
RATIOTECH

Blockheizkraftwerk Handelsges. mbH

CUTEC

RATIOTECH Blockheizkraftwerk Handelsges. mbH

Okerring 14a

D-38536 Meinersen

Tel. (05372) 972 943

Fax (05372) 972 945

Mail: ratiotech-gmbh@t-online.de

Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH

Leibnizstr. 21 + 23

D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel. (05323) 933-0

Fax (05323) 933-100

Internet: www.cutec.de

***Technische und wissenschaftliche
Entwicklung des RATIOTECH-Verfahrens:
Phase A***

Abschlussbericht zu einem Forschungs- und Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 29449-24/0 von der
DBU - Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Osnabrück)

Horst Müller, Dr.-Ing. Stefan Vodegel, Dipl.-Ing. Felix Müller

Meinersen und Clausthal-Zellerfeld, 20. Juni 2013

06/02		Projektkennblatt			
		der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	29449-24/0	Referat	Klimaschutz und Energie	Fördersumme	124.733,03 €
Antragstitel		Technische und wissenschaftliche Entwicklung des RATIOTECH-Verfahrens: Phase A			
Stichworte		Dezentrale Energieversorgung, Zinnbadpyrolyse, Eigenstromerzeugung aus Biomassen			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
13 Monate	7.12.2011	15.01.2013	Phase A		
Abschlussbericht					
Bewilligungsempfänger	Fa. RATIOTECH Blockheizkraftwerk-Handelsgesellschaft mbH			Tel	(05372) 97 29 43
	Okerring 14a			Fax	(05372) 97 29 45
	38536 Meinersen			Projektleitung	
				Herr Horst Müller	
			Bearbeiter		
			Herr Horst Müller		
Kooperationspartner	CUTEC - Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, Leibnizstraße 21 + 23 38678 Clausthal-Zellerfeld				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Die Fa. RATIOTECH entwickelte einen Pyrolyseapparat, welcher die wirtschaftliche Anwendung kleiner Blockheizkraftwerke ermöglichen soll. Es handelt sich um ein neues und in der Fachliteratur noch nicht beschriebenes Gaserzeugungsverfahren. Die technische Machbarkeit wurde in einem NBank-Vorhaben gezeigt. Innovatives Kennzeichen ist, dass durch das Wärmeträgermedium Zinn auf einer Reaktionstemperatur von z.B. 900 °C ein qualitativ hochwertiges Produktgas mit geringen Teergehalten erzielbar ist.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Das Vorhaben bediente sich einer Kombination aus Experimenten und der chemisch-physikalischen Modellierung. Mehrere Arbeitspakete (AP) waren vorgesehen. Die Aufgaben von RATIOTECH bestanden darin, die Funktionalität durch apparatetechnische Verbesserungen zu sichern (AP1), die Prozessstabilität zu erhöhen (AP2) und die Gasausbeute zu maximieren (AP3). CUTEC sollte im AP4 den Rohbau eines physikalisch-chemischen Modells erstellen, die Baugruppe Gaserzeuger mit Betriebsdaten validieren (AP5), eine erforderliche Gasreinigung entwerfen (AP6), Ideen für das Recyceln der anfallenden Aschen aufzeigen (AP7) sowie eine Modellanlage konzeptionieren und an ihr Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen durchführen (AP8).</p>					

Ergebnisse und Diskussion

AP 1, 2 + 3: Eine deutlichen Steigerung der Funktionalität und Prozessstabilität wurde u. a. durch das Ausgießen des Reaktors mit Feuerfestbeton, eine geänderte Zuführung der Heizrohre und eine Neukonstruktion des Deckels erreicht. Mit den eingesetzten Biomassen wurden Gehalte an Synthesegas (CO und H₂) im Produktgas von 68 bis 81 Vol.-% erzielt.

AP 4 + 5: Die Modellierung des Pyrolyse-Prozesses erfolgte mit einem Gleichgewichts- und einem Gibbs-Reaktor. Für die Gasreinigung konnten in ChemCAD integrierte Bausteine genutzt werden. Für die Stromerzeugung wurden die Alternativen BHKW und Brennstoffzelle in das Gesamtmodell eingebaut. Die Betriebsdaten wurden genutzt, um Konstanten des Modelles zu ermitteln. Somit war es möglich, Sensitivitätsanalysen für die Teerbildung und die Gaserzeugung durchzuführen.

AP 6: Die an der Versuchsanlage verbaute Gasreinigung zeigte eine hohe, jedoch noch nicht ausreichende Reinigungskraft. Für einen Betrieb mit BHKW wird zusätzlich ein Nass-Elektrofilter notwendig sein. Ein zur Schwefelentfernung zur Verfügung gestellter Feststoff-Absorber zeigte sehr gute Ergebnisse. Das entwickelte Konzept der Gasreinigung beinhaltet damit eine mehrstufige, aber einfache Apparateausführung.

AP 7: Versuche, Zinn elektrolytisch aus der noch kohlenstoffreichen Asche zu entfernen, führten zu sehr geringen Ausbeuten. Ähnlich sah es mit der mechanischen Zerkleinerung aus. Das Konzept der Demonstrationsanlage sieht vor, die Asche zu verbrennen. Das Gas wird nun abgekühlt und dabei kondensiert das Zinn. Mit der dann einfacheren Mischung mit Mineralien soll die Aufbereitung in Projektphase B erneut untersucht werden.

AP 8: Die Modellanlage sieht den Pyrolyse-Reaktor, eine Kühlschnecke, einen mit RME betriebenen Elektrofilter und abschließend einen Schwefelabsorber vor. Die Stromerzeugung erfolgt im BHKW. Für eine Modellanlage mit einer elektrischen Kapazität von 25 kW_{el} ergab sich ein elektrischer Wirkungsgrad von 21,4 %, zusammen mit der Abwärmenutzung in Höhe von 48,5 % ein Gesamtwirkungsgrad von 70 %. Durchgeführt wurden Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen mit einer dynamischen Methode. Bei der Variante 20 kW_{el} ergab sich aus Kostenermittlungen ein Invest in Höhe von 286.000,- €. Die Wirtschaftlichkeit war damit nicht gegeben. Mit einer Variante 50 kW_{el} konnte das jährliche Minus deutlich reduziert werden. Mit einer anwendungsbezogenen Konstruktion ist zu erwarten, dass die RATIOTECH-Technologie in den nächsten Jahren attraktiv werden kann.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Präsentation im Rahmen des Workshops „Fließschemasