Abbildung 3.15**) ersichtlich wird.

Der Schwefelgehalt schwankt stark und liegt zwischen 0,017 und 0,3 Ma.-%_{waf}, sticht aber im Vergleich zu anderen Biomassen nicht hervor (vergleiche [IGF 2014]).

Spurenanalyse: Sämtliche untersuchten Bagassen weisen einen eklatanten Mangel an Nährstoffen auf. Vermutlich liegt das an der Verarbeitungsmethode des Zuckerrohres. Bagasse fällt als Reststoff nach dem Auswaschen des Zuckers an. Vermutlich werden bei diesem Waschvorgang auch viele Nährstoffe der Pflanzenfaser entnommen. Die Phosphorwerte zwischen 0,2 und 0,4 mg/g_{wf} (in theoretischer Asche als asche- und organikfrei (wof) berechnet 1,8 bis immerhin 29 mg/g_{wof}) und Kaliumwerte im Bereich von 1 bis 3 mg/g_{wf} verdeutlichen die Erfordernis nach der Zugabe von nährstoffreichen Zuschlagstoffen.

In **Tabelle 3.6** sind die Analysenergebnisse von zwei weiteren Bagassen und des bei der Zuckerrohrverarbeitung anfallenden Filterkuchens aufgelistet. Bei den Bagassepellets handelt es sich um solche eines parallel am CUTEC Forschungszentrum bearbeiteten Projektes, welches den Einsatz von Bagassekoksen als Ersatz für fossile Kokse bei der Stahlherstellung untersuchte (Projekt „COBI“, [COBI 2019]). Die anderen Werte für Bagasse wurden einer Literaturstelle entnommen [CTC 2005].

Tabelle 3.6: Brennstoffanalysen weiterer Zuckerrohr-Bagassen und von in Zuckerrohrverarbeitungsanlagen anfallenden Filterkuchen; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: berechnete Werte

	Brennstoff	Bagassepellets					Bagasse [CTC] Literaturwert				Filterkuchen I				Filterkuchen II				Zuckerrohr Filterkuchen, FZJ					
		Probenbezeichnung	Parallel-Projekt "COBI"					BA [CTC]				FC_150830				FC_160222				Analysenzustand				
			Roh	Analysenzustand (vorgetrocknet, gemahlen)				Analysenzustand (gemahlen)				Roh	Analysenzustand (vorgetrocknet, gemahlen)			Roh	Analysenzustand (vorgetrocknet, gemahlen)							
Bezugszustand	roh	i. an.	wf	waf	wof	i. an.	wf	waf	wof	i. an.	wf	waf	wof	Roh	i. an.	wf	waf	wof	roh	i. an.	wf	waf	wof	
Kurzanalyse	Wassergehalt	w	8,34	6,97	0	0	50,2	0	0	11,3	0	0	0	69,0	15,5	0	0	0	75,3	3,98	0	0	0	
	Glührückstand (550°C)	a	9,35	9,49	10,2	0	1,10	2,20	0	47,0	53,0	0	0	12,5	34,0	40,2	0	0	4,63	18,0	18,8	0	0	
	Flüchtige Bestandteile	V	69,7	70,7	76,0	84,7	39,8	79,9	81,7	34,6	39,0	83,0	0	16,5	44,8	53,1	88,7	0	17,3	67,3	70,1	86,3	0	
	Tiegelkoks (C + Asche)	NV	22,0	22,3	24,0	15,3	10,0	20,1	18,3	54,1	61,0	17,0	0	14,6	39,6	46,9	11,3	0	7,38	28,7	29,9	13,7	0	
	fixer Kohlenstoff	C _{fix}	12,6	12,8	13,8	15,3	8,91	17,9	18,3	7,10	8,00	17,0	0	2,09	5,68	6,73	11,3	0	2,75	10,7	11,1	13,7	0	
	Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Elementaranalyse	Kohlenstoff (EA)	C	41,6	42,2	45,4	50,5	22,7	45,6	46,6	20,6	23,2	49,4	0	9,90	26,9	31,9	53,3	0	11,4	44,6	46,4	57,1	0	
	Wasserstoff (EA)	H	4,99	5,07	5,45	6,06	2,95	5,93	6,06	2,63	2,97	6,32	0	1,04	2,82	3,34	5,59	0	1,59	6,20	6,46	7,95	0	
	Sauerstoff	O	35,7	36,2	38,9	43,4	22,7	45,5	46,5	16,9	19,1	40,5	0	7,15	19,5	23,1	38,6	0	6,37	24,8	25,8	31,8	0	
	Stickstoff (EA)	N	0,39	0,40	0,43	0,48	0,31	0,61	0,63	1,27	1,43	3,04	0	0,40	1,09	1,29	2,15	0	0,56	2,18	2,27	2,80	0	
	Schwefel (IC)	S	0,029	0,029	0,031	0,035	0,051	0,10	0,10	0,25	0,28	0,60	0	0,029	0,078	0,092	0,15	0	0,035	0,14	0,14	0,17	0	
	Chlor (IC)	Cl	0,019	0,019	0,020	0,023	0,010	0,020	0,021	0,056	0,064	0,14	0	0,033	0,089	0,11	0,18	0	0,029	0,11	0,12	0,14	0	
	Wasser	w	8,34	6,97	0	0	50,2	0	0	11,3	0	0	0	69,0	15,5	0	0	0	75,3	3,98	0	0	0	
	Asche	a	9,35	9,49	10,2	0	1,10	2,20	0	47,0	53,0	0	0	12,5	34,0	40,2	0	0	4,63	18,0	18,8	0	0	
	Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Brennstoffkennwerte	Mindestsauerstoffbedarf	G _{min}	0,81	0,82	0,88	0,98				0,41	0,47	0,99		0,19	0,53	0,62	1,04		0,26	1,01	1,05	1,29		
	Mindestluftmenge	I _{min}	3,84	3,90	4,19	4,67				1,97	2,22	4,73		0,92	2,50	2,96	4,95		1,23	4,79	4,99	6,15		
	Mindestluftmenge	I _{min}	4,97	5,04	5,42	6,03				2,55	2,87	6,11		1,19	3,23	3,83	6,40		1,59	6,20	6,46	7,95		
	Brennwert (Analyse)	H _o	16,2	16,4	17,6	19,6	9,01	18,1	18,5	9,42	10,6	22,6		4,50	12,3	14,5	24,3		5,05	19,6	20,5	25,2		
	Heizwert (Analyse)	H _u	14,9	15,1	16,4	18,3				8,57	9,97	21,2		2,59	11,3	13,8	23,1		2,86	18,2	19,0	23,4		
Spurenanalyse	Aluminium	Al					0,41	0,83	0,85	37,7	35,2	39,6	84,3	74,8	29,8	50,3	59,5	99,6	148,0	4,88	19,0	19,8	24,4	105,3
	Calcium	Ca					0,25	0,50	0,51	22,7	17,0	19,1	40,7	36,1	8,62	14,6	17,2	28,8	42,9	2,83	11,0	11,5	14,1	61,0
	Eisen	Fe					0,80	1,61	1,65	73,2	20,9	23,5	50,0	44,4	27,7	46,8	55,4	92,6	137,7	5,14	20,0	20,8	25,6	110,9
	Kalium	K					0,70	1,40	1,43	63,6	3,64	4,10	8,73	7,74	0,94	1,60	1,89	3,16	4,70	6,62	2,40	2,50	3,08	13,3
	Magnesium	Mg					0,15	0,30	0,31	13,6	3,15	3,55	7,56	6,71	1,33	2,25	2,67	4,46	6,64	0,51	2,00	2,08	2,56	11,1
	Mangan	Mn					0,020	0,039	0,040	1,78	0,63	0,71	1,51	1,34	0,12	0,21	0,25	0,41	0,61	0,064	0,25	0,26	0,32	1,39
	Natrium	Na					0,017	0,033	0,034	1,52	0,21	0,24	0,51	0,45	0,043	0,073	0,086	0,14	0,21	0,049	0,19	0,20	0,24	1,05
	Phosphor	P					0,11	0,22	0,22	9,91	4,97	5,60	11,9	10,6	1,37	2,31	2,74	4,58	6,81	0,72	2,80	2,92	3,59	15,5
	Schwefel	S								1,81	2,04	4,33	3,84	0,58	0,98	1,16	1,95	2,89	0,41	1,60	1,67	2,05	8,87	
	Strontium	Sr								0,075	0,085	0,18	0,16	0,028	0,047	0,056	0,093	0,14						
	Titan	Ti								3,27	3,69	7,85	6,96	0,43	0,73	0,87	1,46	2,16	0,092	0,36	0,37	0,46	2,00	

Der Filterkuchen entsteht bei der Verarbeitung von Zuckerrohr zu Zucker und Ethanol. Das Verhältnis liegt nach Mitteilung von brasilianischen Projektpartnern bei etwa 30 kg je verarbeiteter Tonne Zuckerrohr. Die Roh-Werte der Spurenanalyse bezüglich möglichen Nährstoffen sind relativ niedrig. Das ist vor allem auf den sehr hohen Wassergehalt der Proben zurückzuführen. Mit etwa 70 – 75 % Wassergehalt sind sie thermisch eher uninteressant und müssten für eine Verbrennung oder Vergasung zunächst auf erfahrungsgemäß unter 20 % Wassergehalt getrocknet werden. Auf Grund des vergleichsweise hohen Aschegehaltes von eher mindestens 40 % im wasserfreien Zustand ist der Heizwert mit etwa 8,6 bis 11,3 MJ/kg im Analysenzustand mit 11,3 beziehungsweise 15,5 % Restfeuchte zumindest für die ersten beiden Filterkuchen-Proben eher niedrig anzusetzen. Der dritte untersuchte Filterkuchen unterscheidet sich ein wenig von den anderen beiden zuerst untersuchten. Wegen des niedrigeren Aschegehaltes von unter 20 % im wasserfreien Zustand liegt der Heizwert höher.

Tabelle 3.7 zeigt die Analysenergebnisse der im Projekt verwendeten Zuschlagstoffe. Diese wurden der Bagasse als Zusatzbrennstoff zugegeben, um die Nährstoffgehalte in den erzeugten Aschen zu erhöhen.

Tabelle 3.7: Brennstoffanalysen der Zuschlagstoffe; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: berechnete Werte

Brennstoff	Sojastroh I SO_160317								Sojastroh [LLG-LSA]				Sojastroh II - LLG SO_161102				Hühnertrocken- kot-Pellets CD_160417				Klärschlamm SuRo SS									
	Probenbezeichnung		Analysenzustand (gemahlen)								Analysenzustand (gemahlen)				Roh				Analysenzustand (vorgetrocknet, gemahlen)				Analysenzustand (gemahlen)				Analysenzustand (gemahlen)			
	Bezugszustand		i. an.	wf	waf	wof	i. an.	wf	waf	wof	roh	i. an.	wf	waf	wof	i. an.	wf	waf	wof	i. an.	wf	waf	wof	i. an.	wf	waf	wof			
Kurzanalyse	Wassergehalt	w	5,97	0	0		9,18				16,4	4,25	0	0		10,3	0	0		13,5	0	0		13,5	0	0				
	Glührückstand (550°C)	a	4,54	4,54	0		8,27	9,11			4,92	5,64	5,89	0		17,7	19,7	0		32,9	38,1	0		32,9	38,1	0				
	Flüchtige Bestandteile	V	78,1	78,1	94,5						62,4	71,5	74,7	79,4		67,1	67,1	78,2		47,9	55,4	89,4		47,9	55,4	89,4				
	Tiegelkoks (C + Asche)	NV	15,9	21,9	5,52						21,1	24,2	25,3	20,6		22,6	32,9	21,8		38,6	44,6	10,6		38,6	44,6	10,6				
	fixer Kohlenstoff	C _{fix}	11,4	17,3	5,52						16,2	18,6	19,4	20,6		4,89	13,2	21,8		5,66	6,54	10,6		5,66	6,54	10,6				
	Summe		100,0	100,0	100,0					100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0					
Elementaranalyse	Kohlenstoff (EA)	C	45,2	48,1	50,5					39,1	44,8	46,8	49,7		34,5	38,5	47,9		28,7	33,2	53,6		28,7	33,2	53,6					
	Wasserstoff (EA)	H	5,12	5,44	5,72					4,63	5,30	5,54	5,89		4,04	4,51	5,62		3,82	4,41	7,13		3,82	4,41	7,13					
	Sauerstoff	O	37,7	40,1	42,1					34,2	39,2	40,9	43,5		27,5	30,7	38,2		15,3	17,7	28,5		15,3	17,7	28,5					
	Stickstoff (EA)	N	0,77	0,82	0,86					0,47	0,54	0,56	0,60		5,25	5,85	7,29		4,80	5,55	8,97		4,80	5,55	8,97					
	Schwefel (IC)	S	0,53	0,57	0,60					0,16	0,18	0,19	0,20		0,49	0,54	0,67		0,88	1,01	1,64		0,88	1,01	1,64					
	Chlor (IC)	Cl	0,17	0,18	0,19					0,096	0,11	0,11	0,12		0,22	0,24	0,30		0,058	0,067	0,11		0,058	0,067	0,11					
	Wasser	w	5,97	0	0					16,4	4,25	0	0		10,3	0	0		13,5	0	0		13,5	0	0					
	Asche	a	4,54	4,83	0					4,92	5,64	5,89	0		17,7	19,7	0		32,9	38,1	0		32,9	38,1	0					
		Summe		100,0	100,0	100,0				100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0					
	Brennstoff-kennwerte	Mindestsauerstoffbedarf	O _{min}	0,87	0,92	0,96					0,75	0,86	0,90	0,95		0,68	0,76	0,94		0,64	0,74	1,20		0,64	0,74	1,20				
Mindestluftmenge		I _{min}	4,12	4,38	4,59					3,57	4,10	4,28	4,54		3,23	3,60	4,49		3,06	3,54	5,72		3,06	3,54	5,72					
Mindestluftmenge		I _{min}	5,33	5,67	5,94					4,62	5,29	5,53	5,88		4,18	4,66	5,80		3,96	4,58	7,40		3,96	4,58	7,40					
Brennwert (Analyse)		H _u	17,7	18,8	19,7					14,9	17,0	17,8	18,9		13,5	15,0	18,7		12,0	13,9	22,4		12,0	13,9	22,4					
	Heizwert (Analyse)	H _u	16,4	17,6	18,4					13,5	15,8	16,6	17,7		12,3	14,0	17,5		10,8	12,9	20,8		10,8	12,9	20,8					
Spurenanalyse	Aluminium	Al	0,060	0,064	0,067	1,32	0,27	0,29	0,32	3,22	0,053	0,061	0,064	0,068	1,08	0,90	1,00	1,25	5,09	21,7	25,1	40,6	66,0	21,7	25,1	40,6	66,0			
	Calcium	Ca	7,60	8,08	8,49	167,4	10,9	12,1	13,3	132,3	7,95	9,11	9,51	10,1	161,5	50,2	56,0	69,7	284,3	36,2	41,8	67,6	109,8	36,2	41,8	67,6	109,8			
	Eisen	Fe	0,10	0,11	0,11	2,20	0,32	0,35	0,38	3,82	0,079	0,091	0,095	0,10	1,61	0,77	0,86	1,07	4,34	28,1	32,6	52,6	85,4	28,1	32,6	52,6	85,4			
	Kalium	K	7,10	7,55	7,93	156,4	17,7	19,5	21,5	214,3	9,30	10,7	11,1	11,8	189,0	18,3	20,4	25,4	103,5	2,27	2,63	4,24	6,90	2,27	2,63	4,24	6,90			
	Magnesium	Mg	3,90	4,15	4,36	85,9	4,90	5,39	5,93	59,2	2,54	2,91	3,04	3,23	51,7	6,13	6,84	8,52	34,7	6,21	7,19	11,6	18,9	6,21	7,19	11,6	18,9			
	Mangan	Mn					0,051	0,056	0,062	0,62						0,53	0,59	0,73	2,98	0,70	0,81	1,31	2,13	0,70	0,81	1,31	2,13			
	Natrium	Na	0,28	0,30	0,31	6,17	0,13	0,14	0,16	1,58	0,12	0,14	0,15	0,15	2,46	1,36	1,52	1,89	7,71	0,64	0,74	1,20	1,95	0,64	0,74	1,20	1,95			
	Phosphor	P	0,67	0,71	0,75	14,8	1,47	1,62	1,78	17,8	0,22	0,25	0,26	0,28	4,43	13,3	14,8	18,4	75,1	30,8	35,7	57,6	93,6	30,8	35,7	57,6	93,6			
	Schwefel	S	2,90	3,08	3,24	63,9	1,06	1,17	1,28	12,8	0,84	0,96	1,01	1,07	17,1	3,87	4,32	5,38	21,9	9,14	10,6	17,1	27,7	9,14	10,6	17,1	27,7			
	Strontium	Sr									0,057	0,066	0,068	0,073	1,16	0,072	0,080	0,100	0,41	0,18	0,21	0,34	0,55	0,18	0,21	0,34	0,55			
	Titan	Ti									0,002	0,002	0,0	0,0	0,037	0,001	0,0	0,0	0,0	0,069	0,079	0,13	0,21	0,069	0,079	0,13	0,21			

Soja: Mit 7 bis 17 mg/g liegt der Kaliumgehalt im Soja höher als in den Bagassen (1 bis 3 mg/g). Der Anteil an Phosphor wurde mit 0,2 bis 1,5 mg/g bestimmt. Bei den Bagassen wurden 0,2 bis 0,4 mg/g ermittelt. Damit ist der Phosphorgehalt in Soja gegenüber den Bagassen lediglich leicht höher.

Hühnertrockenkot-Pellets: Die Hühnertrockenkot-Pellets weisen höhere Nährstoffgehalte auf als Soja und somit auch als Bagasse. Der Kaliumwert liegt um 18 mg/g und damit nur leicht über dem von Soja (in Bagassen: 1 bis 3 mg/g). Der Phosphorgehalt ist mit 13,3 mg/g erheblich höher als in Soja (0,2 bis 1,5 mg/g) oder den Bagassen (0,2 bis 0,4 mg/g).

Klärschlamm: Gerade der Phosphor-Anteil ist im verwendeten Klärschlamm nochmals höher als im Hühnertrockenkot (30,8 gegenüber 13,3 mg/g). Die Kaliumwerte liegen jedoch leicht unter denen der Hühnertrockenkot-Pellets (2,3 gegenüber 18,3 mg/g).

In Hinblick auf Phosphor würde sich demnach Klärschlamm als Zugabestoff bei der thermischen Verwertung von Bagasse eignen. Wird hingegen Wert auf Kalium gelegt, könnte sich Hühnermist als Additiv anbieten. Auch Soja würde für den Fall von Kaliummangel geeignet sein.

Das folgende Diagramm stellt die Daten aus den vorangegangenen Tabellen grafisch dar (**Abbildung 3.13**). Aufgeführt sind der Aschegehalt und der Heizwert sowie Phosphor- und Kaliumwerte.

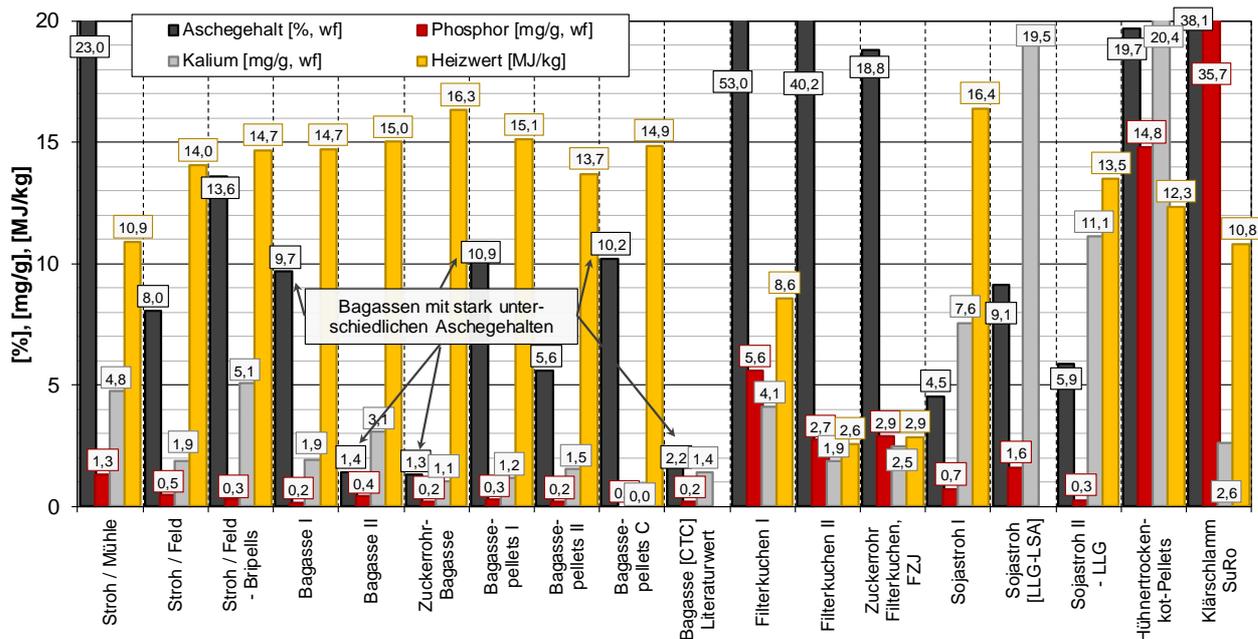


Abbildung 3.13: Asche-, Phosphor- und Kaliumgehalt in den Brennstoffproben sowie Heizwert

Die Heizwerte liegen bei den Bagassen zwischen knapp unter 14 bis leicht über 16 MJ/kg. Auffallend sind die bereits erwähnten Unterschiede im Aschegehalt der Bagassen. Werte zwischen 1,3 und 10,9 % wurden in den Bagassen ermittelt. Das Diagramm zeigt zudem recht deutlich die Nährstoffarmut der untersuchten Bagassen. Stroh ist ähnlich phosphorarm wie Bagasse und ist damit weniger für eine Phosphoranreicherung geeignet. Eingeschränkt wäre durch die Zugabe von Stroh die Anhebung des Kalium-Gehaltes denkbar. Mit Blick auf die Nährstoffe könnte der bei der Zuckerherstellung anfallende Filterkuchen interessant erscheinen. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass dieser sehr feucht anfällt und einen sehr hohen Ascheanteil besitzt. Damit ist er für die Verbrennung eher uninteressant. Zudem wird er in einigen besuchten Fabriken zusammen mit anderen nassen und wässrigen Rückständen bereits zurück auf die Felder gebracht. Über die Mitverbrennung von Sojastroh ließe sich vor allem eine Anreicherung mit Kalium erzielen. Der Phosphorgehalt ist auch hier eher irrelevant. Bei den Nährstoffen sowohl bei Phosphor als auch bei Kalium weit vorne liegen in diesem Vergleich Hühnertrockenkot und Klärschlamm, mit denen schlussendlich bei der Mitverbrennung und Mitvergasung die höchsten Nährstoffanreicherungen erfolgen.

Das folgende Diagramm zeigt weitere Analysenergebnisse der oberen Tabellen. Vergleichend zusammengefasst wurden der Wassergehalt und die Elementaranalyse auf die Hauptbestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (**Abbildung 3.14**).

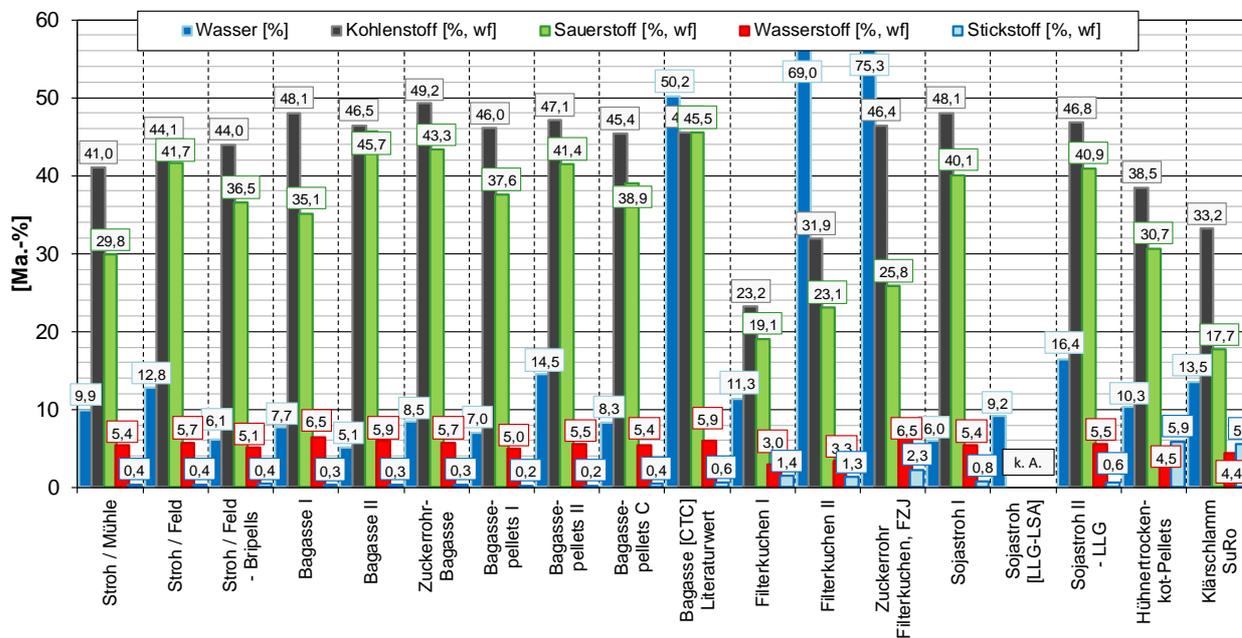


Abbildung 3.14: Elementaranalysen auf Wasser-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt

Das Diagramm verdeutlicht den engen Bereich der Kohlenstoffgehalte und den weiten Bereich der Sauerstoffgehalte bei den Bagassen. Die Stickstoffwerte sind bei den Zuckerrohr-Biomassen auffallend niedrig. Bezüglich der dargestellten Werte sind die Zuschlagstoffe Hühner trockenkot und Klärschlamm keine Ausreißer. Beim Filterkuchen fällt der hohe Wassergehalt von etwa 70 % und mehr auf. Dieser Wert ist systembedingt, da dieser Filterkuchen im wässrigen Milieu anfällt. Beim vergleichsweise trockenem und dritten Filterkuchen (Zuckerrohr-Filterkuchen, FZJ, Wassergehalt ca. 6 %) ist zu berücksichtigen, dass er getrocknet geliefert wurde. Auf den ursprünglich auf einer zuckerrohr-verarbeitenden Fabrik anfallenden Reststoff kann nicht mehr geschlossen werden.

Einordnung ins van-Krevelen-Diagramm - Vergleich mit anderen Biomassen

Im folgenden van-Krevelen-Diagramm sind ausgesuchte im Rahmen des Projektes untersuchte Biomassen dargestellt (**Abbildung 3.15**). Aufgezeigt wird das H/C- in Abhängigkeit vom O/C-Verhältnis. Anhand dieses Diagrammes lässt sich ablesen, wieweit die Inkohlung eines Stoffes vorangeschritten ist.

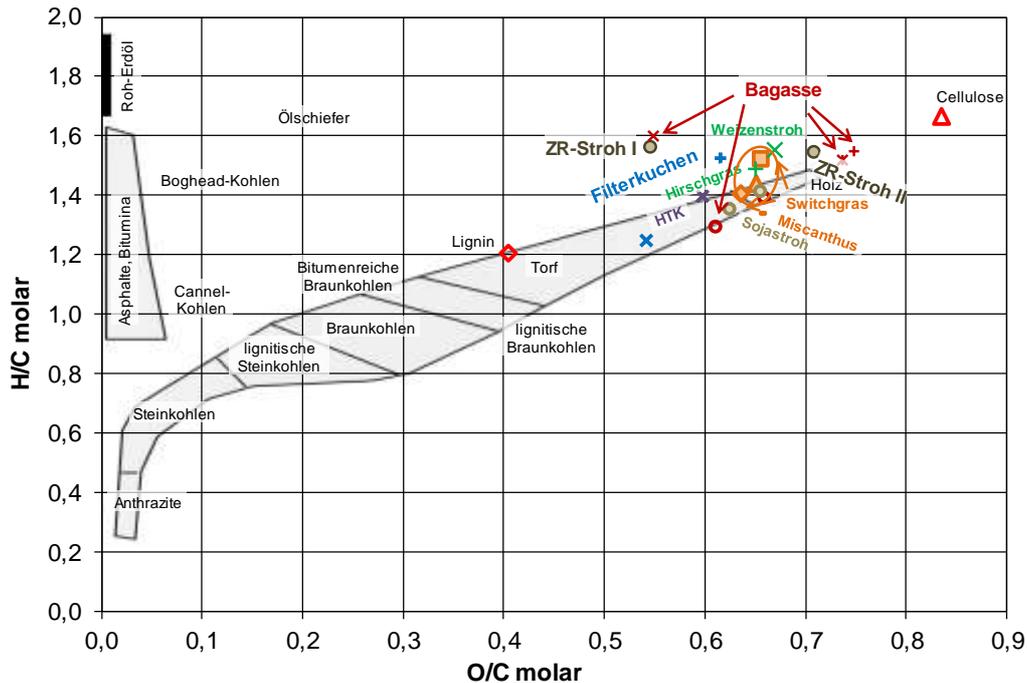


Abbildung 3.15: Van-Krevelen-Diagramm mit CUTEC-Brennstoff-Analysenergebnissen

Biomassen weisen einen höheren Kohlenstoffgehalt als Kohlen oder gar Erdöl auf.

Die untersuchten zuckerrohr-stämmigen Biomassen ordnen sich in einen biomasse-typischen Bereich ein. Die in **Abbildung 3.15** dargestellten Gräser (Miscanthus und Switchgras: hellbraun, Weizenstroh und Hirschgras: hellgrün) liegen zwar deutlich näher beieinander, im Großen und Ganzen jedoch in einer vergleichbaren Region. Bagasse weist sowohl eine weite O/C-Spreizung als auch eine breite H/C-Spreizung auf.

Überblick CUTEC-Vergasungsversuche

Eine Übersicht der eingestellten Parameter liefern die beiden folgenden Tabellen (**Tabelle 3.8** und **Tabelle 3.9**).

Tabelle 3.8: Überblick CUTEC-Vergasungsversuche - Teil I

Versuchswoche	1 - Mai 2016 // 2016KW21					2 - Sept. 2016 // 2016KW36			3 - März 2017 // 2017KW10								
Versuchsnr.	1621-01	1621-02	1621-03	1621-04	1621-05	1636-01	1636-04	1636-05	1710-01	1710-02	1710-03	1710-04	1710-05	1710-06	1710-07		
Parameter	Brennstoff		Bagassepellets BA_160419					Bagassepellets BA_160419		Ba-Stroh BA_160222		Bagassepellets BA_160916		Bagassepellets BA_160916 + HTK			Bagassestroh
								HTK-Pellets				HTK-Pellets					
	Temperatur [°C]	710	753	806	849	854	795	802	827	805	748	751	849	845	749	784	
	Vergasungsmedium		Luft				Dampf/O ₂	Dampf/O ₂		Luft		Dampf/O ₂			Luft		
	Brennstoffdurchsatz [kg/h]	85,7	93,4	77,7	74,3	79,1	78,3	57,5 + 9,9	56,8 + 9,9	90,8	108,9	89,3 + 9,9	98,6 + 9,9	88 + 9,8	90,3 + 9,9	59,8 + 10	
Beschreibung		Tastversuche							Nährstoffanreicherung		Tastversuche		Nährstoffanreicherung und Rückführung Bettmaterial				

Tabelle 3.9: Überblick CUTEC-Vergasungsversuche - Teil II

Versuchswoche	4 - April 2017 // 2017KW14							5 - April 2017 // 2017KW18				
Versuchsnr.	1714-01	1714-02	1714-03	1714-04a	1714-04b	1714-05	1714-06	1718-01	1718-02	1718-03	1718-04	
Parameter	Brennstoff		Bagassepellets BA_160916					Bagassepellets BA_160916		Bagasse- u. ZR-Stroh (B_160222 + SF_160916; 1:1)		
			Soja	ZR-Stroh-Bripells				Klärschlamm				
	Temperatur [°C]	806	802	851	855	852	800	756	759	802	856	801
	Vergasungsmedium		Dampf/O ₂		O ₂ + Luft	Luft		Luft				
	Brennstoffdurchsatz [kg/h]	84 + 10	107,7 + 10	88,9 + 10	125,5 + 10	86,1 + 10	84,1 + 10	69,7 + 10	65,7 + 14,8	72,9 + 14,7	71,6 + 14,7	53,6 + 14,7
Beschreibung		Nährstoffanreicherung					Nährstoffanreicherung					

Die Vergasungstemperaturen lagen zwischen über den jeweiligen Versuchszeitraum gemittelten sehr niedrigen 710°C im Versuchspunkt 1621-01 und relativ hohen 856°C im Versuch 1718-03. Als Vergasungsmedium wurden sowohl Luft als auch eine Sauerstoff-Dampf-Mischung verwendet. Im Versuchspunkt 1714-04a wurde ein Versuch mit sauerstoffangereicherter Luft gefahren. Als Additiv zur Nährstoffanreicherung wurden Hühner trockenkot-Pellets (HTK), Sojastroh, Zuckerrohr-Stroh als Bripells sowie Klärschlamm eingesetzt.

Eingesetzte Brennstoffe

Als Grund-Brennstoff können die Bagasse-Pellets angesehen werden. Sie entstammen einer ersten Lieferung im April 2016 (Bagassepellets I, BA_160419) und einer zweiten im September 2016 (Bagassepellets II, BA_160916).

Pellets der April-Lieferung werden in **Abbildung 3.16** gezeigt.



Abbildung 3.16: Bagasse-Pellets April 2016

Als naheliegender Additivstock für eine mögliche Nährstoffanreicherung in der Asche wurde unter anderem Zuckerrohr-Stroh verwendet. Dieses Stroh wurde als eine Art Brikett/Pellet (→ Bripells) verschifft. Diese Stroh-Bripells zeigt die nachfolgende **Abbildung 3.17**.



Abbildung 3.17: Zuckerrohr-Stroh-Bripells

Die Bripells waren so mit dem am CUTEC-Vergaser verbauten System nicht zu fördern und wurden über die vorhandene Stroh-Mühle zerkleinert und homogenisiert.

Ebenfalls naheliegend wäre die Zufeuerung mit Sojastroh, welches in nicht unerheblichen Mengen in Brasilien anfällt. Als Lieferant einer kleineren Menge von Sojastroh für die Versuche am CUTEC-Vergaser konnte die Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt (LLG) gefunden werden. Das verwendete Sojastroh ist in der folgenden **Abbildung 3.18** zu sehen.



Abbildung 3.18: Sojastroh-Ballen

Das gelieferte Bagassestroh erwies sich in der Größenverteilung als sehr ungleichmäßig und damit äußerst umständlich und anfällig mit den verbauten Schnecken zu fördern. Mit der vorhandenen Stroh-Mühle wurde das Stroh zerkleinert und dabei gleichzeitig gleichmäßig. Eine Zusammenfassung an Fotos der Häckselung mitsamt von Förderversuchen zeigt die folgende **Abbildung 3.19**. Dargestellt sind die unterschiedlichen Siebeinsätze für die Anpassung der Strohlänge (links in der Abbildung). Oben in der Mitte sieht man den Blick auf die Strohühle und darunter ist ein Foto des gehäckselten Materials zu sehen, an dem die gleichmäßige Struktur des bearbeiteten Materials ersichtlich wird. Rechts im Bild ist schließlich der Förderversuch dargestellt. Die Förderschnecke wird dazu aus dem Reaktor gedreht und das Material in einen Auffangbehälter gefördert, der auf einer Waage steht. Mit verschiedenen Schneckendrehzahlen lässt sich somit eine Schneckenkennlinie aufnehmen und das Förderverhalten des Einsatzmaterials im gesamten Entragssystem überprüfen. Bunkeraustragsschnecke und die Frequenz der Doppelpendelklappen bzw. die Drehzahl der Zellenradschleusen sind dabei jeweils an das Einsatzmaterial anzupassen.



Abbildung 3.19: Häckselung des Bagasse-Strohs

Umbau Entragssystem

Da die Bagasse als Hauptbrennstoff pelletiert geliefert wurde, musste das inzwischen auf Strohbetrieb optimierte Entragssystem am CUTEC-Vergaser wieder zurück auf die Pellet-Förderung umgerüstet werden. Das zwischenzeitlich verbaute System für halmgutartige Brennstoffe, bestehend aus Austragsschnecke aus dem Vorlagebunker, Doppelpendelklappen und doppelter Eintragsschnecke in den Vergasungsreaktor wurde durch das ursprüngliche System mit doppelten Zellenradschleusen und einer Einfach-Schnecke am Reaktoreingang ersetzt. Den Umbau zeigt **Abbildung 3.20**.

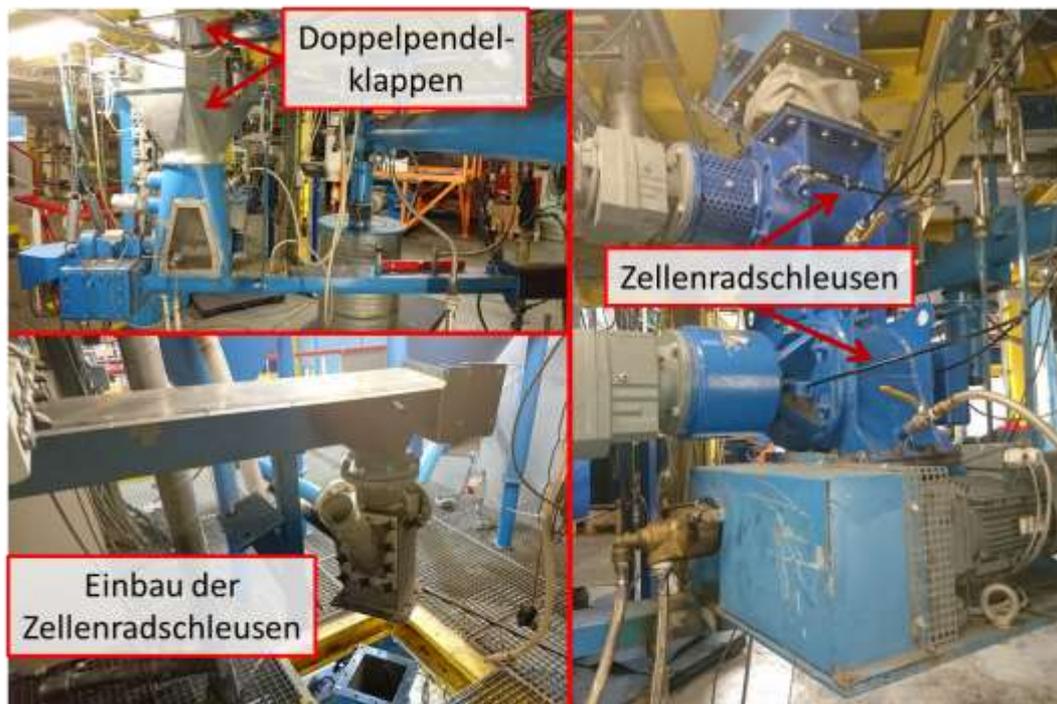


Abbildung 3.20: *Umbau des Eintragssystems*

Die Arbeiten wurden durch Anpassungen am Prozessleitsystem und der Steuerung begleitet.

Das verbaute Fördersystem erwies sich als sehr gut nutzbar für den vorgesehenen Einsatzzweck. Die Pellets ließen sich zuverlässig zusammen mit den Begleitbrennstoffen in die Anlage fördern. Weniger zufriedenstellend erwies sich das System beim Einsatz des Bagassestrohs, da es sehr unzuverlässig lief und es mehrfach zu Stockungen in Form von Brückenbildungen durch das lockere Material kam. Dennoch konnten mit dem eher ungeeigneten Entragssystem drei Versuchspunkte mit strohartigen Brennstoffen (zweimal Bagassestroh, davon einmal mit Klärschlammzugabe und einmal mit einer 1:1-Mischung aus Bagasse- und Zuckerrohrstroh) gefahren werden.

Vergasungsversuche

Die Vergasungsversuche am CUTEC Forschungszentrum liefen über 5 Wochen verteilt. Typischerweise wird der CUTEC-Vergaser in der Nacht von Sonntag auf Montag hochgeheizt, so dass die Anlage Montagvormittag betriebsbereit ist und die Versuche beginnen können. Die Anlage läuft im Drei-Schicht-Betrieb. Üblicherweise wird in der Nacht zu Freitag ein letzter Versuchspunkt durchgeführt und dann die Anlage heruntergefahren. Für einen Versuchspunkt ist mit einem Zeitbedarf um 8 Stunden zu rechnen, so dass in einer Versuchswoche bis zu 10 Versuche möglich sind. Auf Grund der in diesem Projekt herzustellenden Mengen an Asche wurden die Versuche auf 10 bis 12 Stunden ausgedehnt, so dass die Anzahl an Versuchen geringer ausfiel.

Abbildung 3.21 zeigt beispielhaft den Temperaturverlauf über eine Versuchswoche (2017, Kalenderwoche 14) sowie die Massenströme an Vergasungsmedium und Asche.

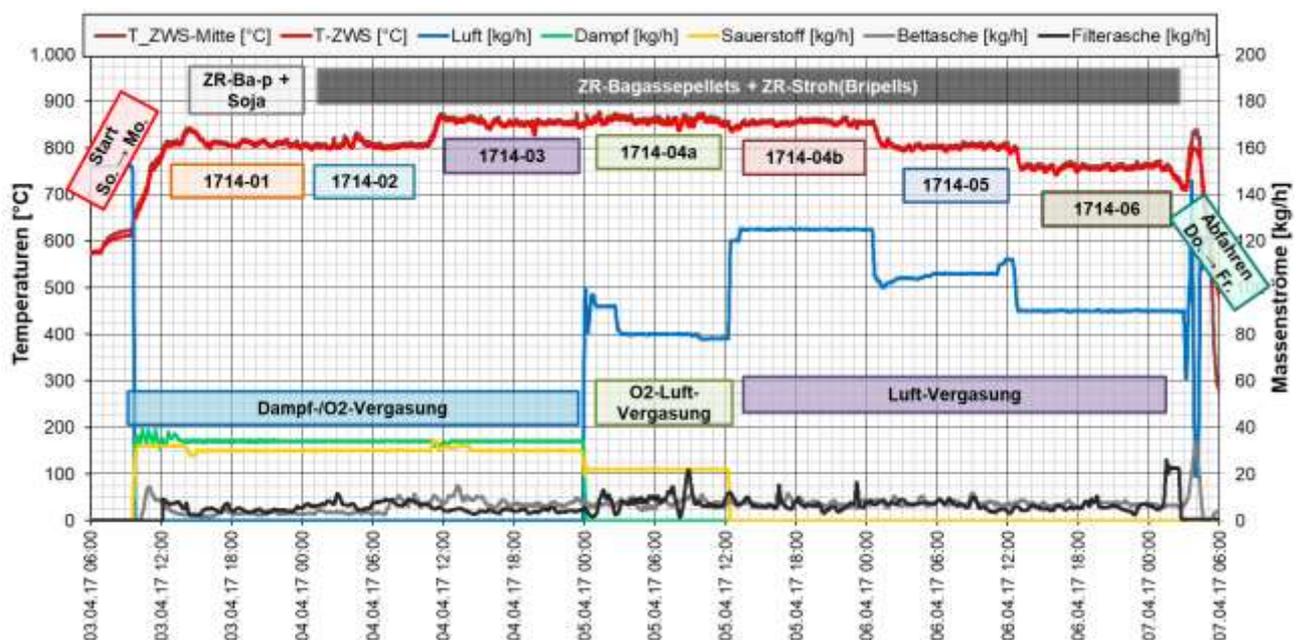


Abbildung 3.21: Temperaturverlauf, Massenströme Aschen und Vergasungsmedium

Gut zu erkennen sind die unterschiedlichen Temperaturniveaus (rote Linien): Begonnen wurde mit etwa 800°C für zwei Versuchseinstellungen, daraufhin Anhebung der Temperatur auf 850°C für 3 Versuchspunkte mit drei verschiedenen Vergasungsmitteln (Dampf/Sauerstoff, Sauerstoff angereicherte Luft, Luft), anschließende Absenkung wieder auf 800°C wie zu Beginn, jedoch mit Luft als Vergasungsmittel und abschließend weitere Absenkung auf ca. 750°C.

Die blaue Linie für den Luftmassenstrom, abgebildet auf der rechten Ordinatenachse, verdeutlicht recht anschaulich für die letzten drei Versuchspunkte die Vorgehensweise bei der Temperaturregulierung. Gleichen Brennstoffmassenstrom vorausgesetzt, können über die

Luftmenge die Temperaturen sehr gut eingestellt werden. Durch die Reduzierung des Luftmassenstroms wurden sinkende Temperaturen erreicht.

Abbildung 3.22 zeigt die Zusammensetzung des erzeugten Synthesegases über die exemplarisch ausgewählte Versuchswoche. Während der Versuche werden kontinuierlich Wasserstoff (H_2 , rot), Kohlenmonoxid (CO , grün), Methan (CH_4 , gelb) und der nicht dargestellte Sauerstoff (O_2) gemessen. Die abgebildeten Werte für Stickstoff (N_2 , grau) und die Summe der höheren Kohlenwasserstoffe ($SumC_xH_y$, lila) sind Rechengrößen oder werden nach Versuchsende ermittelt.

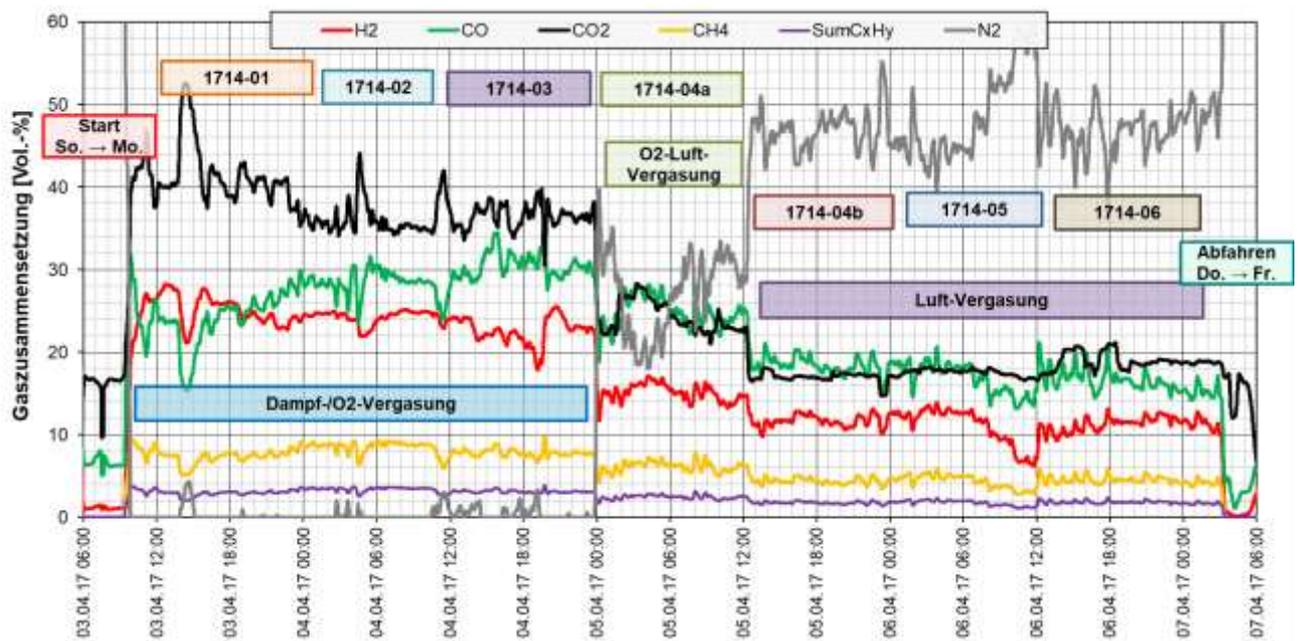


Abbildung 3.22: Gaszusammensetzung während einer Versuchswoche

Die Unterschiede zwischen Dampf-Sauerstoff-Vergasung und Luft-Vergasung sind zu allererst am Stickstoff-Gehalt im Synthesegas auszumachen. Der merklich höhere Stickstoffgehalt im bei der Luftvergasung erzeugten Synthesegas resultiert aus dem über das Vergasungsmedium mit-eingebrachten inerten Stickstoff. Bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung fehlt dieser gänzlich, so dass das Gas nahezu vollständig stickstofffrei ist. Der bei der Luftvergasung mitgeschleppte Stickstoff verdünnt auch sämtliche anderen Gasbestandteile. Neben den hier dargestellten Hauptbestandteilen Kohlendioxid, Wasserstoff und Kohlenmonoxid trifft dies auch auf enthaltende Begleitstoffe wie Teer und Ammoniak zu (vergleiche **Tabelle 3.10**). Durch die Verdünnung mit Stickstoff sinkt auch der Heizwert des Synthesegases.

Die Zufuhr des Zusatzbrennstoffes erfolgte entweder durch Untermischen unter den Hauptbrennstoff im Brennstoffbunker (Mitverbrennung von Soja und Zuckerrohr-Stroh) oder wie in der folgenden **Abbildung 3.23** zu sehen bei den kompakten Zusatzbrennstoffen eimerweise über den Additivbunker (Klärschlamm und Hühnertrockenkotpellets). Bei der eimerweisen Zufuhr

wurde jede Charge separat gewogen, so dass der Massenstrom kontrolliert und angepasst werden konnte.

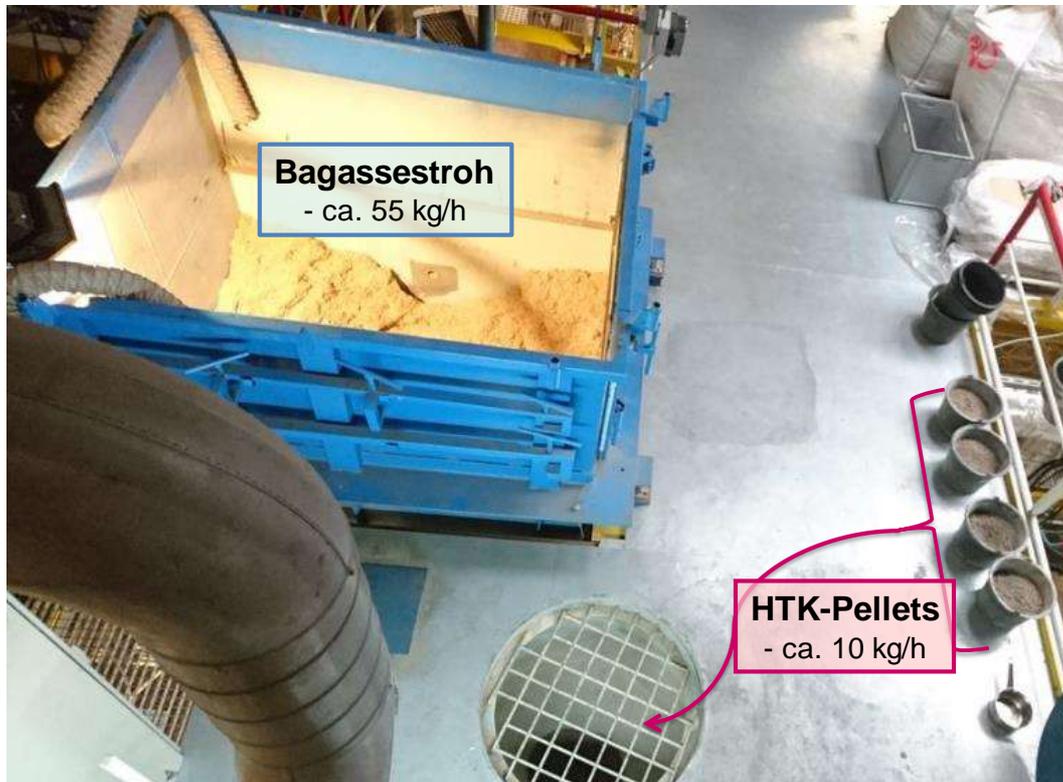


Abbildung 3.23: Zugabe von pelletiertem Zusatzbrennstoff über Additivbunker

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen Bildschirmfotos aus dem Versuchsbetrieb. In einem ersten Bild ist der Vergasungsreaktor mit einigen überwachten Parametern dargestellt (**Abbildung 3.24**). Die darauffolgende **Abbildung 3.25** zeigt die Gasreinigung aus Heißgasfilter (HGF) und den beiden Wäschern. Die Fotos entstammen dem Versuchspunkt 1714-02, bei dem Bagassepellets und Zuckerrohrstroh zusammen über den Biomasse-Vorlagebunker zugeführt wurden. Das Zuckerrohrstroh wurde den Bagassepellets untergemischt. Die Schnecken der Additivbunker sind entsprechend außer Betrieb.

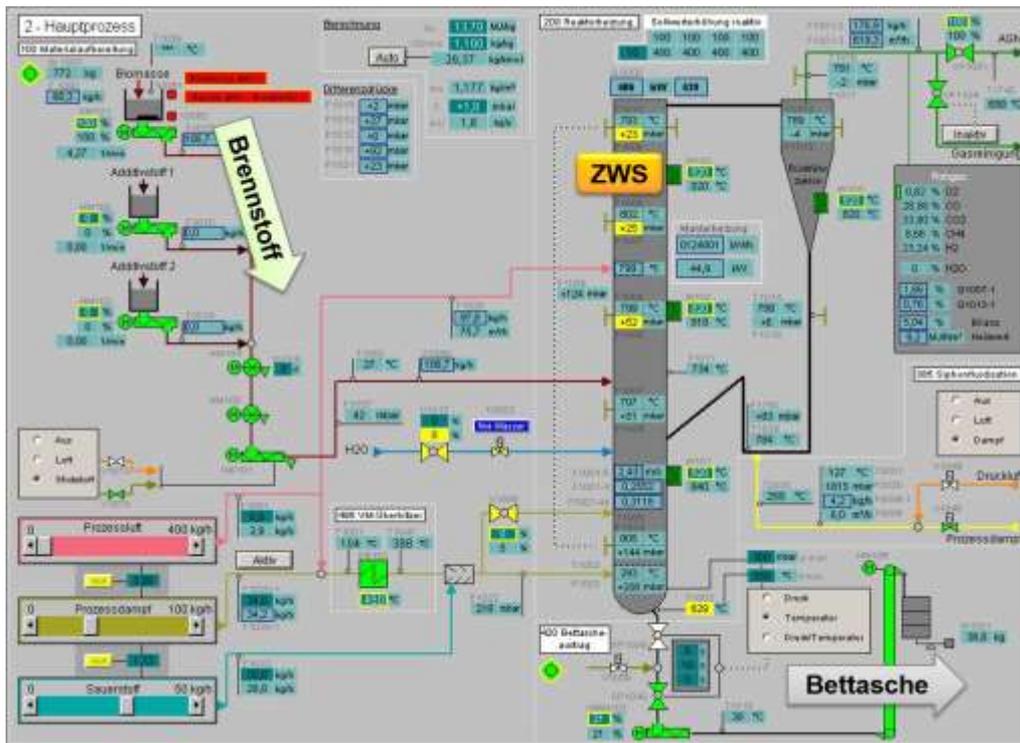


Abbildung 3.24: Screenshot aus Versuch 1714-02, Darstellung des Vergasungsreaktors

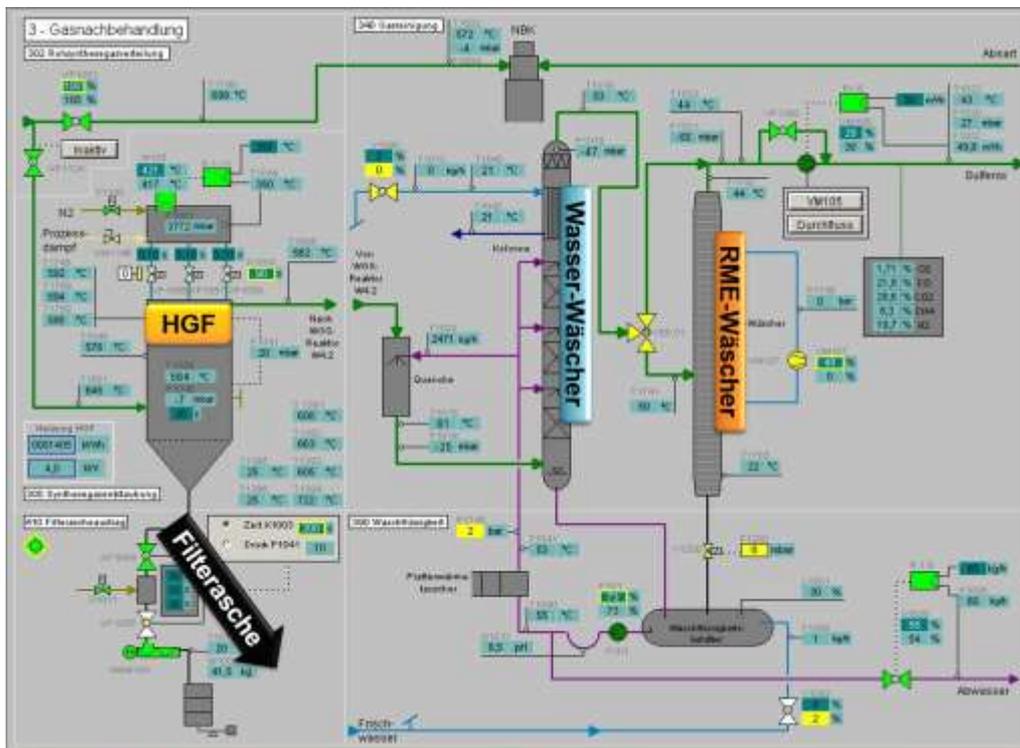


Abbildung 3.25: Screenshot aus Versuch 1714-02, Darstellung der Gasreinigung

Analysenergebnisse

Im Folgenden werden einige Analysenergebnisse dargestellt. Das erzeugte Synthesegas wird regulär auf Teer und Wasser untersucht. Je nach Aufgabenstellung können weitere Parameter ermittelt werden. Da in diesem Projekt Augenmerk auf die Stickstoffrückholung gelegt wurde, wurde bei einigen Versuchspunkten der Ammoniak-Gehalt (NH₃) sowohl im Rohgas als auch im Reingas nach den Wäschern bestimmt. Hinzu kamen einige Chlorwasserstoff-Bestimmungen (HCl).

Für dieses Projekt wurden Waschwasserproben zu verschiedenen Versuchszeiten gezogen und auf den Ammonium-Gehalt analysiert.

Die Ascheuntersuchungen werden in einem späteren Kapitel zum Arbeitspaket WP 3 dargestellt.

Synthesegas

Analysenergebnisse zum Synthesegas zeigen die beiden folgenden Tabellen. Gemessen wurden Teer und Wasser in sämtlichen Versuchspunkten, Ammoniak im Roh- und Reingas und Chlorwasserstoff (HCl) in wenigen Versuchspunkten (**Tabelle 3.10** und **Tabelle 3.11**).

Tabelle 3.10: Kondensat-, HCl- und NH₃-Werte des Synthesegases; Teil I

Versuchspunkt		Luftvergasung				Dampf-O ₂ -Vergasung				Luftv.		Dampf-O ₂ -Vergasung				Luftvergasung	
		Bagassepellets								BaP + HTK	BaS + HTK	Bagassepellets		Bagasse-Pellets + HTK		BaS + HTK	
Parameter	Brennstoff Einheit																
Vergasungstemperatur	[°C]	710	755	806	849	854	795	803	826	805	749	751	849	845	749	785	
Kondensat	Teer	[g/Nm ³]	28,7	32,2	21,5	10,0	34,1	31,2	41,8	24,7	14,4	13,6	16,9	8,0	5,3	11,2	8,0
	Wasser	[l/Nm ³]	0,149	0,142	0,142	0,102	0,846	0,83	0,87	0,11	0,88	0,82	0,92	0,56	0,13	0,17	0,15
		[g/Nm ³]	148,9	141,7	142,0	102,5	845,8	827,6	867,7	107,2	877,3	815,1	920,9	558,6	129,4	168,3	150,0
HCl	Rohgas	[mg/Nm ³]	-	17,0	-	16,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59
	Reingas	[mg/Nm ³]	-	13,2	-	15,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Reduktion	[%]	-	22,4	-	5,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NH ₃	Rohgas	[g/Nm ³]	0,766	0,722	0,965	0,566	1,90	1,81	9,03	2,23	1,15	3,06	7,45	6,28	2,44	3,79	-
	Reingas	[g/Nm ³]	-	-	0,044	-	0,121	0,0047	0,238	-	-	-	-	-	-	-	-
	Reduktion	[%]	-	-	95,4	-	93,6	99,7	97,4	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3.11: Kondensat-, HCl- und NH₃-Werte des Synthesegases; Teil II

Versuchspunkt		Dampf-O ₂ -Vergasung		Luft/O ₂	Luftvergasung				Luftvergasung				Vergleichswerte aus Faulschlamm		
		BaP + Soja	Bagassepellets + Zuckerrohr-Stroh-Bripells			Bagassepellets + Klärschlamm		BaS + ZRS							
Parameter	Brennstoff Einheit														
Vergasungstemperatur	[°C]	809	803	851	855	852	800	756	759	803	856	802	698	846	
Kondensat	Teer	[g/Nm ³]	11,5	14,0	9,0	10,5	6,1	6,1	10,3	8,8	7,9	3,3	10,6	19,3	4,9
	Wasser	[l/Nm ³]	0,87	0,61	0,88	0,20	0,14	0,26	0,18	0,20	0,17	0,15	0,16	0,347	0,147
		[g/Nm ³]	865,5	614,0	876,5	199,4	135,4	255,0	182,8	195,0	174,9	148,2	156,7	347,2	146,6
HCl	Rohgas	[mg/Nm ³]	-	-	-	-	53	-	-	-	-	-	-	-	
	Reingas	[mg/Nm ³]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Reduktion	[%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NH ₃	Rohgas	[g/Nm ³]	1,95	1,86	1,82	1,04	0,79	0,71	0,75	4,29	3,74	2,91	2,18	21,8	3,8
	Reingas	[g/Nm ³]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Reduktion	[%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Der Teergehalt im Synthesegas lag in den Versuchen zwischen 3,3 und 41,8 g/Nm³. Berücksichtigt werden muss bei diesem weiten Bereich jedoch, dass sowohl Luft- als auch Dampf-Sauerstoff-Vergasungen stattfanden.

In der folgenden **Abbildung 3.26** sind die Teergehalte im Synthesegas in Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur dargestellt.

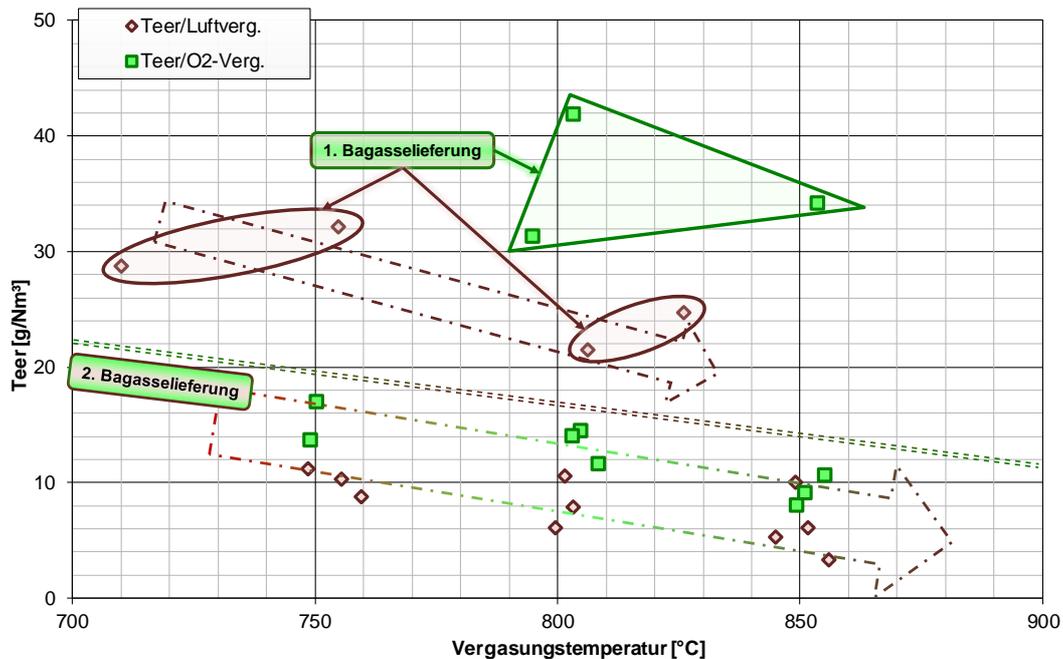


Abbildung 3.26: Teergehalt in Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur

Zu erwarten wären mit steigenden Temperaturen sinkende Teergehalte, die auf die bessere Umsetzung des Brennstoffes bei höheren Temperaturen zurückzuführen wären. Dies ist über alle Messwerte betrachtet zunächst nicht offensichtlich.

Auch die Abhängigkeit vom Vergasungsmedium erscheint auf dem ersten Blick weniger ausgeprägt, als dies zu erwarten wäre. Die grün markierten Messwerte der Sauerstoffvergasung müssten theoretisch durchgängig unter den Werten aus der Luftvergasung liegen, da der verdünnende Effekt des über die Luft eingebrachten Stickstoffs fehlt.

Berücksichtigt man jedoch die verwendeten Brennstoffe, werden beide postulierten Effekte ersichtlich. Sämtliche oberhalb der 20 g/Nm³-Marke liegenden Werte sind Messwerte (im Diagramm eingrahmt) aus den ersten beiden Versuchswochen, die mit der ersten Lieferung an Bagassepellets als Brennstoff durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den Pellets der zweiten Bagasselieferung wiesen diese einen etwa doppelt so hohen Asche- bei halbem Wassergehalt auf (siehe **Tabelle 3.5** in den Brennstoffuntersuchungen). Nach der Aufteilung in die beiden Brennstofflieferungen werden damit die im Vergleich zur Luftvergasung tendenziell höheren

Teergehalte bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung erkennbar. Des Weiteren wird damit die Tendenz für niedrigere Teergehalte bei höheren Temperaturen sichtbar.

Im folgenden Diagramm wird der Wassergehalt im Synthesegas über die Vergasungstemperatur gezeigt (**Abbildung 3.27**).

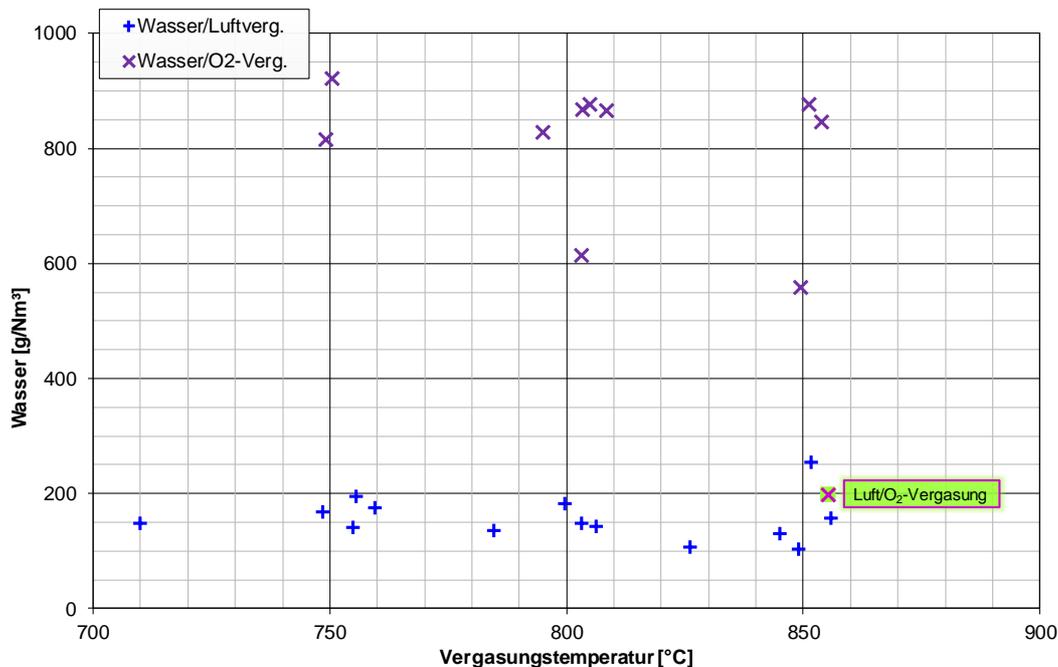


Abbildung 3.27: Wassergehalt in Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur

Eine Temperaturabhängigkeit ist nicht ersichtlich. Gravierend sind die Unterschiede zwischen Luftvergasung (ca. 100 bis 200 g/Nm³) und Dampf-Sauerstoff-Vergasung (600 bis 900 g/Nm³). Bei der Luftvergasung resultiert die Gasfeuchte aus der über den Brennstoff zugeführten Feuchte. Bei der Dampf-Sauerstoffvergasung kommt zu der Brennstofffeuchte der als Fluidisierungsmedium genutzte Wasserdampf hinzu. Vom Massenstrom her liegen der Massenstrom an Wasser durch die Brennstofffeuchte und über den Dampf bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung auf ähnlichem Niveau.

Waschwasser

Die folgende **Tabelle 3.12** zeigt Ergebnisse der Ammonium-Untersuchungen des Waschwassers. Der Wert an sich ist abhängig, wie oft das Waschwasser ersetzt oder Frischwasser zugeführt wird. Bei der am CUTEC-Vergaser üblichen Fahrweise wird kaum Frischwasser zugesetzt, da gerade bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung das Synthesegas Wasser mitschleppt, welches in der Quenche kondensiert und in der Wasservorlage des Wasserwäschers anfällt.

Tabelle 3.12: Ammonium-Gehalt des Waschwassers

Versuchspunkt		1621-02	1621-03	1636-XX	Vergleichswerte aus Faulschlamm-Vergasung	
		24.05.2016 09:15:00	25.05.2016 12:30:00	06.09.2016 07:45	min.	max.
Parameter	Einheit					
NH ₄	[g/l]	3,19	4,16	4,96	12,8	14,4
pH-Wert	[-]	7,9	8,0	8,42	-	-

Der Ammonium-Wert kann damit sehr stark von der Anlage und der Fahrweise abhängen. Beides resultiert aus den Erfordernissen an die Gasqualität. Prinzipiell ließe sich durch eine stark begrenzte Zufuhr an Frischwasser die Ammonium-Konzentration im Waschwasser erhöhen, wobei mit abnehmenden Abscheideraten aus dem Synthesegas zu rechnen wäre. Die Rückgewinnung des ausgewaschenen Stickstoffs aus dem Waschwasser würde dabei jedoch vereinfacht.

Massenbilanz

Exemplarisch für die Versuchswoche 14 aus dem Jahr 2017 sollen für die einzelnen Versuchspunkte die Massenbilanzen dargestellt werden.

Das folgende Säulendiagramm zeigt die eingangsseitigen Massenströme der einzelnen Versuchspunkte (**Abbildung 3.28**).

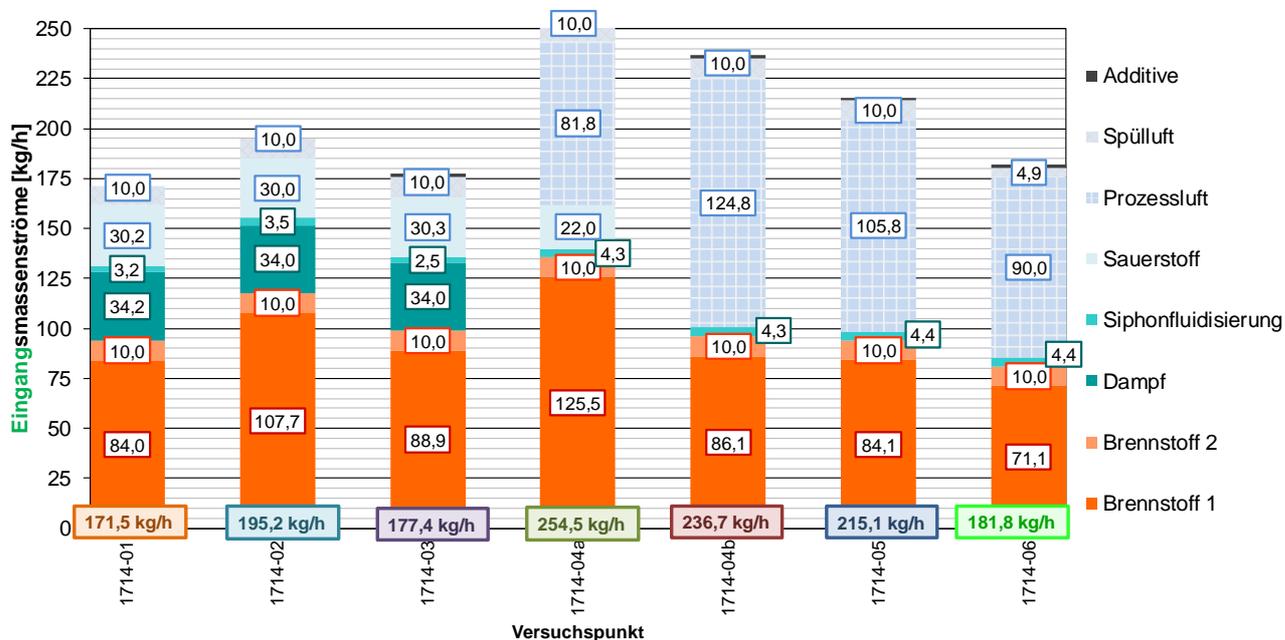


Abbildung 3.28: Massenbilanzen - Eingangsseitige Massenströme zu den einzelnen Versuchspunkten

Am offensichtlichsten sind die Unterschiede zwischen Dampf-Sauerstoff- und Luft-Vergasung am fehlenden Dampf-Massenstrom zu erkennen. In den ersten drei Versuchspunkten wurden etwa 34 kg/h an Dampf zugegeben (blau-türkiser Block). In den darauffolgenden Versuchen fehlt dieser Beitrag. Dafür erscheint bei der Luftvergasung ein erheblicher Massenstrom an Luft (hellblau-weiß kariert), der auch dazu beiträgt, dass der eingangsseitige Gesamtmassenstrom bei der Luftvergasung höher ist als bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung. Um die gleiche Luftzahl wie bei einer sauerstoff-befeuerten Vergasung zu erreichen, muss durch den erheblichen Stickstoffbeitrag in Luft ein merklich höherer Massenstrom an Vergasungsmittel zugeführt werden. Die Zugabe des Zusatzbrennstoffes (hell-orange), in der dargestellten Versuchswoche zunächst im ersten Versuchspunkt Soja-Stroh und später Zuckerrohrstroh, erfolgte sehr stabil durch Untermischen in den Hauptbrennstoff mit etwa 10 kg/h.

Im nachfolgend dargestellten Diagramm werden die Ausgangsmassenströme gezeigt (**Abbildung 3.29**). Die dargestellten aufsummierten Werte der Gesamt-Ausgangsmassenströme unterscheiden sich von den Gesamt-Eingangsmassenströmen, da es über den Versuchszeitraum zu einem Aufbau oder Abbau an Bettmaterial kommen kann. Dies hängt vor allem damit zusammen, wie oft Bettmaterial ausgeschleust wird. Damit verändern sich die Druckverhältnisse in der Anlage. Damit geht auch eine veränderte Masse an Synthesegas einher, die sich im Wirbelschichtreaktor befindet. Änderungen an den Druckverhältnissen ergeben sich auch durch die Fahrweise der Nachbrennkammer und diversen Rauchgasgebläsen. Sich auf- oder abbauende Massen an zirkulierendem Bettmaterial und Synthesegas erklären die Abweichungen zwischen Eingangs- und Ausgangsmassenströmen.

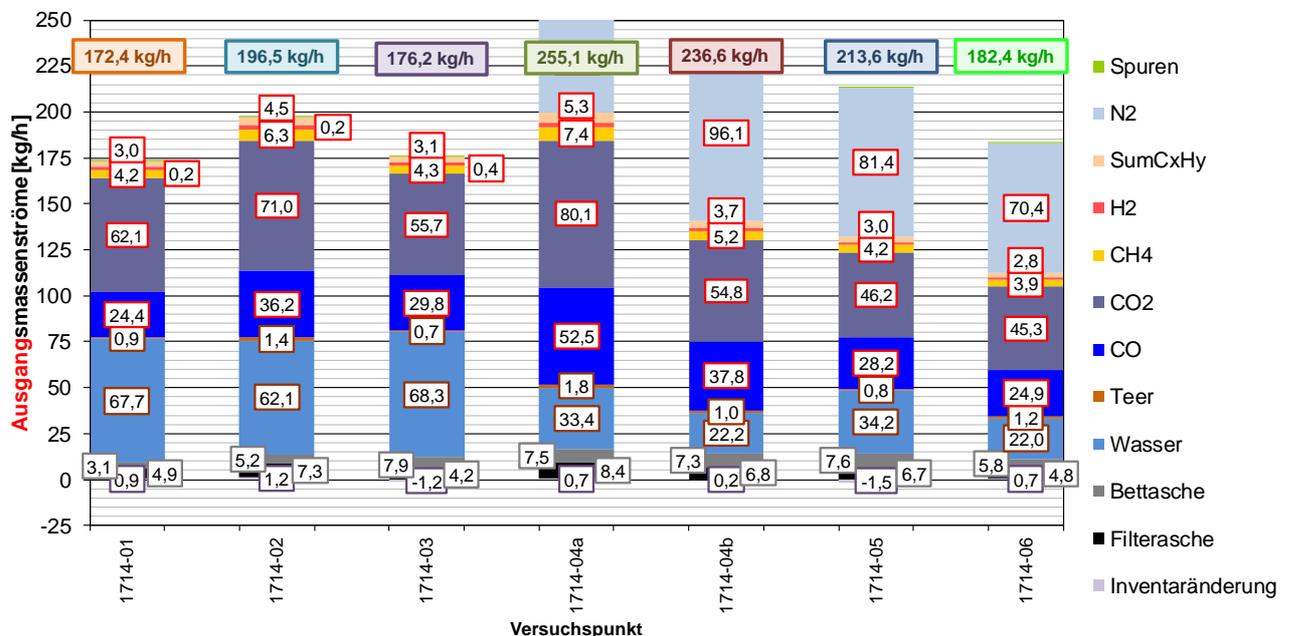


Abbildung 3.29: Massenbilanzen - Ausgangsseitige Massenströme

Bei den ersten drei Versuchen zur Dampf-Sauerstoff-Vergasung fällt zunächst der Massenstrom an Wasser auf (blauer Block, 62 bis 68 kg/h). Nach der Umstellung auf Luftvergasung ab dem Versuchspunkt 1714-04a halbiert sich der ausgangsseitige Wasserstrom. Dafür fällt nun umso mehr der Stickstoffmassenstrom auf, der bei der Luftvergasung mit Sauerstoffanreicherung zunächst bei 56 kg/h liegt (Versuchspunkt 1714-04a) und bei den reinen Luftvergasungsversuchen (Versuchspunkte 1714-04b, -05 und -06) zwischen 70 und 96 kg/h beträgt. Von ansonsten erwähnenswerter Menge treten sowohl bei der Luft- als auch bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung Kohlendioxid (CO₂, 45 bis 80 kg/h, blau-grau) und Kohlenmonoxid (CO, 25 bis 52 kg/h, blau) auf. Massenmäßig weniger ins Gewicht fallen Wasserstoff (H₂, 1,2 bis 2,2 kg/h, rot), Methan (CH₄, 3,9 bis 7,4 kg/h, gelb) und die Summe an höheren noch gasförmigen Kohlenwasserstoffen (SumC_xH_y, 2,8 bis 5,3 kg/h, blass-rot). Die Menge an produziertem Teer liegt um 1 kg/h (0,7 bis 1,4 kg/h). Die Massenströme an Filter- (4,8 bis 8,4 kg/h) und Bettasche (3,1 bis 7,9 kg/h) ähneln sich in der Größenordnung. Je nach Fahrweise der Anlage, Strömungs- und Druckverhältnisse in der Anlage ist mal der Filterasche-Massenstrom und mal der Bettasche-Massenstrom der größere.

Energie-/Enthalpiebilanz

Basierend auf den Massenbilanzen und unter Zuhilfenahme von Analysenergebnissen und Messwerten können Energie- bzw. Enthalpiebilanzen zu den Versuchspunkten berechnet werden. Dargestellt im folgenden Diagramm sind die Anteile am Enthalpiestrom (**Abbildung 3.30**).

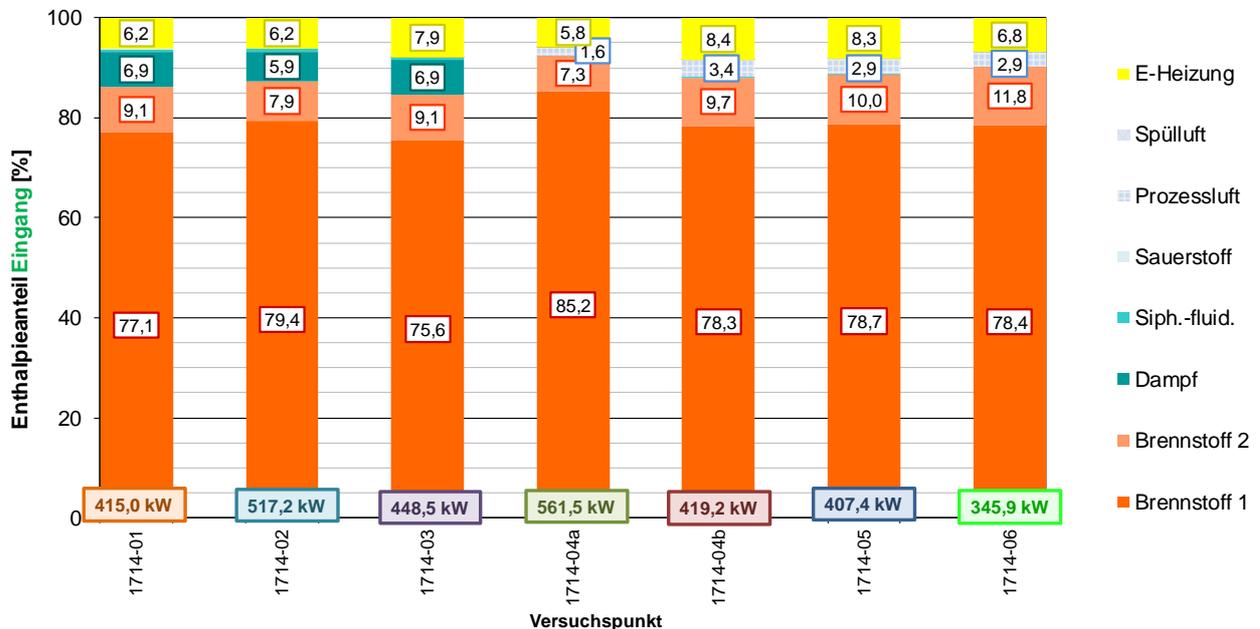


Abbildung 3.30: Enthalpiestromanteile - Eingangsseitige Enthalpiebilanz

Wesentlichster Anteil am eingangsseitigen Enthalpiestrom ist der Brennstoffbeitrag. Der Anteil liegt zwischen 76 und 85 %. Nennenswerte Unterschiede zwischen Dampf-Sauerstoff- und Luftvergasung sind nicht erkennbar. Der Enthalpiestromanteil des Zusatzbrennstoffes schwankt zwischen 7,3 und 11,8 %. Der Massenstrom und damit der Absolutwert der Enthalpieströme wurde zwar über alle Versuche konstant gehalten. Jedoch variierten die begleitenden Stoffströme (Hauptbrennstoff, Luft, Sauerstoff, Dampf), so dass der Anteil verschieden ausfällt. Einen nicht unwesentlichen Beitrag auf der eingangsseitigen Enthalpiezufuhr erfolgt bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung über den Dampf, dessen Anteil bei etwa 6 bis 8 % liegt. Bei der Luftvergasung ist der Beitrag über die Prozessluft trotz deutlich höheren Massenstroms mit 1,6 bis 3,4 % deutlich kleiner. Allein durch Vorhandensein oder Fehlen der Beiträge durch Luft oder Dampf sind die Vergasungsarten zu unterscheiden.

Das nachfolgend dargestellte Säulendiagramm zeigt die Enthalpiestromanteile auf der Ausgangsseite exemplarisch zu den Versuchspunkten der Versuchswoche 1714 (**Abbildung 3.31**).

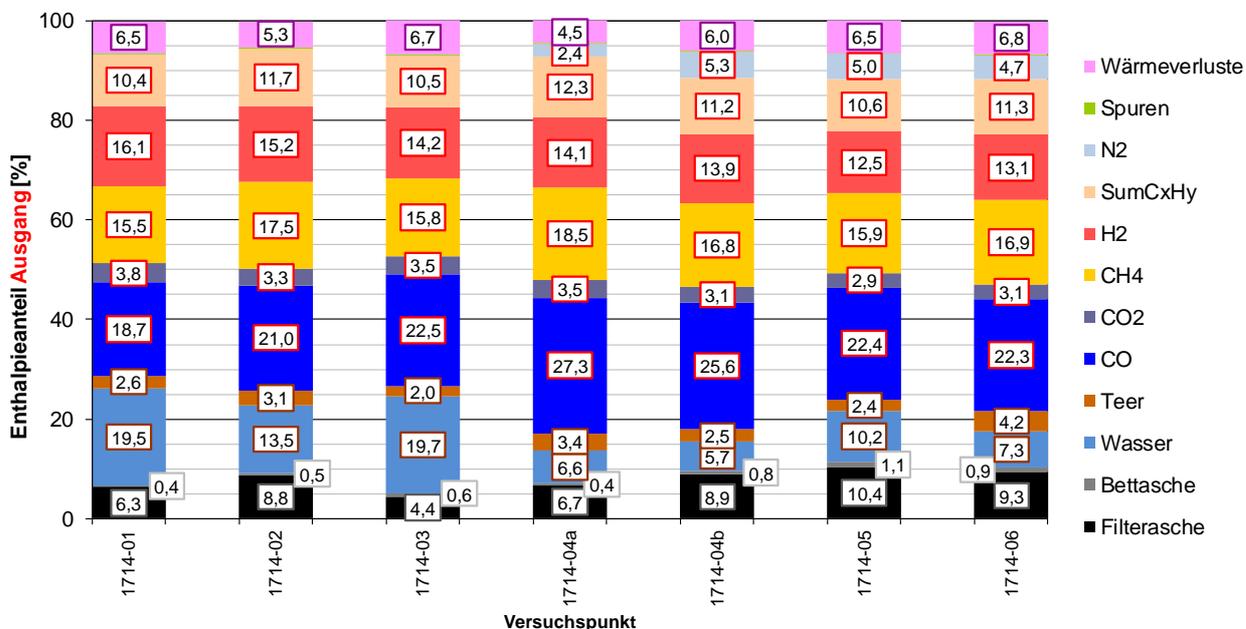


Abbildung 3.31: Enthalpieströme - Ausgangsseitige Enthalpiebilanz

Die Unterschiede zwischen Dampf-Sauerstoff- (Versuchspunkte 1714-01 bis -03) und Luftvergasung (1714-04b bis -06) sind an den Enthalpieströmen des Wassers und am Stickstoff-Anteil erkennbar. Der Wasseranteil sinkt bei der Luftvergasung merklich, der Stickstoffanteil kommt hinzu. Bei den Gasbestandteilen ist der Unterschied nicht ganz so offensichtlich. Wesentliche Anteile zu den Enthalpieströmen liefern Kohlenmonoxid (CO, blau, 19 bis 27 %), Methan (CH₄, gelb, 16 bis 19 %), Wasserstoff (H₂, rot, 13 bis 16 %) und die zusammengefassten höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffe (SumC_xH_y, blass-rot, 11 bis 12 %). Gerade die letztgenannten

beiden Synthesegasbestandteile gleichen mit ihren erheblichen Heizwerten ihre massenstrommäßig nahezu irrelevanten Beiträge aus. Obwohl Bett- und Filterasche in ähnlich großen Massenströmen anfallen, ist der Enthalpiestromanteil bei der Filterasche signifikant höher, da sie über ihren teilweise sehr hohen Kohlenstoffgehalt (31 - 70 %, siehe **Tabelle 3.20**) einen nicht unerheblichen Heizwert besitzt. Die eigentliche Idee, mit der elektrischen Begleitheizung Wärmeverluste der mit einem ungünstigen Volumen-Oberflächenverhältnis ausgestatteten CUTEC-Anlage auszugleichen, wurde recht gut umgesetzt. Während die Wärmeverluste zwischen 4,5 und 6,8 % betragen, wurden über die Begleitheizungen etwa 5,8 bis 8,4 % (gelber Block in **Abbildung 3.30**) zugeführt.

Ascheverteilung/Ascheversand

Die CUTEC-Aschen wurden jeweils nach den Versuchen umgehend an die Projektpartner versandt. Insgesamt wurden knapp 800 kg Asche verschickt. Zu einem Großteil bestanden diese Lieferungen aus den nährstoffreicheren Filteraschen (ca. 600 kg). Diese wurde für direkte Düngerversuche beim Forschungszentrum Jülich oder für die Aufarbeitung zu Dünger bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) genutzt. TECNARO hingegen zeigte Interesse an den nährstoffärmeren Bettaschen, die als Zuschlagstoff in ihren Bio-Kunststoffen eingesetzt wurden.

Im folgenden Foto ist die Aufteilung der Aschen aus den Versuchswochen 10, 14 und 18 des Jahres 2017 an die Projektpartner zu sehen (**Abbildung 3.32**).



Abbildung 3.32: Versand der Ascheproben

Die Aschen wurden nach Versuchsende jeweils in die dargestellten handlichen Blecheimer umgefüllt und auf Paletten verzurrt schließlich per Spedition an die Projektpartner geschickt.

3.2.5 Arbeitspaket WP 1.1.3, Vergasungsversuche – Stickstoffrückgewinnung als Ammoniumsulfat

Ansatzpunkt für die Rückgewinnung des Stickstoffs aus dem Synthesegas ist der Wasserwäscher. Da der über den Brennstoff zugeführte Stickstoff bei einer Vergasung mangels Sauerstoff zu Ammoniak (NH₃) reagiert, kann er in einem Wasserwäscher dem Gasstrom entzogen werden. Dies funktioniert äußerst effektiv, wie die folgende **Tabelle 3.13** zeigt.

Tabelle 3.13: Ammoniak-Abscheideraten im Wasserwäscher

Versuchspunkt		1621-01	1621-02	1621-03	1621-04	1621-05	1636-01	1636-04	1636-05	
		Luftvergasung				Dampf-O ₂ -Vergasung			Luftv.	
Parameter	Brennstoff	Bagassepellets						BaP + HTK	BaS + HTK	
	Einheit									
Vergasungstemperatur		[°C]	710	755	806	849	854	795	803	826
NH ₃	Rohgas	[g/Nm ³]	0,766	0,722	0,965	0,566	1,90	1,81	9,03	2,23
	Reingas		-	-	0,044	-	0,121	0,0047	0,238	-
	Reduktion	[%]	-	-	95,4	-	93,6	99,7	97,4	-

Messungen von Roh- und Reingas wiesen eine Ammoniak-Reduktionsrate von deutlich über 90 % nach. Teilweise wurde Ammoniak auch zu über 99 % herausgeholt. Ammoniak liegt nun gelöst im Waschwasser vor.

Aus dem Waschwasser kann Ammoniak abgedampft werden. Hat man somit den Ammoniak aus Synthesegas und Wasser extrahiert, lässt er sich in einem nächsten Schritt mittels Schwefelsäure binden. Dabei bildet sich als Dünger nutzbares Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄), ggf. als Lösung. Flüssige Ammoniumsulfat-Lösung wird bereits jetzt als Dünger eingesetzt. Möchte man jedoch Ammoniumsulfat kristallin vorliegen haben, ist das über die Schwefelsäure eingebrachte Wasser durch Abkochen zu entfernen.

Den zugehörigen Versuchsaufbau zeigt **Abbildung 3.33**. In einem mittels Heizpilz umschlossenen Rundkolben wurde das Waschwasser aus den Vergasungsversuchen erhitzt. Als Stripmittel wurde Luft zugeführt. Über ein seitlich in den Rundkolben zugeführtes Thermoelement konnte die Temperatur kontrolliert werden. Verdampfendes Wasser und Ammoniak sowie die Stripluft entwichen nach oben. In einem Gaskühler kondensierte das Wasser aus und floss wieder in die Vorlage. Luft und Ammoniak gelangten anschließend in ein Schwefelsäurebad. Hier wurde eine Sprudelflasche genutzt. Eine zweite, mittels Wasserbad gekühlte Sprudelflasche diente als Kondensatfalle.

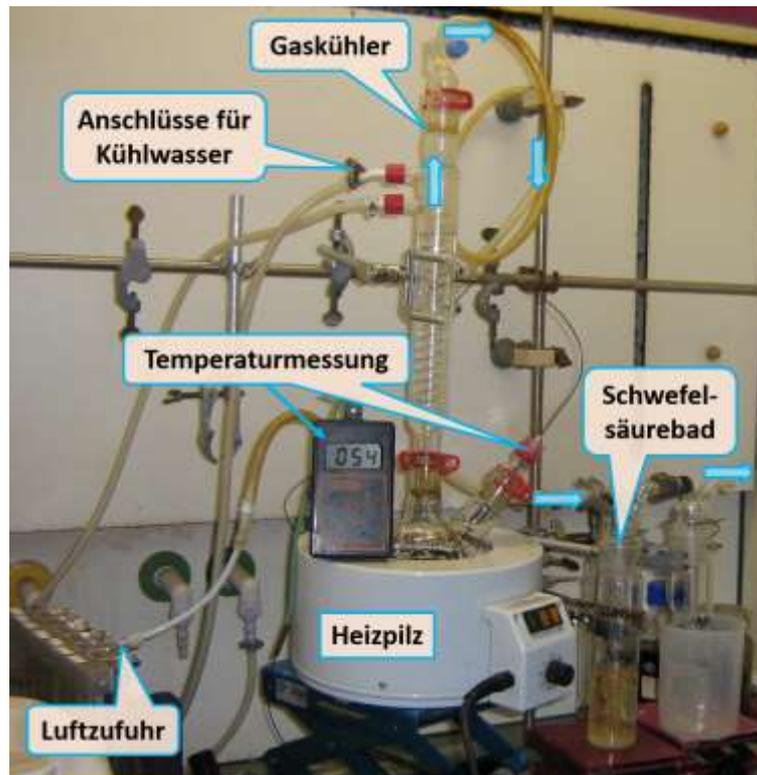


Abbildung 3.33: Versuchsaufbau zur Stickstoffrückgewinnung aus dem Waschwasser

Die Wiederfindungsraten an Stickstoff bei der Überführung aus dem Waschwasser in Ammoniumsulfat-Lösung lagen bei den durchgeführten Versuchen bei über 80 %.

Zur Veranschaulichung wurde das Restwasser aus der Lösung abgedampft. Zurück blieb Ammoniumsulfat als Kristall (**Abbildung 3.34**). Dieses kann als Stickstoffträger mit den anfallenden Aschen, insbesondere bei den hier am CUTEC Forschungszentrum durchgeführten Vergasungsversuchen mit den Filteraschen, vermengt und damit der ansonsten nicht nachweisbare oder nur wenig vorhandene Stickstoffgehalt in den Aschen (siehe Tabelle) angehoben werden.



Abbildung 3.34: Auskristallisation des Ammoniumsulfates

Geht man von einer Abreinigungsleistung im Wasserwäscher für Ammoniak von 95 % und einer Rückgewinnungsrate aus dem Waschwasser von 80 % aus, können die in den beiden folgenden Tabellen dargestellten Stickstoffwerte durch Untermischen des zurückgewonnenen Ammoniumsulfates in den Filteraschen erzielt werden (**Tabelle 3.14** und **Tabelle 3.15**).

Tabelle 3.14: Stickstoff-, Phosphor- und Kalium-Werte in den Mischaschen, Versuchspunkte 1621-01 bis 1710-07

Versuchspunkt	1621-01		1621-02		1621-03		1621-04		1621-05		1636-01		1636-04		1636-05		1710-01		1710-02		1710-03		1710-04		1710-05		1710-06		1710-07	
	Luftvergasung				Dampf-O ₂ -Vergasung				Luftv.		Dampf-O ₂ -Vergasung				Luftvergasung															
Parameter	Brennstoff Einheit	Bagassepellets								BaP + HTK	BaS + HTK	Bagassepellets	Bagasse-Pellets + HTK				BaS + HTK													
NH ₃ im Roh-Syngas	[g _{NH₃} /Nm ³]	0,63	0,59	0,79	0,47	1,56	1,49	7,43	1,84	0,94	2,52	6,13	5,17	2,01	3,12	-														
NH ₃ im Roh-Syngas	[g _{NH₃} /h]	76,2	77,4	108,4	68,2	113,4	105,8	444,7	240,8	71,8	203,2	455,6	499,7	330,5	432,8	-														
N ₂ im Syngas	[g _{N₂} /h]	62,7	63,8	89,3	56,2	93,4	87,1	366,2	198,3	59,1	167,4	375,2	411,5	272,1	356,4	-														
Auswaschbar, aus Syngas	0,95 [g _{NH₃} /h]	72,4	73,5	103,0	64,8	107,7	100,5	422,5	228,7	68,2	193,1	432,8	474,8	313,9	411,1	-														
Rückholbar, aus Waschwasser	0,80 [g _{NH₃} /h]	57,9	58,8	82,4	51,9	86,2	80,4	338,0	183,0	54,6	154,5	346,2	379,8	251,1	328,9	-														
N in Asche	[%]	0,63	0,63	1,09	0,85	1,79	1,74	6,48	7,99	1,37	2,81	5,24	3,60	2,68	3,88	2,66														
P in Asche		0,57	0,22	0,23	0,23	0,28	0,41	1,66	2,47	0,35	0,17	1,62	1,56	1,41	1,00	2,81														
K in Asche		0,68	0,80	0,85	1,04	1,19	1,04	2,41	2,77	1,65	1,11	3,41	3,73	3,03	2,77	3,95														

Tabelle 3.15: Stickstoff-, Phosphor- und Kalium-Werte in den Mischaschen, Versuchspunkte 1714-01 bis 1718-04

Versuchspunkt		1714-01	1714-02	1714-03	1714-04a	1714-04b	1714-05	1714-06	1718-01	1718-02	1718-03	1718-04
		Dampf-O ₂ -Vergasung			Luft/O ₂		Luftvergasung			Luftvergasung		
Parameter	Brennstoff	BaP + Soja	Bagassepellets + Zuckerrohr-Stroh-Bripells					Bagassepellets + Klärschlamm			BaS + ZRS	
	Einheit											
NH ₃ im Roh-Syngas	[g _{NH₃} /Nm ³]	1,61	1,53	1,50	0,86	0,65	0,59	0,62	3,53	3,08	2,40	1,80
NH ₃ im Roh-Syngas	[g _{NH₃} /h]	125,4	154,8	116,8	143,9	107,0	78,6	74,5	436,6	425,8	363,8	177,1
N_NH ₃ im Syngas	[g _N /h]	103,3	127,5	96,2	118,5	88,1	64,7	61,4	359,5	350,6	299,6	145,8
Auswaschbar, aus Syngas	0,95 [g _{NH₃} /h]	119,2	147,0	111,0	136,7	101,6	74,7	70,8	414,8	404,5	345,6	168,2
Rückholbar, aus Waschwasser	0,80 [g _{NH₃} /h]	95,3	117,6	88,8	109,3	81,3	59,7	56,6	331,8	323,6	276,5	134,6
N in Asche	[%]	1,56	1,84	1,72	1,40	1,53	1,21	1,40	4,04	3,44	2,81	4,21
P in Asche		0,25	0,18	0,25	0,28	0,21	0,22	0,16	3,38	3,21	3,87	4,88
K in Asche		2,10	1,17	1,86	2,03	1,66	1,67	1,58	1,16	1,01	1,05	2,07

Die letzten 3 Zeilen zeigen den Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumgehalt einer mit dem zurückgewonnenen Ammoniumsulfat vermischten Filterasche. Als Balkendiagramme sind diese Werte in folgender **Abbildung 3.35** dargestellt.

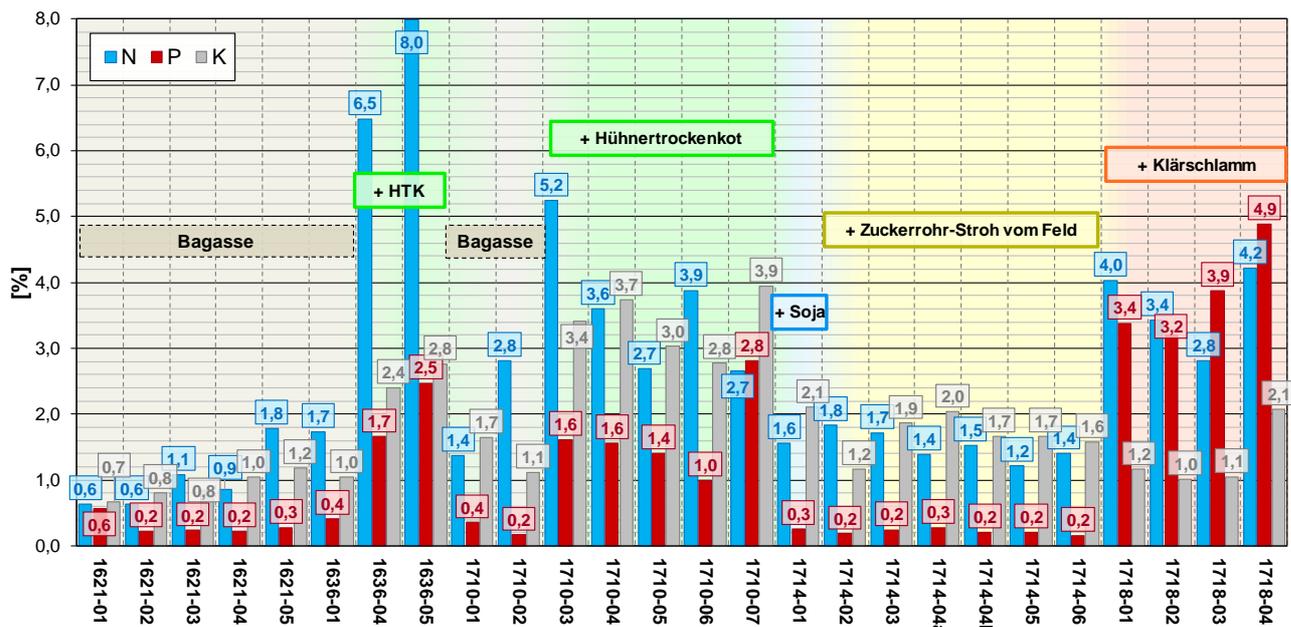


Abbildung 3.35: Stickstoff-, Phosphor- und Kalium-Werte der Mischaschen

Die Verhältnisse von Stickstoff zu Phosphor zu Kalium (N:P:K) hängen vom Zuschlagstoff ab. Bei der Zugabe von Hühnertrockenkot ist deutlich mehr Stickstoff als Kalium und von dem wiederum mehr als Phosphor in den Vergasungsaschen enthalten. Bei der Mitverbrennung oder Mitvergasung von Klärschlamm rutscht Phosphor in der Dreier-Reihenfolge weiter nach vorne und liegt mengenmäßig abhängig von den Versuchseinstellungen an erster oder zweiter Stelle.

Den Analysen zu Folge nehmen entweder Phosphor oder Stickstoff die erste Position ein, Kalium folgt bei der Anreicherung mit Klärschlamm jedoch als letztes. Damit werden mit dem Zugabe von Hühnertrockenkot vor allem der Stickstoff- und Kalium-Gehalt in den Aschen angehoben, mit Klärschlamm eher der Stickstoff- und Phosphor-Gehalt.

3.2.6 WP 1.2.1, Physikalisch-Chemisches Modell in CHEMCAD

Die folgende **Abbildung 3.36** zeigt das Modell der CUTEC-Vergasungsanlage in CHEMCAD. Grün markiert ist der Bereich der Brennstoffzufuhr, rot der Vergasungsprozess (ZWS). Des Weiteren sind die beiden Wäscher (blau: Wasserwäscher, gelb: RME-Wäscher) dargestellt. Die Kästchen geben Temperatur (T, in °C) und Massenstrom (W, in kg/h) der entsprechenden Ströme an. Aus 96 kg/h Brennstoff (Strom 5, grün) und 139,1 kg/h Prozessluft (Strom 20, hellblau) werden der dargestellten Simulation zu Folge 205,6 kg/h Rein-Synthesegas (Strom 15, lila, siehe auch **Tabelle 3.17**).

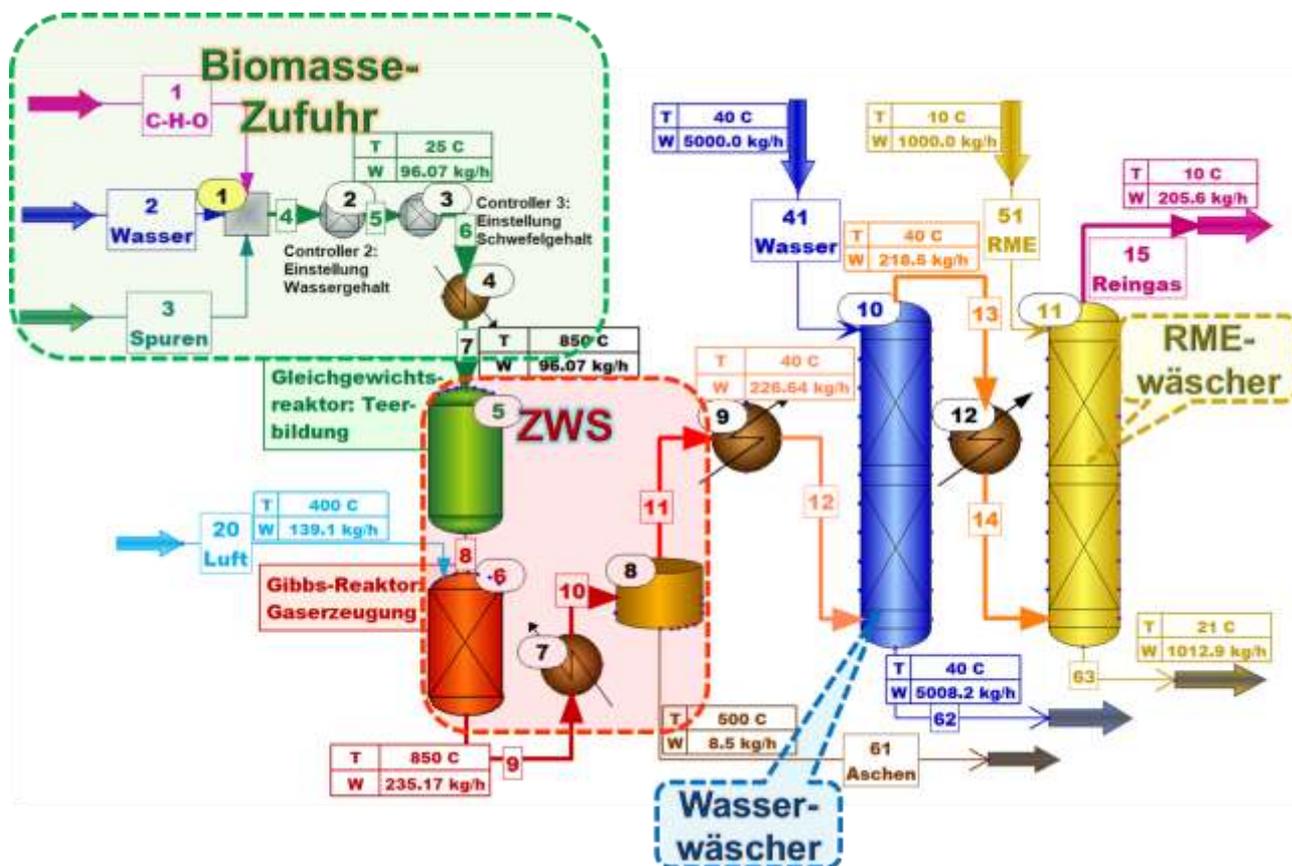


Abbildung 3.36: Chemisch-physikalisches Modell in CHEMCAD

Das CHEMCAD-Modell besitzt die folgenden Bausteine und bildet damit die einzelnen Baugruppen des CUTEC-Biomassevergasers ab:

- Biomasse-Zufuhr: Hier wird der Brennstoff definiert. Er besteht aus einem C-H-O-Grundgerüst, die Vorgabe der Brennstofffeuchte und einer weiteren Einstellmöglichkeit für mögliche Spurenstoffe wie Schwefel und sonstige Spurenstoffe.
- ZWS: Hier wird die Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) abgebildet. Die Bildung von Teeren an einer realen Vergasungsanlage verdeutlicht, dass eine Vergasungsreaktion in der Realität nicht ins thermodynamische Gleichgewicht läuft. Ansonsten würden die ursprünglichen Biomassemoleküle vollständig in Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) zerlegt werden. Die Teerbildung wird in einem ersten separaten Reaktor nachgebildet. Im nachgeschalteten zweiten Reaktor läuft der eigentliche Vergasungsprozess ab.
- Gasreinigung: Die Gasreinigung an der CUTEC-Anlage besteht aus einem Heißgasfilter (Abscheidung von Flugstaub), einem Wasserwäscher (Reinigung von Ammoniak NH_3 , siehe Kapitel 3.2.5 und HCl) und einem RME-Wäscher (Auswaschen von Teer).

Biomassezufuhr

Über die Biomassezufuhr wird der Eingangsstoff definiert. Die Herausforderung ist, dass CHEMCAD keine Biomassen kennt. Lösung war, ein Biomasse-Grundgerüst zu entwerfen und in die Simulationsdatenbank einzupflegen. Schaut man sich die Elementaranalyse an (siehe **Tabelle 3.4** bis **Abbildung 3.7** zu den Brennstoffanalysen), fällt das bei verschiedenen Biomassen ähnliche Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Sauerstoff auf. Herausgearbeitet ist dies in der folgenden **Tabelle 3.16**.

Biomasse-Vergaser

Der Vergasungsprozess wird in zwei separaten Reaktoren nachgebildet. Mit Strom 7 gelangt der auf Reaktionstemperatur gebrachte Brennstoff in einen Gleichgewichtsreaktor (Reaktor 5, **Abbildung 3.36**). Hier erfolgt die Teerbildung. Als Teerbestandteile wurden neun Vertreter ausgewählt, wie sie in vergangenen Projekten als typisch für das Kondensat identifiziert wurden. Dazu zählen bspw. Naphthalin, Phenanthren, Inden und Styren (siehe auch **Tabelle 3.17** und [CUTEC 2009, IGF 2014]). Die Kinetiken der neun Reaktionen („Biomasse“ $C_{10}H_{16}O_7$ zu Phenanthren, Naphthalin, Inden usw.) wurden den realen Bedingungen angepasst, so dass die Massenströme und die Temperaturabhängigkeiten die Realität weitgehend widerspiegeln.

In einem zweiten Reaktor findet die eigentliche Vergasungsreaktion statt. Ausgewählt wurde ein Gibbs-Reaktor. Durch die Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie werden die Ausgangsstoffe soweit wie möglich umgewandelt. Es bilden sich keine Zwischenprodukte, wie sie bei nicht vollständig ablaufenden Reaktionen auftreten. Die Folge ist, dass hier weder größere noch kleinere Kohlenwasserstoffe gebildet werden können. Gerade um die Teerbildung abzubilden, wurde der Gleichgewichtsreaktor vorgesetzt. Die hier erzeugten Teere passieren den Gibbs-Reaktor unverändert und werden dazu als inert vorgegeben.

Gasreinigung – Entstaubung und Gaswäscher

Entstaubung: Die Entstaubung des Gases erfolgt in der CHEMCAD-Simulation durch einen Teiler (Baugruppe 8). Hier werden sämtliche Feststoffe aus dem erzeugten Gas entfernt. Wie dieses Bauteil in der Realität aussieht, ist in der Simulation nebensächlich. Am CUTEC Forschungszentrum kommt an der ArtFuel-Anlage zunächst ein Zyklon zum Einsatz. Eine Feinentstaubung findet in einem Heißgasfilter mit keramischen Filterkerzen statt. Diese zweistufige Entstaubung wird in der Simulation über den genannten Teiler bewerkstelligt. Demzufolge liegen in der Simulation die bei der ArtFuel-Anlage anfallenden Ascheströme, bestehend aus Bett- und Filterasche, zusammen an. Möglicherweise lässt sich hier die Simulation präzisieren, jedoch ist bereits so das Ergebnis recht anschaulich und zufriedenstellend.

Wäscher: Für die beiden Wäscher konnten vorgegebene Bausteine verwendet werden. Der Wasserwäscher (Wäscher 10) läuft in der Simulation bei realitätsnahen $40^{\circ}C$. Für den Biodiesel-Wäscher (Wäscher 11) wurden entsprechend niedrigere $10^{\circ}C$ gewählt.

Simulationsergebnisse

Die Massenströme ab dem Wirbelschichtvergaser sind im Einzelnen in der folgenden **Tabelle 3.17** dargestellt.

Tabelle 3.17: Massenströme der CHEMCAD-Simulation

Strom-Nr. / Kurzbeschreibung			9	ZWS-Rohgas	12	13	14	15	41	62	51	63	
Parameter	Zuordnung	Einheit	Rohgas	ZWS-Rohgas, REAL	Syngas vor Wasserwäscher	Syngas nach Wasserwäscher	Syngas vor RME-Wäscher	Reingas, Syngas nach RME-Wäscher	Wasser	beladenes Waschwasser	RME	beladenes Wasch-RME	
Temperatur		[°C]	850	852	40	40	30	10	40	40	10	21	
Gesamtmassenstrom			235	237	227	218	218	206	5000	5008	1000	1013	
Brennstoff	Brennstoff		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H ₂ O	Brennstoff/Kondensat		19,8	22,3	19,8	12,5	12,5	0	5000	5007	0	12,5	
Si	Brennstoff/Asche		5,4		9,6	0	0	0	0	0	0	0	
C	Asche		3,1	8,5	14,1	4,5	0	0	0	0	0	0	
O ₂	Luft		0		0	0	0	0	0	0	0	0	
N ₂	Luft/Syngas		109		96,1	109	108	108	0	0,0268	0	0,0006	
H ₂			4,3	206	1,7	4,3	4,3	4,3	0	0,0014	0	0	
CO	Syngas/ Permanentgas		54,2	195	37,8	54,2	54,2	54,2	0	0,0197	0	0,0004	
CO ₂			39,4		54,8	39,4	39,0	38,7	0	0,41	0	0,31	
CH ₄		[kg/h]	0,0052		5,2	0,0052	0,0052	0,0052	0	0	0	0	
Phenanthrene	Teer/ Kondensat		0,0802		0,0802	0	0	0	0	0,0802	0	0	
Naphthalene			0,0855		0,0855	0	0	0	0	0,0855	0	0	
Indene			0,0598		0,0598	0	0	0	0	0,0598	0	0	
Styrene			0,0394	0,50	1,00	0,0394	0,0380	0,0380	0	0	0,0014	0	0,0380
1-MthNaphthalene			0,0722		1,00	0,0722	0,0309	0,0309	0	0	0,0412	0	0,0309
Acenaphthene			0,0428			0,0428	0	0	0	0	0,0428	0	0
Fluorene			0,0712			0,0712	0	0	0	0	0,0712	0	0
Fluoranthene			0,0217			0,0217	0	0	0	0	0,0217	0	0
Pyrene			0,0291			0,0291	0	0	0	0	0,0291	0	0
RME		RME-Wäscher		0	0	0	0	0	0	0	0	1000	1000

Das Roh-Synthesegas (Strom 9, Rohgas) setzt sich der Simulation zufolge aus Kondensat (Wasser: 19,8 kg/h, Teer: 0,5 kg/h), Asche (hier als Silicium Si und Flugasche als Kohlenstoff C, 5,4 und 3,1 kg/h) und dem Permanentgas zusammen. Damit wird grundsätzlich die Realität annähernd abgebildet.

Im Folgenden werden die einzelnen Stoffgruppen genauer betrachtet.

- **Wasser:** Das Wasser im Synthese-Rohgas (Strom 9) entstammt zu einem Großteil aus der Brennstoffeuchte. Bei der Teilreaktion des Einsatzstoffes zu Teer entsteht als Nebenprodukt eine geringe Menge an Wasser. Bei der Vergasungsreaktion im Reaktor 6 wird durch den Abbau des Brennstoffgerüsts ebenfalls Wasser gebildet. Die im Strom 9 ermittelten 19,8 kg/h an Wasser-Massenstrom entsprechen gut dem realen Syntheserohgas, in dem ein Massenstrom an Wasser von 22,3 kg/h gemessen wurde. Beim Abkühlen des Gases vor dem Eintritt in den Wäscher auf etwa 40°C kondensiert Wasser aus. Dieses wird mit dem Waschwasser aus dem System geschleust. Durch die weitere Absenkung der Temperatur auf etwa 10°C im RME-Wäscher kondensiert weiteres Wasser aus. Nach dem RME-Wäscher ist damit das Synthesegas weitgehend wasserfrei (Strom 15).

- **Asche:** Kohlenstoff (C) und Silicium (Si) gelten in der Simulation als Asche. In der beispielhaften Berechnung kommen sie zusammen auf 8,5 kg/h. In der Realität wurden 14,1 kg/h gemessen. Die Asche wird mit dem den Heißgasfilter nachstellenden Stromteiler dem Gasstrom vollständig entnommen. Damit ist das Gas am Eintritt in den Wasserwäscher staubfrei (Strom 12).
- **Stickstoff und Synthesegas:** Das Synthesegas setzt sich hauptsächlich aus den Bestandteilen Stickstoff (N₂), Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H₂) und Methan (CH₄) zusammen. Auch wenn die Summen an Gas mit 206 kg/h in der Simulation und an der ArtFuel-Anlage gemessenen 195 kg/h auf dem ersten Blick ähnlich aussehen, unterscheiden sich die Massenströme der einzelnen Gaskomponenten miteinander deutlich. Gravierend ist der Unterschied beim Methan (CH₄). Die Simulation errechnet einen Methan-Massenstrom von wenigen 0,0052 kg/h (Rohgas-Strom 9). An der ArtFuel-Anlage wurden hingegen 5,2 kg/h gemessen. Beim Stickstoff stehen 109 kg/h aus der Simulation gemessenen 96,1 kg/h gegenüber. Bei Wasserstoff (H₂) liegt das Verhältnis bei 4,3 (Simulation) zu 1,7 kg/h (Messwert), bei Kohlenmonoxid 54,2 (Simulation) zu 37,8 kg/h (Messwert) und bei Kohlendioxid bei 39,4 (Simulation) zu 54,8 kg/h (Messwert). Das Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Verhältnis ist genau verkehrt herum. Der deutliche Unterschied ist auf das gewählte Reaktormodell zurückzuführen. Dieser kann nur begrenzt reale Vergasungsreaktionen widerspiegeln. Zudem kann unter Umständen das gewählte Biomassemodell zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen, da reale Biomassen deutlich komplexer aufgebaut sind als das vereinfachte Modell. Die abweichenden Methan- und Wasserstoff-Massenströme erklären sich damit, dass die Methan-Konzentration in den Versuchen nicht dem chemischen Gleichgewicht entsprechen. Damit wird in der Realität viel Wasserstoff im Methan gebunden, so dass die Wasserstoff-Konzentration im Vergleich zur Simulation niedriger ist.
- **Teer:** Die Teere werden in der Simulation vor dem eigentlichen Vergasungsprozess erzeugt und durchlaufen den Vergasungsreaktor inert. Ein Großteil der Teere wird im Wasserwäscher bereits dem Synthesegas entnommen. Dies geschieht durch die Abkühlung des Gases auf ca. 40°C. Dabei kondensieren sie aus und gehen in flüssiger Form den Weg des Wassers. Die Teerreduktion beim Passieren des Wasserwäschers liegt bei rund 86 %. Restliche Teere werden im folgenden RME-Wäscher in der Waschflüssigkeit gelöst, so dass das Reingas (Strom 15) als teerfrei angesehen werden kann.
- **Waschwasser:** Das Waschwasser nimmt nicht nur die bei der Abkühlung des Synthesegases auskondensierenden Teere, sondern auch einen Teil des im Synthesegas mitgeschleppten Wassers auf. Der Teergehalt wird dabei um ca. 86 % reduziert, der Wassergehalt sinkt um rund ein Drittel. Zudem werden geringe Spuren an den gasförmigen Gasbestandteilen Kohlendioxid (CO₂), Stickstoff (N₂), Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) über das Waschwasser dem Gasstrom entnommen. Diese Mengen sind jedoch minimal, beim Kohlendioxid (CO₂) handelt es sich um etwa 1 %.
- **Wasch-RME:** Der dem Wasserwäscher folgende RME-Wäscher übernimmt an der ArtFuel-Anlage die Entteerung. Nicht im Wasserwäscher entfernte Teere sollen hier im

RME gelöst werden. Die Teerabscheidung erfolgt in der Simulation vollständig. Das Reingas (Strom 15) ist teerfrei. Im Nebeneffekt wird das Synthesegas weiter getrocknet und das Restwasser wird vollständig dem Gasstrom entnommen. Geringe Mengen an Gasbestandteilen werden vom RME aufgenommen. Wie beim Wasser handelt es sich jedoch um Spuren. Beim Kohlendioxid sind dies 0,8 %.

Sensitivitätsanalyse – Teer

CHEMCAD bietet die Möglichkeit für Sensitivitätsanalysen. Mit dieser können ein bis zwei Parameter in einem vorgegebenen Bereich in festzusetzenden Intervallen variiert werden. Das Simulationsprogramm berechnet für jeden Schritt die Aufgabe und gibt die Ergebnisse gesammelt heraus. In einer ersten Analyse wurde die Teerbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur betrachtet.

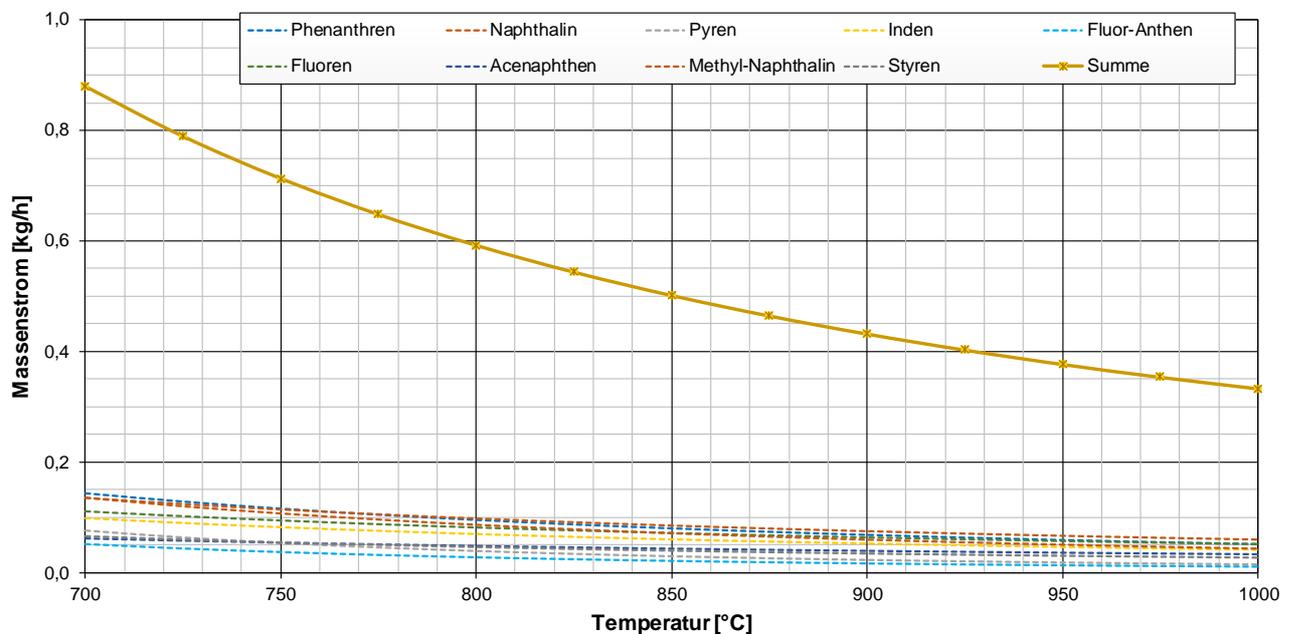


Abbildung 3.37: Teerbildung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Den Vergleich mit Messwerten aus den Vergasungsversuchen zeigt **Abbildung 3.38**. Dargestellt sind die Messwerte aus den Versuchspunkten mit Luftvergasung bei verschiedenen Temperaturen (braune Kreuze) sowie die Summe der Teere laut Simulation (gelb-grüne Linie) jeweils als ausgangsseitiger Massenstromanteil. Am ehesten stimmen die realen und berechneten Werte noch bei höherer Temperatur um 850°C überein. Die Simulation ermittelt einen Wert von 0,2 %. Im realen Synthesegas wurden 0,23 (Vergasungstemperatur 856°C) bis 0,71 (849°C) gemessen.

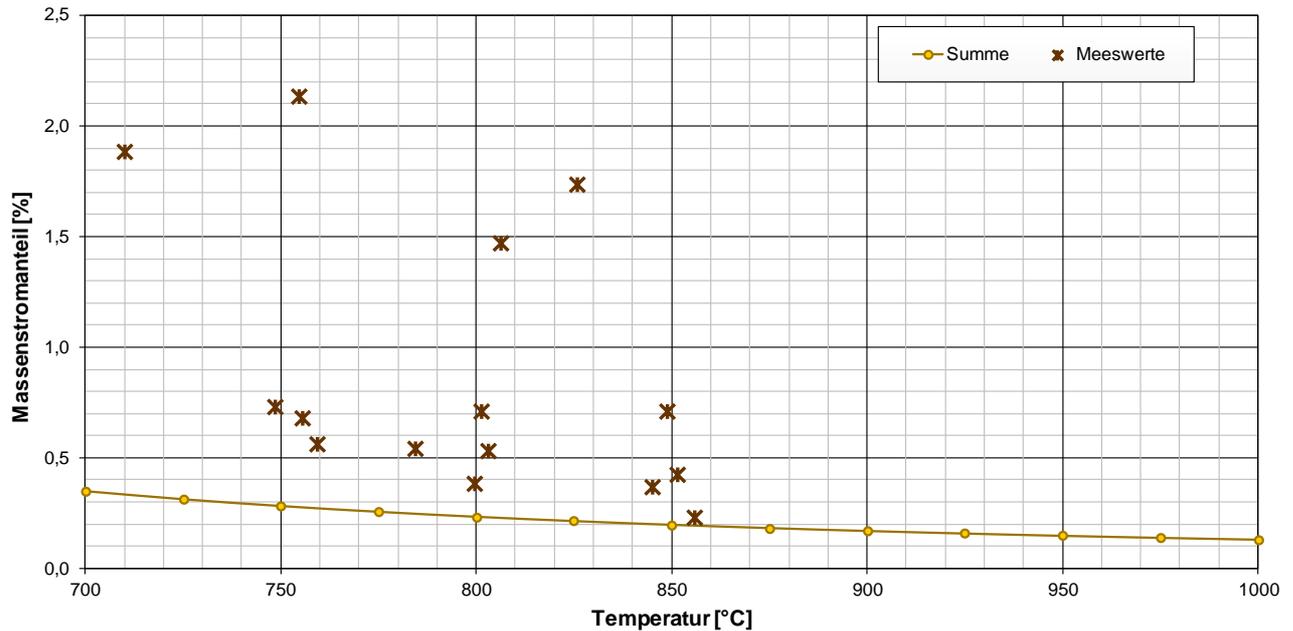


Abbildung 3.38: Vergleich der Simulations- und Analyseergebnisse Teer

Die weit von der Simulation entfernten Messwerte über 1 Ma.-% entstammen den ersten Versuchen, die mit der ersten Lieferung an Bagassepellets bzw. mit Bagassestroh (826°C, Versuchspunkt 1636-05) durchgeführt wurden. Diese Bagasse zeigte bei der Analyse leicht andere Eigenschaften als die später gelieferte. So war der Aschegehalt der ersten Bagasse mehr als doppelt so hoch wie bei der zweiten Lieferung (10,1 gegenüber 4,79 %, siehe **Tabelle 3.16** und Brennstoffanalysen in **Tabelle 3.5**). Die tendenziell bessere Übereinstimmung bei einer Reaktionstemperatur von etwa 850°C lässt sich damit erklären, dass die in der Simulation dem Vergasungsprozess zugeführte Menge an Luft bei den unterschiedlichen Temperaturen als gleichbleibend angenommen wurde. Das Brennstoff-Luft-Verhältnis wurde der zugrunde gelegten Simulation einem Versuchspunkt bei hoher Vergasungstemperatur angepasst (Versuchspunkt 1714-04b, 852°C). In der Realität wird die Temperatur jedoch überwiegend über das Brennstoff-Sauerstoff-Verhältnis geregelt. Einen gleichbleibenden Brennstoff-Massenstrom wie in der Simulation vorausgesetzt, führt eine Absenkung der Sauerstoffzufuhr zu sinkenden Temperaturen. Berücksichtigte man diesen Effekt, würde die Teer-Summen-Kurve im unteren Temperaturbereich stärker gekrümmt und steiler verlaufen und damit näher an den Messpunkten liegen. Der Teer-Massenstrom würde bei sinkender Gasproduktion gleichbleiben und damit der Anteil am Ausgangsmassenstrom zunehmen.

Sensitivitätsanalyse – Gaszusammensetzung

Ähnlich der Betrachtung der Entwicklung der Teergehalte im Synthesegas wurde eine Sensitivitätsanalyse für die Gaszusammensetzung bei Änderung der Vergasungstemperatur durchgeführt. Dabei wurden 50 K-Schritte in einem Bereich zwischen 600 und 1000°C vorgegeben. Die Zusammensetzung des Vergaserausganges in Abhängigkeit der Reaktortemperaturen zeigt die nachfolgende **Abbildung 3.39**. Dargestellt sind die Simulationsergebnisse für verschiedene Temperaturen der Sensitivitätsanalyse (Linien) und die Messwerte während der Vergasungsversuche bei verschiedenen Temperaturen (einzelne Punkte und Kreuze).

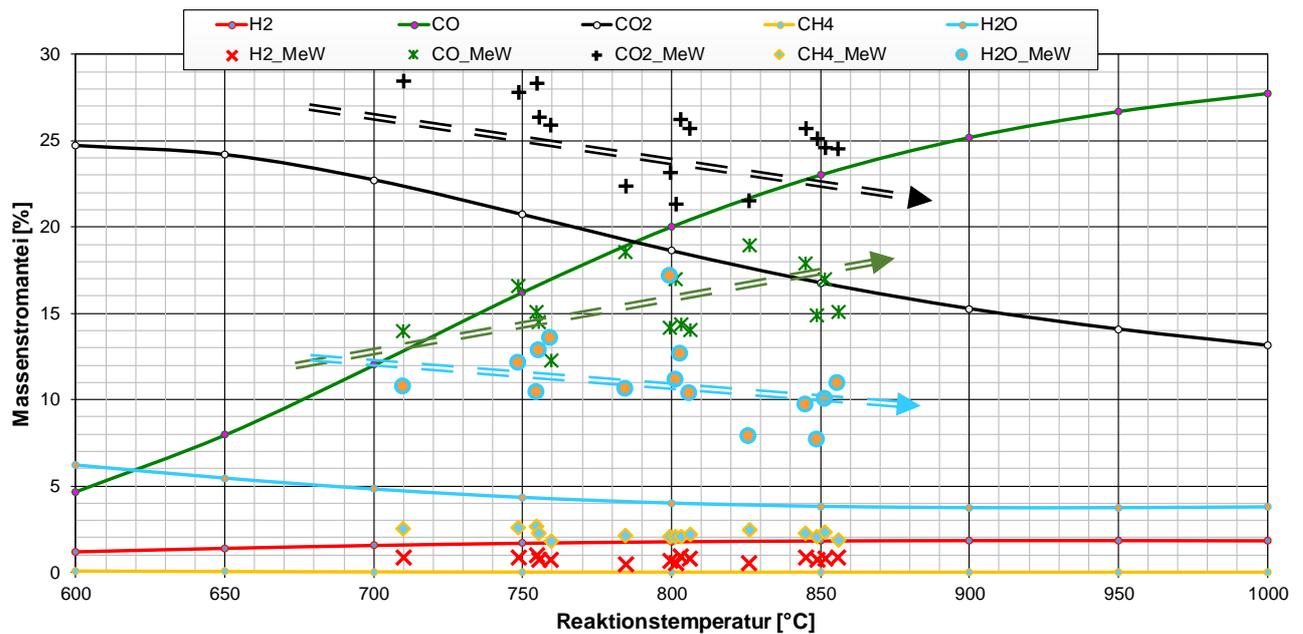


Abbildung 3.39: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur (MeW: Messwert aus Technikumsversuchen)

Gerade die Kohlendioxid- (CO₂, schwarz) und Kohlenmonoxid-Werte (CO, grün) der Simulation passen recht gut mit den Messwerten zusammen und zeigen auch annähernd die jeweilige Tendenz, welche als Doppelpfeil dargestellt sind. Für Kohlendioxid liegt die Differenz bei etwa fünf Prozentpunkten, wobei die Simulation niedrigere Werte ausgibt. Die Kohlenmonoxid-Gehalte (grün) werden als knapp zu hoch angenommen. Der Unterschied liegt bei etwa 3 bis 8 Prozentpunkten.

Der Wassergehalt (hellblau) liegt in der Realität mit etwa 12 % mehr als doppelt so hoch wie in der Simulation, die lediglich 4 bis 6 % ermittelt.

Verschwindend gering ist der mittels Simulation errechnete Methan-Anteil von maximal 0,08 % (CH₄, gelb). In der Realität wurden Werte um 2 % ermittelt. Die Simulation zerlegt dieses Molekül zugunsten des thermodynamischen Gleichgewichts weiter zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff oder es wird erst gar nicht aus dem Grundgerüst gebildet.

Bei Wasserstoff (H₂, rot) stehen gemessenen ca. 0,7 simulierten 1,7 % gegenüber.

3.2.7 WP 3.2.2, Analyse der hergestellten Aschen auf Haupt- und Spurenelemente

Im Rahmen des Projektes wurden weit mehr als 100 Aschen untersucht. Drei Aschen entstammten brasilianischen Zuckerfabriken. Aus Versuchen am KIT kamen 28, aus Verbrennungsversuchen beim Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg 29 und aus den CUTEC-Vergasungsversuchen 54 Aschen. Die 54 CUTEC-Aschen beinhalten zwei Vergleichsaschen aus Vergasungsversuchen mit Faulschlamm in einem anderen Projekt. Zwei Aschen aus den FHU-Verbrennungsaschen wurden in sieben Größenklassen aufgeteilt extra analysiert. Die Elementaranalyse umfasst Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S). In der Spurenanalyse wurden mittels ICP-OES die Elemente Aluminium (Al), Calcium (Ca), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Phosphor (P), Schwefel (S), Titan (Ti) und Zink (Zn) ermittelt. Die folgenden vier Tabellen (**Tabelle 3.18** bis **Tabelle 3.21**) zeigen die Analyseergebnisse für sämtliche Aschen. Besonders hervorgehoben sind Kalium (K, blau) und Phosphor (P, rot), da sie von besonderem Interesse sind. Die fett gedruckten Asche-Kurz-Nummern zeigen an, dass es sich um solche aus der Mitverbrennung oder Mitvergasung von nährstoffreichen Zuschlagstoffen handelt. Der Zuschlagstoff ist in der Spalte „Anreicherung“ ausgeführt. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: CM = Chicken manure, Hühnertrockenkot (grün hinterlegt); SS = Sewage sludge (hellrot hinterlegt), Klärschlamm; Gär = Gärreste; GG = Gülle-Gärreste; GP = Gärrest-Pellets; FC = Filter cake, Filterkuchen; DI = Digestate, Gärreste; SM = Sugar cane straw from mill, Zuckerrohr-Stroh aus der Mühle; SF = Sugar cane straw from field, Zuckerrohr-Stroh vom Feld (gelb hinterlegt); SO = Soja (hellblau hinterlegt).

Elementar- und Spurenanalyse der Original- und KIT-Aschen

In der folgenden **Tabelle 3.18** sind die Analysenwerte der brasilianischen Original-Aschen und der Aschen aus den Verbrennungsversuchen am KIT aufgeführt.

Tabelle 3.18: Analysenübersicht brasilianischer und vom KIT hergestellter Aschen

Asche-Kurz-Nr.	Herkunft	ASHES-Bezeichnung	Anreicher-ung	Kohlenstoff		Elementaranalyse				Spurenanalyse											
				TIC	TOC	C	H	N	S	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	Zn
				[%]						[mg/g]											
1	Brasilien	Original-Aschen IBG 1	-	0,26	8,14	9,98	< 2	< 0,8	< 0,5	84,3	22,3	0,053	38,3	5,98	15,0		0,14	4,40	0,93	2,94	0,12
2		Original-Aschen IBG 2	-	0,13	38,4	38,7	1,17	< 0,8	< 0,5	38,8	14,1	0,055	43,1	7,46	4,52		0,21	3,52	1,18	4,38	0,090
3		Original-Bagasse-Asche 20160921	-	0,12	26,0	24,5	1,43	< 0,79	< 0,23	19,3	6,59	0,086	24,9	10,1	3,51	0,53	0,23	1,39	0,20	4,24	0,013
4	KIT	BA_151011_KIT_Co_160118AS	-			8,89	0,58	< 0,26	< 0,29	22,0	13,0		24,0	6,70	4,50	0,54	0,48	1,40	1,40	1,30	0,16
5		FC_151011_KIT_Co_161018_AS	-			< 0,38	< 0,42	< 0,25	< 0,28	63,0	35,0		43,0	10,0	6,20	1,30	0,32	9,80	2,10	3,10	0,19
6		SF_151011_KIT_Co_161013_AS	-			0,84	0,63	< 0,28	< 0,32	43,0	13,0		23,0	13,0	6,00	0,62	0,28	1,50	1,90	1,30	0,070
7		M1_150830_KIT_Co_160408_AS	-			0,77	0,67	< 0,37	0,33	58,9	34,2		37,9	6,68	5,87	1,16	0,28	8,02	2,06	2,05	0,30
8		M2_150830_KIT_CO_160413_AS	-			1,63	< 0,34	< 0,37	< 0,23	49,6	26,2		30,7	8,83	5,41	1,02	0,28	5,74	1,49	1,95	0,10
9		M3_150830_KIT_CO_160414_AS	-			2,23	< 0,63	< 0,43	< 0,42	52,8	21,4		33,0	11,4	5,81	0,79	0,28	4,58	1,43	1,76	0,11
10		M4_150830_KIT_CO_160425_AS	-			2,38	0,48	< 0,43	< 0,43	57,8	24,7		36,1	11,4	6,88	1,00	0,28	6,41	1,68	1,76	0,13
11		M5_150830_KIT_CO_160426_AS	-			2,87	0,35	< 0,22	< 0,22	29,9	9,27		20,2	11,9	5,07	0,45	0,43	1,55	1,31	1,56	0,12
12		M6_150830_KIT_CO_160427_AS	-			2,20	0,30	< 0,21	0,19	49,8	19,1		30,4	11,7	6,68	0,81	0,27	4,37	1,66	1,31	0,093
13		M7_150830_KIT_CO_160428_AS	-			1,72	0,30	< 0,22	< 0,22	33,3	11,7		20,5	11,0	5,06	0,39	0,28	1,34	1,39	1,28	0,056
14		M1HTK_150830_KIT_Co_161007_AS	CM			1,14	0,16	< 0,12	0,32	48,4	62,6	0,077	25,3	19,1	9,82	1,07	1,18	18,5	3,24	0,62	0,25
15		M2HTK_150830_KIT_Co_161017_AS	CM			4,73	0,30	0,36	0,36	18,7	62,7	0,071	9,98	27,5	9,17	0,76	1,74	14,2	3,60	0,26	0,31
16		M1_150830_KIT_Co_161004_AS	-			1,64	0,27	< 0,21	0,24	54,2	25,8	0,044	26,1	7,59	5,42	0,86	0,41	7,36	2,87	0,54	0,10
17		M1KS_150830_KIT_Co_161005_AS	SS			2,25	0,35	0,32	0,35	52,6	28,4	0,092	26,8	8,15	6,59	1,22	0,52	15,3	3,19	0,64	0,21
18		M1Gär_150830_KIT_Co_161006_AS	Gär			0,99	< 0,23	< 0,15	0,33	57,0	35,8	0,065	28,7	6,51	9,12	0,98	0,53	18,5	3,00	0,70	0,23
19		M1GP_150830_KIT_Co_161010_AS	GP			0,55	< 0,47	< 0,32	0,27	42,6	33,5	0,061	22,8	18,7	10,5	0,93	2,52	13,4	2,60	0,64	0,16
20		M2_150830_KIT_Co_161011_AS	-			2,55	< 0,34	< 0,22	< 0,22	33,9	9,72	0,033	14,0	17,5	4,50	0,31	0,26	1,22	1,16	0,29	0,045
21		M2KS_150830_KIT_Co_161012_AS	SS			6,57	0,54	0,94	0,33	31,9	17,6	0,13	16,1	13,4	6,68	1,22	1,34	17,8	2,55	0,32	0,29
22		M2Gär_150830_KIT_Co_161013_AS	Gär			3,56	0,30	0,18	0,39	27,6	20,6	0,050	14,8	13,7	9,93	0,52	0,73	8,35	3,22	0,27	0,25
23		M2GP_150830_KIT_Co_161018_AS	GP			4,02	0,34	0,22	0,29	24,3	19,9	0,042	12,3	25,7	11,7	0,59	1,28	11,9	2,43	0,26	0,15
24		Große Liapor KIT	-			< 0,19	< 0,09	< 0,19		26,4	22,1	0,034	13,1	2,00	1,58	0,10	0,82	0,17	3,22	0,26	0,024
25		Kleine Liapor KIT	-			< 0,21	< 0,11	< 0,21		26,6	25,2	0,029	14,5	2,49	2,32	0,17	1,21	0,21	3,39	0,33	0,072
26		SP_150830_KIT_CO_170123_AS (V12)	-			2,23	0,23	< 0,27		15,7	19,5	0,021	13,8	31,0	7,00	0,26	0,27	2,35	2,73	0,60	0,051
27		BP_150830_KIT_CO_170124_AS (V13)	-			0,92	< 0,13	< 0,24	< 0,24	8,40	6,68	0,038	9,56	6,93	2,75	0,19	0,38	0,96	0,38	0,47	0,020
28		BPKS_160419_KIT_CO_170125_AS_25_KS_20%	SS			1,85	0,12	< 0,17		40,1	27,1	0,19	24,7	14,2	10,7	2,05	1,56	33,6	0,92	1,67	0,18
29		BPHTK_160419_KIT_CO_170130_AS (V26)	CM			4,90	0,29	< 0,14		16,6	76,9	0,097	16,1	34,7	11,9	1,00	2,18	19,4	3,97	0,87	0,23
30		BPGG_160419_KIT_CO_170220_AS (V27)	GG			< 0,14	0,032	< 0,14	0,21	13,6	23,4	0,042	14,5	2,62	11,2	0,34	0,71	7,90	1,34	0,88	0,11
31		BPGP_160419_KIT_CO_170221_AS (V28)	GP			< 0,17	0,038	< 0,17	< 0,17	11,7	33,5	0,055	13,2	17,3	17,8	0,75	1,92	16,3	1,22	1,22	0,042
Min		Minimum		0	0	0,55	0,032	0,18	0,19	8,40	6,68	0,021	9,56	2,00	1,58	0,10	0,26	0,17	0,38	0,26	0,020
Max		Maximum		0	0	8,89	0,67	0,94	0,39	63,0	76,9	0,19	43,0	34,7	17,8	2,05	2,52	33,6	3,97	3,10	0,31
MW		Mittelwert				2,67	0,33	0,40	0,30	36,1	27,1	0,065	22,0	13,3	7,36	0,76	0,81	9,00	2,19	1,01	0,15
		Median				2,23	0,30	0,32	0,32	33,6	24,1	0,053	21,7	11,5	6,63	0,78	0,50	7,63	2,08	0,79	0,12

Gerade die brasilianischen Original-Verbrennungsaschen weisen einen sehr hohen Kohlenstoff-Gehalt auf, was auf eine unvollständige Verbrennung schließen lässt. Die Verbrennungsversuche bei den Projektpartnern KIT und Fraunhofer UMSICHT (FHU) an Labor- und Technikumsanlagen förderten merklich niedrigere Kohlenstoff-Gehalte zu Tage. Die Rest-Kohlenstoff-Gehalte lagen annähernd durchgängig bei unter 10 %. Lediglich das Grobgut aus Asche 45 wies einen beachtlichen hohen Kohlenstoffgehalt von 47,4 % auf. Die Phosphor-Gehalte liegen mit 1,4 bis 4,4 mg/g auf einem Niveau, wie es auch für die nichtangereicherten Aschen bei den Verbrennungsversuchen von Bagassepellets bei den Projektpartnern typisch war.

Spuren- und Elementaranalysen der FHU-Aschen

Tabelle 3.19 stellt die Messwerte der Analysen der am Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg bei Verbrennungsversuchen erzeugten Aschen dar.

Tabelle 3.19: Analysenübersicht der FHU-Aschen

Asche-Kurz-Nr.	Herkunft	ASHES-Bezeichnung	Anreicherung	Kohlenstoff		Elementaranalyse				Spurenanalyse											
				TIC	TOC	C	H	N	S	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	Zn
				[%]						[mg/g]											
32	FHU/SuRO	SM_150830_FHU_CO_1_60413_AS	-			1,39	0,24	< 0,19	< 0,19	18,6	8,29	0,033	9,47	8,29	3,46	0,49	0,17	1,06	0,36	27,3	0,067
33		BA_150830_FHU_CO_1_60412_AS	-			3,49	0,23	< 0,21	< 0,21	9,03	9,72	0,054	10,6	10,1	3,47	0,76	0,29	1,83	0,92	21,6	0,58
34		BA_160419_FHU_CO_1_60517_AS	-			4,89	0,27	< 0,22	< 0,22	5,5	5,65	0,017	11,9	4,75	2,17	0,69	0,14	0,90	0,16	39,7	0,025
35		BA_160419_FHU_CO_1_60630_AS	-			< 0,32	0,28	< 0,21	< 0,21	3,24	2,18	0,019	10,3	1,69	1,16	0,17	0,11	0,58	0,058	13,5	0,008
36		BA_150830_FHU_Pe_06_16_CO_160706_AS	-			7,48	0,24	< 0,22	< 0,64	5,15	11,6	0,12	9,93	27,4	4,08	0,43	1,95	6,64	4,87	11,6	0,056
37		BA/FC_160419_FHU_Co_160614_AS	FC			4,84	0,25	< 0,18	< 0,18	23,0	17,2	0,047	34,4	4,41	2,73	0,78	0,27	3,08	0,26	4,32	0,028
38		BA/DL_160419_FHU_Co_160628_AS	DI			2,02	< 0,3	< 0,2	< 0,2	8,33	12,7	0,071	18,7	4,52	6,34	0,48	0,47	7,01	0,69	1,39	0,13
39		BA/FC_150830_FHU_Co_160419_AS	FC			2,62	0,23	< 0,2	< 0,2	23,4	9,80	0,042	25,6	5,33	2,60	0,59	0,22	2,30	0,62	1,79	0,32
40		BA/SM_150830_FHU_Co_160418_AS	SM			2,65	0,28	< 0,26	< 0,26	17,0	7,56	0,030	15,4	8,57	2,98	0,67	0,21	1,04	0,54	1,23	0,12
41		BA/CM_160419_FHU_Co_160519_AS	CM			10,7	0,43	0,31	0,26	11,4	91,2	0,11	14,4	31,5	10,1	1,05	2,39	20,5	3,10	0,87	0,33
42		BA/SS_160419_FHU_Co_160622_AS	SS			2,14	0,28	< 0,18	0,21	41,8	39,9	1,39	38,6	6,39	6,69	0,56	1,12	30,2	1,52	0,87	1,07
43		BA_160916_FHU_Co_16_1114_As	-	0,017	1,88	2,00	< 0,09	0,18	< 0,17	25,1	7,97	0,11	27,2	11,7	3,73	0,61	0,30	1,64	0,18	4,93	0,029
44a		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As	-	0,014	2,67	2,78	< 0,1	< 0,19	< 0,19	24,1	7,47	0,11	26,3	11,1	3,59	0,58	0,33	1,61	0,19	4,53	0,014
44b		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As<45µm	-	0,12	3,42	3,54	< 0,16	< 0,29	< 0,29	36,4	27,9	0,42	63,4	24,5	9,58	1,52	0,54	5,03	0,82	2,66	0,038
44c		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As>45µm	-	0,090	2,68	2,77	< 0,11	< 0,22	< 0,22	26,5	17,0	0,26	48,9	16,5	6,32	1,08	0,37	3,08	0,20	2,61	0,031
44d		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As>63µm	-	0,050	2,05	2,10	< 0,056	< 0,18	< 0,18	11,7	8,69	0,18	28,0	7,93	3,10	0,59	0,22	1,51	0,42	1,59	0,017
44e		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As>125µm	-	0,020	1,90	1,92	< 0,08	< 0,17	< 0,17	6,98	4,18	0,080	16,2	4,10	1,83	0,24	0,12	0,79	0,12	1,01	0,014
44f		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As_200d	-	0,030	4,71	4,74	< 0,061	< 0,15	< 0,15	8,97	4,75	0,12	21,2	4,18	2,23	0,34	0,54	0,95	0,095	1,63	0,040
44g		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As>250µm	-	0,013	3,57	3,58	< 0,09	< 0,19	< 0,19	3,88	3,09	0,12	12,3	2,51	1,31	0,17	0,098	0,56	0,094	0,68	0,007
44h		BA_160916_FHU_Co_16_1128_As>500µm	-	< 0,01	5,13	5,13	< 0,08	< 0,16	< 0,16	2,71	3,17	0,10	14,5	1,94	1,30	0,16	0,14	0,41	0,037	0,80	0,017
45a		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As	-	0,13	10,0	8,78	0,21	< 0,26	< 0,26	9,93	8,55	0,028	17,1	17,7	2,87	0,23	0,18	1,32	0,88	4,69	0,031
45b		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As<45µm	-	0,74	6,50	7,20	0,48	< 0,37	< 0,66	39,9	47,2	0,071	32,7	72,2	15,4	0,67	0,21	6,59	5,05	3,85	0,062
45c		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As>45µm	-	0,41	5,00	5,40	0,25	< 0,39	< 0,44	30,5	33,0	0,058	29,5	65,0	11,8	0,54	0,18	4,92	3,44	3,94	0,054
45d		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As>63µm	-	0,15	4,75	4,90	0,14	< 0,22	< 0,16	16,1	14,6	0,029	21,7	31,2	5,14	0,29	0,11	2,02	1,06	3,17	0,028
45e		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As>125µm	-	0,54	3,40	3,50	0,065	< 0,19	< 0,19	5,79	4,68	0,011	8,45	9,66	4,64	0,10	0,036	0,58	0,35	3,04	0,009
45f		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As_200d	-	0,17	2,53	2,70	0,25	< 0,184	< 0,17	7,96	7,50	0,023	9,19	8,81	3,27	0,20	0,37	1,40	0,27	1,54	0,043
45g		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As>250µm	-	0,070	9,83	9,90	0,19	< 0,23	< 0,23	4,41	4,39	0,022	5,02	7,75	1,73	0,10	0,43	0,81	0,39	0,65	0,023
45h		SF_160916_FHU_Co_16_1212_As>500µm	-	0,19	47,2	47,4	0,70	< 0,54	< 0,18	5,92	9,28	0,025	9,01	14,9	3,97	0,20	0,48	1,91	1,00	1,01	0,033
46		SF_160916_FHU_CO_1_70130_AS	-			0,94	0,062	< 0,14		9,85	13,8	0,032	10,3	20,9	5,05	0,19	0,17	2,10	1,37	1,27	0,010
Min			Minimum	0,013	1,88	0,94	0,062	0,18	0,21	2,71	2,18	0,011	5,02	1,69	1,16	0,10	0,036	0,41	0,037	0,65	0,007
Max			Maximum	0,74	47,2	47,4	0,70	0,31	0,26	41,8	91,2	1,39	63,4	72,2	15,4	1,52	2,39	30,2	5,05	39,7	1,07
MW			Mittelwert	0,17	6,90	5,77	0,27	0,24	0,23	15,3	15,3	0,13	20,7	15,4	4,57	0,50	0,42	3,87	1,00	5,79	0,11
			Median	0,11	3,57	3,52	0,25	0,24	0,23	9,93	8,69	0,058	16,2	8,81	3,47	0,49	0,22	1,64	0,42	2,61	0,031

Durch die Beimischung von Klärschlamm (SS) konnten bei den Aschen der Fraunhofer-Verbrennungsversuche der Phosphorgehalt in den Aschen auf bis zu 30 mg/g erhöht werden (Asche 42,

Tabelle 3.19). Durch die Zugabe von Hühnertrockenkot (CM) in den Verbrennungsprozess konnten noch 20,5 mg/g Phosphor in den Aschen erreicht werden (Asche 41). Ohne Zuschlagstoff wurden bei der Verbrennung von Bagasse eher niedrige einstellige Phosphorgehalte zwischen 0,58 (Asche 35) und 6,64 mg/g (Asche 36) gemessen.

Die beiden Aschen 44 und 45 wurden klassiert. Eine Korngrößenverteilung der beiden Aschen liegt dem CUTEC Forschungszentrum nicht vor, so dass die ermittelten Werte der einzelnen Größenklasse nur eine begrenzte Aussagekraft haben. Die Messwerte über die einzelnen Größenklassen sind in **Abbildung 3.40** grafisch dargestellt.

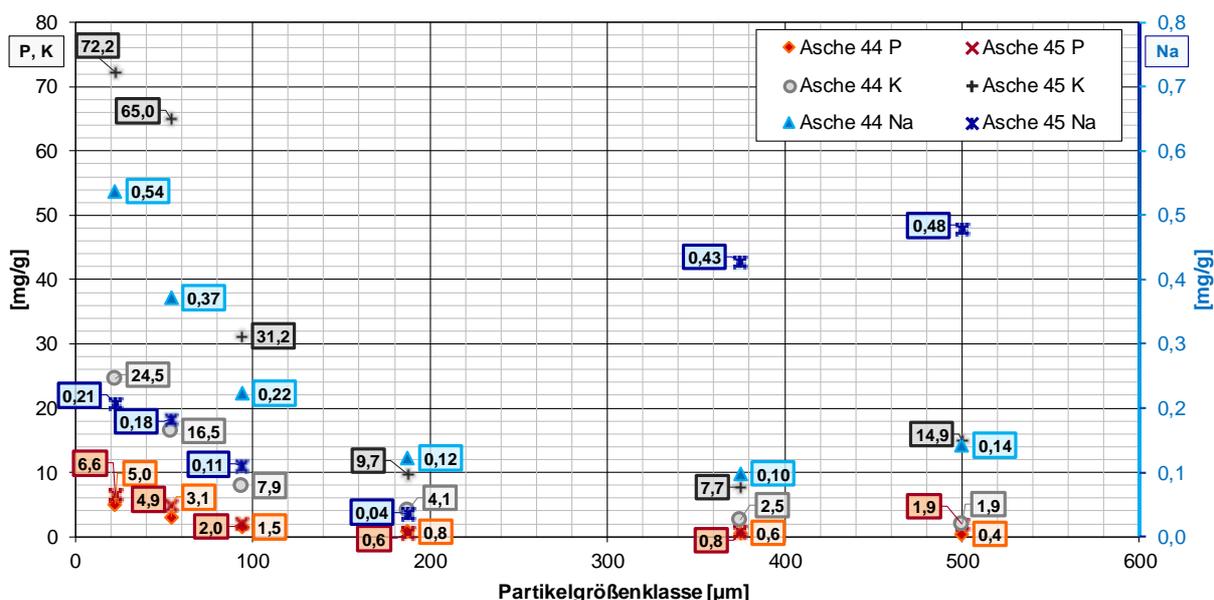


Abbildung 3.40: Phosphor-, Kalium- und Natrium-Werte in Abhängigkeit der Partikelgrößen

Gerade im unteren Partikelgrößenbereich nehmen die Nährstoffgehalte zu je feiner die Partikel sind. Im Bereich zwischen 125 und 250 µm (dargestellt bei 188 µm) wurden 0,8 und 0,6 mg/g Phosphor bestimmt (Aschen 44e und 45e, siehe **Tabelle 3.19**), im Bereich 63 bis 125 µm (dargestellt bei 94 µm) 1,5 und 2,0 mg/g (Aschen 44d und 45d), im Bereich 45 bis 63 µm (54 µm, Aschen 44c und 45c) sind es 3,1 und 4,9 mg/g. Die Partikel feiner als 45 µm sind bei 23 µm dargestellt und weisen einen Phosphorgehalt von 5 und 6,6 mg/g auf (Aschen 44b und 45b). Ähnliche Verläufe sind zumindest unterhalb von 200 µm bei Kalium (K) und Natrium (Na) erkennbar. Für die gröberen Partikel wurden mit zunehmender Partikelgröße wieder steigende Natrium-Werte und in Asche 45 auch höhere Phosphor- und Kalium-Gehalte ermittelt. Die Mittelwerte in Asche liegen für Phosphor bei 1,61, für Kalium bei 11,1 und für Natrium bei 0,33 mg/g (Asche 44a). In Asche 45 wurden im Mittel 1,32 mg/g Phosphor, 17,7 mg/g Kalium und 0,18 mg/g Natrium gemessen. Somit weisen die Feinanteile unterhalb von 63 µm tendenziell höhere Werte auf als im Mittel.

Optisch fällt die unterschiedliche Färbung der Größenklassen auf. Wie in **Abbildung 3.41** gezeigt wird, ist die grobe Asche deutlich dunkler als die feinere. Dies liegt vor allem an den Kohlenstoff-Gehalten.



Abbildung 3.41: Asche 45, optischer Vergleich der verschiedenen Größenklassen

Im Größenklassenbereich zwischen 45 und 63 μm (Asche 45b) liegt der Kohlenstoffgehalt bei 7,2 %, im Grobgut ab 500 μm (Asche 45h) bei 47,4 %. Damit geht die deutlich dunklere Färbung der Grobgut-Teilchen einher.

Elementar- und Spurenanalyse der CUTEC-Vergasungsaschen

Die beiden folgenden Tabellen zeigen die Untersuchungsergebnisse bezüglich der Spuren- und Elementaranalysen der bei den Vergasungsversuchen an der Technikumsanlage hergestellten Aschen. An der verwendeten Anlage fallen zwei Aschen an. Die nährstoffreichere Filterasche (Flugstaub) ist in **Tabelle 3.20** aufgeführt, die Ergebnisse der nährstoffärmeren Bettasche folgen in **Tabelle 3.21**.

Tabelle 3.20: Analysenübersicht der CUTEC-Filteraschen

Asche-Kurz-Nr.	Herkunft	ASHES-Bezeichnung	Anreicher-ung	Kohlen-stoff		Elementaranalyse				Spurenanalyse												
				TIC	TOC	C	H	N	S	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	Zn	
				[%]						[mg/g]												
47,0	CUTEC, Filteraschen	BA_160419_CUT_GA162_1-01_ASF	-	0,066	66,9					19,5	10,4	0,050	22,7	6,77	3,48	0,29	0,43	5,70	0,83	2,51	0,62	
48,0		BA_160419_CUT_GA162_1-02_ASF	-	< 0,04	67,1					19,1	7,16	0,038	22,3	8,03	3,58	0,33	0,35	2,23	1,16	3,77	0,15	
49,0		BA_160419_CUT_GA162_1-03_ASF	-	< 0,04	66,3					22,4	7,12	0,039	24,4	8,49	3,71	0,38	0,32	2,34	0,40	3,22	0,16	
50,0		BA_160419_CUT_GA162_1-04_ASF	-	< 0,03	60,6					29,6	8,38	0,048	38,2	10,4	4,85	0,59	0,38	2,30	0,43	12,4	0,14	
51,0		BA_160419_CUT_GA162_1-05_ASF	-	0,037	49,0					37,0	10,7	0,059	43,5	11,9	6,09	0,81	0,62	2,83	0,35	24,0	0,16	
52,0		BA_160419_CUT_GA163_6-01_ASF	-	0,040	53,7	53,7	0,77	< 0,47	< 0,47	29,8	9,95	0,055	33,2	10,4	5,74	0,52	0,40	4,09	0,42	16,9	0,36	
53,0		BA_160419HTK_CUT_GA1636-04_ASF	CM	0,55	39,3	40,5	< 1,14	< 0,76	< 0,76	27,2	51,5	0,12	24,6	24,1	11,4	1,07	1,86	16,6	0,69	13,8	0,45	
54,0		BA_160222HTK_CUT_GA1636-05_ASF	CM	0,96	34,5	34,5	< 1,46	< 0,97	< 0,97	23,9	69,2	0,16	31,7	27,7	15,2	1,37	2,43	24,7	0,90	9,84	0,76	
55,0		BA_160916_CUT_GA171_0-01_ASF	-	0,054	41,7	43,7	0,64	< 0,4	< 0,4	35,4	13,0	0,041	43,6	16,5	6,60	0,62	0,58	3,54	0,26	4,95	0,19	
56,0		BA_160916_CUT_GA171_0-02_ASF	-	0,024	66,7	70,4	1,10	0,61	< 0,3	21,3	6,28	0,032	23,7	11,1	2,96	0,34	0,34	1,66	0,12	2,96	0,078	
57,0		BA_160916CM_CUT_GA1710-03_ASF	CM	0,32	48,6	50,9	0,79	0,49	< 0,45	28,5	51,4	0,11	30,1	34,1	11,7	0,99	2,96	16,2	0,51	3,29	0,35	
58,0		BA_160916CM_CUT_GA1710-04_ASF	CM	0,47	39,7	42,7	0,58	0,40	< 0,35	32,7	67,9	0,096	37,8	37,3	12,4	1,09	2,90	15,6	0,90	4,77	0,37	
59,0		BA_160916CM_CUT_GA1710-05_ASF	CM	0,71	40,5	43,0	0,50	< 0,69	< 0,69	26,1	56,9	0,096	33,4	30,3	9,87	0,99	2,35	14,1	0,60	4,23	0,34	
60,0		BA_160916CM_CUT_GA1710-06_ASF	CM	0,26	55,0	58,7	0,77	0,65	< 0,39	19,2	29,9	0,060	20,8	27,7	7,31	0,68	2,14	9,99	0,77	3,20	0,26	
61,0		BA_160222HTK_CUT_GA1710-07_ASF	CM	1,10	37,0	39,6	0,60	2,66	< 0,63	19,5	82,7	0,16	32,4	39,5	16,8	1,41	3,74	28,1	1,14	4,16	0,54	
62,0		BA_160916/SO_161102_CUT_GA_1714-01_ASF	SO	0,17	53,4	53,6	0,81	< 0,72	< 0,8	28,8	18,3	0,034	31,0	21,0	7,08	0,60	0,40	2,54	0,27	1,99	0,13	
63,0		BA/SF_160916_CUT_GA1714-02_ASF	SF	0,050	66,9	67,0	0,83	0,53	< 0,41	21,8	7,50	0,035	24,2	11,7	4,66	0,41	0,19	1,83	0,27	1,65	0,082	
64,0		BA/SF_160916_CUT_GA1714-03_ASF	SF	0,060	45,2	45,3	0,54	< 0,37	< 0,37	36,3	11,8	0,049	40,4	18,6	6,90	0,66	0,28	2,50	0,16	1,95	0,13	
65,0		BA/SF_160916_CUT_GA1714-04a_ASF	SF	0,11	48,9	49,0	0,54	0,35	< 0,3	35,0	14,7	0,055	41,6	20,3	7,47	0,77	0,33	2,84	0,28	2,60	0,13	
66,0		BA/SF_160916_CUT_GA1714-04b_ASF	SF	0,049	62,6	62,6	0,56	0,55	< 0,31	26,8	8,92	0,037	33,3	16,6	5,23	0,49	0,23	2,08	0,20	2,02	0,11	
67,0		BA/SF_160916_CUT_GA1714-05_ASF	SF	0,070	62,5	62,6	0,67	0,49	< 0,36	28,1	9,08	0,036	28,1	16,7	4,32	0,43	0,28	2,15	0,10	2,10	0,085	
68,0		BA/SF_160916_CUT_GA1714-06_ASF	SF	0,070	69,4	69,5	0,92	0,44	< 0,43	20,5	7,33	0,044	18,8	15,8	3,17	0,30	0,23	1,64	0,093	1,58	0,069	
69,0		BA/SS_160916_CUT_GA1718-01_ASF	SS	0,058	46,0	46,1	0,66	0,51	0,29	41,0	39,1	0,31	46,3	11,6	8,88	1,06	1,06	33,8	2,32	1,30	1,25	
70,0		BA/SS_160916_CUT_GA1718-02_ASF	SS	0,051	50,9	51,0	0,55	0,53	0,36	38,0	37,6	0,28	42,6	10,1	9,16	1,01	1,56	32,1	3,48	1,05	1,10	
71,0		BA/SS_160916_CUT_GA1718-03_ASF	SS	0,051	42,5	42,5	0,41	0,45	0,38	45,9	46,4	0,36	49,7	10,5	11,0	1,15	1,43	38,7	3,39	1,24	1,39	
72,0		SF_160916/BA_160222_CUT_GA_1718-04_ASF	SF	0,12	31,3	31,4	0,47	0,45	0,41	52,8	61,1	0,53	41,4	20,7	13,8	1,48	1,68	48,8	4,29	1,18	1,73	
73,0		Vergleichswert Faulschlamm FA	-	0,089	3,56					54,8	149,5	0,80	132,7	6,21	15,4	1,32	2,58	99,0	7,48	9,56	12,8	
Min		Minimum			0,024	31,3	31,4	0,41	0,35	0,29	19,1	6,28	0,032	18,8	6,77	2,96	0,29	0,19	1,64	0,093	1,05	0,069
Max		Maximum			1,10	69,4	70,4	1,10	2,66	0,41	52,8	82,7	0,53	49,7	39,5	16,8	1,48	3,74	48,8	4,29	24,0	1,73
MW		Mittelwert			0,24	51,8	50,4	0,67	0,65	0,36	29,5	28,6	0,11	33,1	18,4	7,82	0,76	1,13	12,3	0,94	5,10	0,43
	Median			0,070	50,0	49,0	0,64	0,50	0,37	28,3	13,8	0,055	32,8	16,6	6,99	0,67	0,50	3,81	0,47	3,08	0,23	

Tabelle 3.21: Analysenübersicht der CUTEC-Bettaschen

Asche-Kurz-Nr.	Herkunft	ASHES-Bezeichnung	Anreicher-ung	Kohlen-stoff		Elementaranalyse				Spurenanalyse											
				TIC	TOC	C	H	N	S	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	Zn
				[%]						[mg/g]											
74,0	CUTEC, Bettaschen	BA_160419_CUT_GA162_1-01_ASB	-	< 0,04	7,60					2,69	1,59	0,012	4,52	1,09	0,37	0,047	0,086	0,84	0,073	0,71	0,070
75,0		BA_160419_CUT_GA162_1-02_ASB	-	< 0,04	27,7					7,57	2,25	0,013	13,9	2,98	0,93	0,16	0,16	0,68	0,10	3,25	0,056
76,0		BA_160419_CUT_GA162_1-03_ASB	-	< 0,04	4,00					2,36	1,28	0,011	3,65	1,18	0,39	0,049	0,12	0,39	0,080	0,73	0,037
77,0		BA_160419_CUT_GA162_1-04_ASB	-	0,23	4,94					1,97	1,40	0,010	3,16	1,42	0,59	0,084	0,12	0,32	0,043	1,30	0,033
78,0		BA_160419_CUT_GA162_1-05_ASB	-	< 0,04	1,00					5,06	1,83	0,013	10,2	2,56	0,87	0,14	0,12	0,53	0,034	2,13	0,034
79,0		BA_160419_CUT_GA163_6-01_ASB	-	0,020	1,07					2,56	1,61	0,012	5,36	1,09	0,49	0,060	0,20	0,89	0,080	2,33	0,062
80,0		BA_160419HTK_CUT_G_A1636-04_ASB	CM	0,12	0,83					3,88	7,92	0,021	9,20	3,78	1,18	0,15	0,31	1,67	0,069	4,91	0,079
81,0		BA_160222HTK_CUT_G_A1636-05_ASB	CM	0,10	0,23					5,96	24,7	0,022	13,5	8,94	2,66	0,34	0,86	3,31	0,99	8,34	0,16
82,0		BA_160916_CUT_GA_17_10-01_ASB	-	0,011	0,39					2,18	2,73	0,014	3,87	1,49	0,52	0,059	0,13	0,43	0,039	0,62	0,023
83,0		BA_160916_CUT_GA_17_10-02_ASB	-	0,017	2,44					4,12	3,41	0,014	7,84	2,37	0,83	0,12	0,17	0,48	0,044	1,70	0,031
84,0		BA_160916CM_CUT_GA_1710-03_ASB	CM	0,60	1,05					4,58	15,9	0,012	10,7	3,97	1,26	0,21	0,23	0,91	0,11	2,66	0,046
85,0		BA_160916CM_CUT_GA_1710-04_ASB	CM	0,14	0,38					5,89	18,4	0,019	13,7	6,97	1,77	0,30	0,39	1,83	0,11	3,01	0,068
86,0		BA_160916CM_CUT_GA_1710-05_ASB	CM	0,059	1,02					6,05	25,8	0,017	14,9	6,79	1,77	0,27	0,34	1,69	0,19	2,06	0,053
87,0		BA_160916CM_CUT_GA_1710-06_ASB	CM	0,86	3,00					7,09	32,5	0,022	13,7	8,11	2,49	0,34	0,46	3,46	0,42	3,21	0,081
88,0		BA_160222HTK_CUT_G_A1710-07_ASF	CM	0,080	0,42					4,50	23,6	0,021	11,3	8,32	2,74	0,34	0,43	2,60	0,47	2,34	0,10
89,0		BA_160916/SO_161102_CUT_GA_1714-01_ASB	SO	1,58	1,04					5,02	17,1	0,029	8,64	5,42	1,39	0,13	0,12	1,43	0,082	0,94	0,044
90,0		BA/SF_160916_CUT_GA_1714-02_ASB	SF	0,40	2,50					5,44	6,39	0,099	9,94	3,97	1,06	0,13	0,080	0,76	0,049	1,02	0,031
91,0		BA/SF_160916_CUT_GA_1714-03_ASB	SF	0,020	0,60					3,80	4,38	0,009	7,73	4,38	0,73	0,092	0,054	0,64	0,024	0,64	0,019
92,0		BA/SF_160916_CUT_GA_1714-04a_ASB	SF	0,020	1,03					4,55	5,14	0,008	8,10	4,15	0,89	0,13	0,071	0,63	0,033	0,83	0,020
93,0		BA/SF_160916_CUT_GA_1714-04b_ASB	SF	0,010	2,88					4,70	3,09	0,007	7,36	4,01	0,82	0,11	0,070	0,51	0,039	0,66	0,017
94,0		BA/SF_160916_CUT_GA_1714-05_ASB	SF	0,020	3,46					4,95	2,91	0,010	8,62	3,49	0,80	0,12	0,065	0,50	0,041	0,86	0,022
95,0		BA/SF_160916_CUT_GA_1714-06_ASB	SF	0,050	3,67					4,87	4,07	0,014	8,86	5,04	0,84	0,13	0,069	0,55	0,046	0,89	0,027
96,0		BA/SS_160916_CUT_GA_1718-01_ASB	SS	0,061	4,41	4,48	0,077	< 0,17	< 0,17	8,33	8,58	0,074	12,7	2,40	1,72	0,28	0,21	5,88	0,54	0,64	0,20
97,0		BA/SS_160916_CUT_GA_1718-02_ASB	SS	0,017	9,76	9,77	0,11	0,12	0,15	13,3	12,8	0,12	18,5	2,94	3,24	0,30	0,40	10,9	1,61	0,64	0,40
98,0		BA/SS_160916_CUT_GA_1718-03_ASB	SS	0,016	6,57	6,58	0,068	< 0,15	0,15	17,8	17,3	0,17	21,8	3,31	3,81	0,37	0,52	15,8	1,61	0,62	0,54
99,0		SF_160916/BA_160222_CUT_GA_1718-04_ASB	SF	0,014	1,34	1,36	0,033	< 0,15	0,094	13,6	16,1	0,12	21,0	4,48	3,71	0,42	0,52	14,8	1,16	0,57	0,57
100,0		Vergleichswert Faulschlamm BA	-	0,03	2,80					25,1	50,2	0,25	54,6	4,30	6,70	0,71	1,41	43,8	3,75	2,52	4,98
Min		Minimum		0,010	0,23	1,36	0,033	0,12	0,094	1,97	1,28	0,007	3,16	1,09	0,37	0,047	0,054	0,32	0,024	0,57	0,017
Max		Maximum		1,58	27,7	9,77	0,11	0,12	0,15	17,8	32,5	0,17	21,8	8,94	3,81	0,42	0,86	15,8	1,61	8,34	0,57
MW		Mittelwert		0,20	3,59	5,55	0,071	0,12	0,13	5,88	10,1	0,034	10,5	4,03	1,46	0,19	0,24	2,79	0,31	1,83	0,11
	Median		0,055	1,89	5,53	0,073	0,12	0,15	4,91	5,76	0,014	9,57	3,88	1,00	0,14	0,16	0,87	0,080	0,98	0,050	

Im Vergleich zu den CUTEC-Filteraschen sind die CUTEC-Bettaschen sehr nährstoffarm. Die Vergleichswerte aus der Klärschlamm-Vergasung außen vor gelassen (Aschen 73 und 100) liegen in der Bettasche die Phosphorgehalte zwischen 0,32 und 15,8 mg/g, der Mittelwert bei 2,79 und der Medianwert bei 0,87 mg/g. Bei den CUTEC-Filteraschen (Tabelle 3.20) wurden zwischen 1,64 und 48,8 mg/g nachgewiesen, wobei der Mittelwert 12,3 und der Medianwert 3,81 mg/g beträgt. Die Kalium-Gehalte differieren sowohl in der Bett- als auch der Filterasche der CUTEC-Vergasungsversuche nicht ganz so stark wie die Phosphor-Gehalte.

Mineralien-Gehalte: Phosphor, Kalium und Natrium

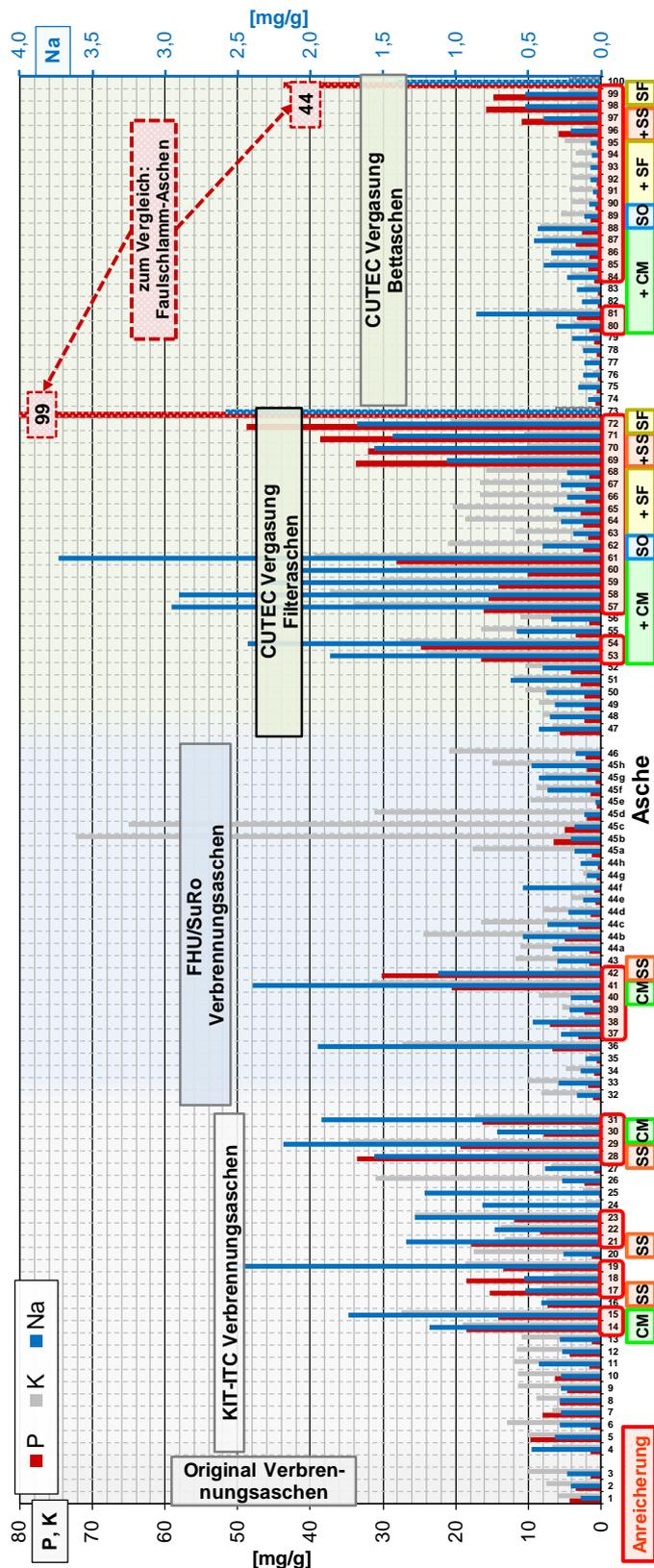


Abbildung 3.42 zeigt die Ergebnisse der Phosphor-, Kalium- und Natrium-Messung der im Rahmen des Projektes mehr als 100 untersuchten Aschen. Drei der analysierten Aschen waren Original-Verbrennungsaschen aus Brasilien. Die Aschen 4 bis 31 wurden beim Projektpartner KIT erzeugt. Die Aschen 32 bis 46 entstammen Versuchen beim Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg. Die Aschen 47 bis 100 wurden schließlich am CUTEC Forschungszentrum bei den Vergasungsversuchen erzeugt. Rot markiert sind diejenigen Aschen, die unter Nutzung von Zuschlagstoffen hergestellt wurden. Abhängig vom Zuschlagstoff sind deutliche Verbesserungen bei den Nährstoffgehalten im Vergleich zu den Aschen aus der reinen Bagasse-Verbrennung bzw. -Vergasung erkennbar. Zum Vergleich sind Werte zweier Aschen aus der Faulschlamm-Vergasung aus einem anderen Projekt aufgeführt. Deren Phosphorgehalte (bis 99 mg/g, Asche 73) können bei weitem nicht erreicht werden. Mit der Anreicherung durch Klärschlamm konnten Phosphorgehalte um 30 mg/g erzielt werden, teilweise auch darüber in den Vergasungs-Filteraschen vom CUTEC Forschungszentrum bis nahe 49 mg/g (Asche 72).

Abbildung 3.42: Analysenergebnisse der hergestellten Aschen

Die Natrium-Gehalte der Faulschlamm-Aschen werden mit den angereicherten Aschen jedoch erreicht (bis über 3 mg/g in Asche 61, Faulschlamm-Filterasche Nr. 73 maximal 2,6 mg/g).

Die höchsten Nährstoffgehalte werden durch Zugabe von Klärschlamm (SS) und Hühner trockenkot (CM) erzielt.

Die relative Nährstoffarmut der CUTEC-Bettaschen im direkten Vergleich zu den entsprechenden CUTEC-Filteraschen ist deutlich erkennbar. Insofern wurden die Bettaschen zur Weiterverwendung als Dünger oder Düngerausgangsstoff in diesem Projekt nicht verwendet. Einzig die Filteraschen wurden für die Pflanzversuche eingesetzt. Bettasche erwies sich jedoch als vorteilhaft als Zuschlagstoff bei der Herstellung eines biomasse-basierten Compound-Kunststoffes beim Projektpartner TECNARO.

Phosphorverfügbarkeiten ausgewählter CUTEC-Aschen

Die angereicherten Filteraschen aus den CUTEC-Vergasungsversuchen wurden weitergehend auf die Phosphorverfügbarkeit untersucht. Dabei werden alkalische Bedingungen mit Ammoniumcitrat und saure Milieus mit Zitronensäure nachgestellt. Die Wasserlöslichkeit des enthaltenen Phosphors gibt an, wie der Phosphor in neutralen Bedingungen an die Umgebung abgegeben wird. Die Ergebnisse zeigt **Abbildung 3.43**.

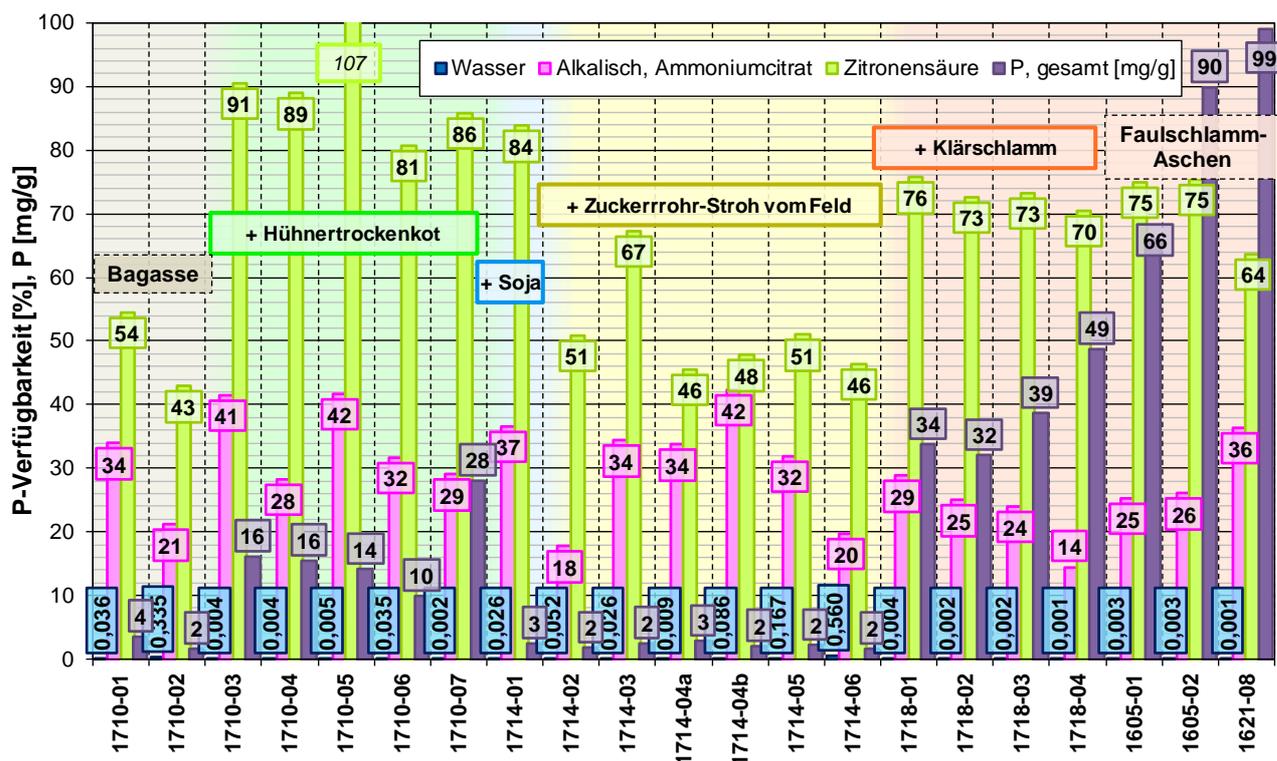


Abbildung 3.43: Phosphorverfügbarkeiten der angereicherten CUTEC-Filteraschen

Gerade die Wasserlöslichkeit (blaue Balken) ist verschwindend gering und liegt bei weit unter einem Prozent, vielfach auch bei unter 0,01 %. Jedoch ist dies nicht unbedingt eine Auffälligkeit

der Bagasse-Aschen. Auch die Filteraschen aus der Faulschlamm-Vergasung (Aschen 1605-01, -02 und -08) zeigen diese niedrigen Löslichkeiten. Symptomatisch sind die niedrigen Werte aber auch nicht allein dem Vergasungsprozess zuzuschreiben. Auch andere Studien verweisen auf den geringen Anteil an wasserlöslichem Phosphor in Klärschlamm-Verbrennungsaschen [LfU 2015]. Demnach konnten in diesen Aschen maximal 0,16 % des enthaltenen Phosphors durch Wasser gelöst werden. Werden die Klärschammaschen weiterverarbeitet, können die Werte auf über 1 % (Magnesium-Ammonium-Phosphat, MAP) bzw. 34 % (AshDec-Verfahren) und 41 % (RecoPhos-Verfahren) angehoben werden. Mit konventionellem Dünger wie Superphosphat werden 84 und mit Tripelsuperphosphat sogar 94 % bei der Wasserlöslichkeit erreicht. Die verschwindend geringe Phosphorlöslichkeit in Wasser ist der Studie zu Folge auf die Bildung von schwer wasserlöslichen Phosphormineralphasen bei der Klärschlammverbrennung zurückzuführen. Ähnlich wird es sich bei den am CUTEC Forschungszentrum erzeugten Filteraschen aus der Vergasung verhalten. Mit den am CUTEC Forschungszentrum vorhandenen Mitteln war ein Aufschluss über die vorliegenden Mineralphasen nicht möglich. RFA/RDA-Untersuchungen zeigten einen amorphen Anteil in den Aschen von über 98 %. Lediglich 2 % lagen demnach kristallin vor und stünden damit zur Analyse zur Verfügung. Die 98 % an amorphem Material überlagern jedoch die Signale.

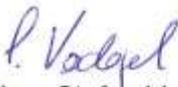
Die Phosphorverfügbarkeiten unter sauren Bedingungen (hellgrüne Balken) konnten durch die Zugabe von nährstoffreichen Additiven angehoben werden. Von 43 bis 54 % in den Aschen 1710-02 und 1710-01 stiegen sie durch die Zugabe von Hühnertrockenkot auf 80 bis über 90 % (Aschen 1710-03 bis 1710-07). Mit Soja wurden mit 84 % vergleichbare Werte ermittelt (Asche 1714-01). Die Werte bei der Zugabe von Klärschlamm liegen mit 70 bis 76 % durchweg niedriger (Aschen 1718-01 bis 1718-04) und liegen auf einem ähnlichen Niveau wie die Werte aus den Filteraschen der Faulschlamm-Vergasung (1605-01 bis 1605-08). Bei den Klärschlamm-Aschen sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Phosphorgehalte mit 32 bis 49 mg/g (lila Balken) merklich höher als bei den Aschen aus der Mitvergasung von Hühnertrockenkot-Pellets liegen (P-Gehalte 10 bis 28 mg/g). Nochmals niedrigere Phosphorverfügbarkeiten im sauren Milieu wurden bei den Aschen nachgewiesen, die mit der Co-Vergasung von Bagasse- mit Zuckerrohr-Stroh erzeugt wurden. Die Werte liegen um 50 % (grüne Balken, Aschen 1714-02 bis 1714-06) mit einem Ausreißer bei 67 % (Asche aus dem Versuchspunkt 1714-03). Zur Einordnung sollen die sauren Löslichkeiten von Phosphor aus Klärschlammaschen, aufbereiteten Aschen und konventionellen Düngern angegeben werden. Die LfU-Studie nennt für Klärschlamm-Verbrennungsaschen Werte zwischen 40 und 55 %. Für MAP aus Klärschlamm-Verbrennungsaschen werden Werte ab 80 % mitgeteilt, beim AshDec-Produkt bis über 70 %. Die herkömmlichen Dünger haben zitronensäurelösliche Phosphatanteile zwischen 91 (Superphosphat) und 100 % (Tripelsuperphosphat) [LfU 2015].

Relativ konstant bei 30 % und damit weitgehend unabhängig vom Zuschlagstoff sind die alkalischen Löslichkeiten (rosa Balken). Auch die Werte für die Faulschlamm-Aschen sind vergleichbar. Klärschlamm-Aschen verhalten sich der LfU-Studie deutlich heterogener. Für Aschen aus der Klärschlammverbrennung werden Werte zwischen 9,9 und 60 % genannt. Bei den Aschen

aus der Klärschlamm-Vergasung liegt der Wert der Studie zu Folge bei niedrigen 1,8 %. Aufbereitete Aschen können in Form von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) 21 bis 70 % erreichen. Kommerzielle Dünger als Super- und Tripelsuperphosphat weisen alkalische Phosphor-Löslichkeiten um 85 % auf [LfU 2015].

4 Unterschriften

Clausthal-Zellerfeld, den 11.07.2019


Dr.-Ing. Stefan Vodegel
Abt.leiter Thermische Prozesstechnik
Projektleiter


Dipl.-Ing. Felix Müller
Projektbearbeiter

5 Anhang

5.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1:	Muffelofen für die Veraschungsversuche	10
Abbildung 3.2:	Versuchsstand Röhrenofen.....	11
Abbildung 3.3:	Röhrenofen	12
Abbildung 3.4:	Erhitzungsmikroskop im CUTEC-Laboratorium	12
Abbildung 3.5:	Ascheprobe im Schmelzmikroskop unter CO/CO ₂ /H ₂ -Atmosphäre	13
Abbildung 3.6:	Stufen bei der Veraschung unter reduzierender Atmosphäre, Zuckerrohr- Bagasse (li.) und Zuckerrohr-Stroh (re.)	13
Abbildung 3.7:	Stufen bei der Veraschung unter reduzierender Atmosphäre, Filterkuchen aus der Zuckerherstellung	14
Abbildung 3.8:	Stufen bei der Veraschung unter reduzierender Atmosphäre, Vergleichsbiomassen Switchgras (li.) und Miscanthus (re.)	14
Abbildung 3.9:	Erweichungstemperaturen verschiedener Biomasseaschen unter reduzierender und oxidierender Atmosphäre	16
Abbildung 3.10	Halbkugeltemperaturen verschiedener Biomassen unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre.....	17
Abbildung 3.11:	Fließtemperaturen unterschiedlicher Biomassen bei oxidierenden und reduzierenden Bedingungen	18
Abbildung 3.12:	Foto und Schema des CUTEC-Vergasers (HGF: Heißgasfilter)	19
Abbildung 3.13:	Asche-, Phosphor- und Kaliumgehalt in den Brennstoffproben sowie Heizwert.....	27
Abbildung 3.14:	Elementaranalysen auf Wasser-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt.....	28
Abbildung 3.15:	Van-Krevelen-Diagramm mit CUTEC-Brennstoff-Analyseenergebnissen	29
Abbildung 3.16:	Bagasse-Pellets April 2016	31
Abbildung 3.17:	Zuckerrohr-Stroh-Bripells	31
Abbildung 3.18:	Sojastroh-Ballen	32
Abbildung 3.19:	Häckselung des Bagasse-Strohs.....	33
Abbildung 3.20:	Umbau des Eintragungssystem	34
Abbildung 3.21:	Temperaturverlauf, Massenströme Aschen und Vergasungsmedium	35
Abbildung 3.22:	Gaszusammensetzung während einer Versuchswoche.....	36
Abbildung 3.23:	Zugabe von pelletiertem Zusatzbrennstoff über Additivbunker	37

Abbildung 3.24: Screenshot aus Versuch 1714-02, Darstellung des Vergasungsreaktors.....	38
Abbildung 3.25: Screenshot aus Versuch 1714-02, Darstellung der Gasreinigung	38
Abbildung 3.26: Teergehalt in Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur	40
Abbildung 3.27: Wassergehalt in Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur	41
Abbildung 3.28: Massenbilanzen - Eingangsseitige Massenströme zu den einzelnen Versuchspunkten	42
Abbildung 3.29: Massenbilanzen - Ausgangsseitige Massenströme	43
Abbildung 3.30: Enthalpiestromanteile - Eingangsseitige Enthalpiebilanz	44
Abbildung 3.31: Enthalpieströme - Ausgangsseitige Enthalpiebilanz	45
Abbildung 3.32: Versand der Ascheproben.....	46
Abbildung 3.33: Versuchsaufbau zur Stickstoffrückgewinnung aus dem Waschwasser	48
Abbildung 3.34: Auskristallisation des Ammoniumsulfates	49
Abbildung 3.35: Stickstoff-, Phosphor- und Kalium-Werte der Mischaschen	50
Abbildung 3.36: Chemisch-physikalisches Modell in CHEMCAD	51
Abbildung 3.37: Teerbildung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur	57
Abbildung 3.38: Vergleich der Simulations- und Analysenergebnisse Teer	58
Abbildung 3.39: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur (MeW: Messwert aus Technikumsversuchen)	59
Abbildung 3.40: Phosphor-, Kalium- und Natrium-Werte in Abhängigkeit der Partikelgrößen.....	64
Abbildung 3.41: Asche 45, optischer Vergleich der verschiedenen Größenklassen	65
Abbildung 3.42: Analysenergebnisse der hergestellten Aschen	68
Abbildung 3.43: Phosphorverfügbarkeiten der angereicherten CUTEC-Filteraschen.....	69

5.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Ascheschmelzverhalten von Zuckerrohr-Bagasse.....	15
Tabelle 3.2:	Ascheschmelzverhalten zuckerrohrstämmiger Reststoffe und Hühnertrockenkot	15
Tabelle 3.3:	Ascheschmelzverhalten der Vergleichsbiomassen, Daten aus [IGF 2014]	16
Tabelle 3.4:	Brennstoffanalysen von Zuckerrohr-Stroh; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: berechnete Werte	21
Tabelle 3.5:	Brennstoffanalysen verschiedener Zuckerrohr-Bagassen; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: aus Messwerten berechnete Werte.....	23
Tabelle 3.6:	Brennstoffanalysen weiterer Zuckerrohr-Bagassen und von in Zuckerrohrverarbeitungsanlagen anfallenden Filterkuchen; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: berechnete Werte.....	25
Tabelle 3.7:	Brennstoffanalysen der Zuschlagstoffe; gelb hinterlegt: Messwerte, grün: berechnete Werte	26
Tabelle 3.8:	Überblick CUTEC-Vergasungsversuche - Teil I.....	30
Tabelle 3.9:	Überblick CUTEC-Vergasungsversuche - Teil II.....	30
Tabelle 3.10:	Kondensat-, HCl- und NH ₃ -Werte des Synthesegases; Teil I.....	39
Tabelle 3.11:	Kondensat-, HCl- und NH ₃ -Werte des Synthesegas; Teil II.....	39
Tabelle 3.12:	Ammonium-Gehalt des Waschwassers.....	42
Tabelle 3.13:	Ammoniak-Abscheideraten im Wasserwäscher.....	47
Tabelle 3.14:	Stickstoff-, Phosphor- und Kalium-Werte in den Mischaschen, Versuchspunkte 1621-01 bis 1710-07.....	49
Tabelle 3.15:	Stickstoff-, Phosphor- und Kalium-Werte in den Mischaschen, Versuchspunkte 1714-01 bis 1718-04.....	50
Tabelle 3.16:	Elementaranalysen verschiedener Biomassen mit C:H:O-Verhältnissen	53
Tabelle 3.17:	Massenströme der CHEMCAD-Simulation	55
Tabelle 3.18:	Analysenübersicht brasilianischer und vom KIT hergestellter Aschen.....	61
Tabelle 3.19:	Analysenübersicht der FHU-Aschen.....	63
Tabelle 3.20:	Analysenübersicht der CUTEC-Filteraschen.....	66
Tabelle 3.21:	Analysenübersicht der CUTEC-Bettaschen	67

5.3 Literaturverzeichnis

- [ABSART 2011] *Abschlussbericht ABSART*; Hrsg. CUTEC-Institut GmbH; Dezember 2011.
- [ABSART 2012] *Entwicklung einer Aufbereitungstechnologie für Synthesegas aus Biomasse und exemplarische Implementation in den ArtFuel-Prozess – ABSART*; Hrsg. CUTEC-Institut GmbH; Abschlussbericht zum Vorhaben mit dem Förderkennzeichen W3-80020679, gefördert durch die Investitions- und Förderbank Niedersachsen NBank; Januar 2012.
- [Aguirre et al. 2007] C. Aguirre, T. Chávez, P. García, J. C. Raya; in: *Interciencia*, 32, 503; 2007.
- [Belton et al. 2008] D. J. Belton, S. V. Patwardhan, V. V. Annenkov, E. N. Danilovtseva, C. C. Perry; in: *PNAS*, 105, 5963; 2008.
- [COBI 2019] *CO₂-neutrale Substitution von Koks durch Biomasserückstände in den Hochöfen der Eisen- und Stahlerzeugung (COBI)*; gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) über den Projektträger Jülich (PTJ) mit dem Förderkennzeichen 033R123A; Abschlussbericht; Juni 2019.
- [Cordeiro et al. 2009] G. C. Cordeiro, R. D. Toledo-Filho, E. de M. R. Fairbairn; in: *Quim. Nova*, 32, 82; 2009.
- [CTC 2005] *Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash*; S. J. Hassuani, M. R. L. V. Leal, I. C. Macedo; in: *Série Caminhos para Sustentabilidade*, PNUD-CTC; Piracicaba; 2005.
- [CUTEC 2009] *Eintrag von gehäckseltem Stroh in eine zirkulierende Wirbelschicht*; Abschlussbericht; gefördert vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV, Berlin) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR, Gülzow) mit dem Förderkennzeichen 220 118 08 (08NR118); Clausthal-Zellerfeld; Oktober 2009.
- [DBU 2017] *DBU-Grundsatzstudie: Technologiebewertung thermochemischer Konversionsverfahren von Klärschlamm als Alternative zur Verbrennung unter besonderer Berücksichtigung der Potenziale zur Nährstoffrückgewinnung*; Abschlussbericht; Vorhaben mit dem Aktenzeichen 32919/01; Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU); Clausthal-Zellerfeld; Juni 2017.
- [dos Santos et al. 2013] J. D. dos Santos et al.; in: *Journal of Environmental Management* 114, 8-12; 2013.
- [Faria et al. 2012] *Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks*; K. C. P. Faria, R. F. Gurgel, J. N. F. Holanda; in: *Journal of Environmental Management* 101, 7-12; 2012.
- [Gupta et al. 2002] V. K. Gupta, C. K. Jain, I. Ali, S. Chandra and S. Agarwal; in: *Water Research*, 36, 2483; 2002.
- [Gupta et al. 2009] V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, M. M. L. R. Carrott and Suhas; in: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783; 2009.
- [Huang et al. 2003] *Processed Low NO_x Fly Ash as a Filler in Plastic*; X. Huang, J. Y. Hwang, J. M. Gillis; in: *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, No.1, S. 11-31; 2003.

- [Hüttl et al. 2012] *First Recommendations by the Bioeconomy Council*; R. F. Hüttl et al.; Mai 2012.
- [IGF 2014] *Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Biomasseheizkraftwerken auf der Basis von Pyrolyse-, Vergasungs- und Verbrennungsverfahren durch Erhöhung der Brennstoffflexibilität und eine prozessorientierte Bewertung von Biomassen*; Abschlussbericht; Vorhaben 17223 BG der Forschungsvereinigung GVT – Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e. V. (Frankfurt a. M.) gefördert über die Allianz industrielle Forschung (AiF) im Rahmen des Förderprogramms Industrielle Gemeinschaftsforschung (IGF) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi); Clausthal-Zellerfeld; September 2014.
- [Korndörfer et al. 2002] G. H. Korndörfer, H. S. Pereira, M. S. Camargo; in: *Revista STAB*, 21, 6; 2002.
- [LfU 2015] *Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen*; Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg; Oktober 2015.
- [Mello Prado et al. 2013] *Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture*; R. de Mello Prado, G. Caione, C. N. Silva Campos; in: *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2013, Article ID 581984, 8 pages; 2013.
- [MME/EPE 2012] Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE. 2012. Plano Decenal de Expansão de Energia 2011:
http://www.epe.gov.br/PDEE/20130326_1.pdf
- [Modani et al. 2013] Prashant O Modani, M. R. Vyawahare; in: *Procedia Engineering*, 51; 2013.
- [Nanzer et al. 2009] *Development of a sewage sludge based fertilizer*; S. Nanzer et al.; More sustainability in Agriculture: New fertilizers and fertilization management; International Scientific Centre of Fertilizers; 2009.
- [Oliveira et al. 2009] M. O. Oliveira, I. de F. F. Tinôco, C. de S. Rodrigues, E. N. da Silva, C. de F. Souza; in: *Engenharia na Agricultura*, 17, 15; 2009.
- [Rhodia 2012] <http://www.rhodia.com/en/binaries/Tixosil%20range%20for%20feed%20mmarket.pdf>;
Zugriff 2012.
- [Rocktron 2013] RockTron Produkt-Information: https://www.pcimag.com/ext/resources/PCI/Home/Files/PDFs/Virtual_Supplier_Brochures/RockTron.pdf; Zugriff: November 2013.
- [Silifertil 2012] <http://www.silifertil.com.br/artigos/silicio02.pdf>; Zugriff 2012.
- [Srivastava et al. 2006] V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, I. M. Mishra; in: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 272, 89; 2006.
- [Taha 2006] G. M. Taha, in: *Monitoring & Remediation*, 26, 137; 2006.
- [Teixera et al. 2008] S. R. Teixeira, A. E. de Souza, G. T. de A. Santos, A. F. V. Peña, A. G. Miguel; in: *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 1883; 2008.
- [Teixera et al. 2010] S. R. Teixeira, A. F. V. Peña, A. G. Miguel; in: *Waste Management*, 30, 804; 2010.
- [Werner 1967] *Die RHENANIA-DÜNGER*; W. Werner; Monographie über Herstellung, Eigenschaften und Wirkung der Rhenania-Dünger. Verlag M. & H. Schaper; Hannover; 1967.
- [Zielinski et al. 1997] *Applied Geochemistry*; R. A. Zielinski, S. Asher-Bolinder, A. I. Meier, C. A. Johnson, B. J. Szabo; 1997.

5.4 Abkürzungsverzeichnis

BA	Bettasche (CUTEC-Vergaser)
ca.	circa
CM	Chicken manure, Hühnertrockenkot
COD	Chemical oxygen demand, Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
FA	Filterasche (CUTEC-Vergaser)
FHU	Fraunhofer UMSICHT
Gär	Gärreste
HGF	Heißgasfilter
HTK	Hühnertrockenkot
FC	Filter cake, Filterkuchen
FZJ	Forschungszentrum Jülich
k. A.	keine Angabe
MeW	Messwert
Mt	Mega-Tonnen
MW	Mittelwert
Nr.	Nummer
ppm	parts per million
RME	Rapsmethylester, Biodiesel
SF	(Zuckerrohr-) Stroh vom Feld
SM	(Zuckerrohr-) Stroh aus der Mühle
SO	Soja
SS	Sewage sludge, Klärschlamm
SuRo	Sulzbach-Rosenberg
TC	Total carbon, Gesamt-Kohlenstoffgehalt
TIC	Total inorganic carbon, anorganischer Kohlenstoffgehalt
TOC	Total organic carbon, organischer Kohlenstoffgehalt
USD	US-Dollar

waf	wasser- und aschefrei
wf	wasserfrei
wof	wasser- und organikfrei
WP	Work package, Arbeitspaket
z. B.	zum Beispiel
ZR	Zuckerrohr
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht
Zy	Zyklon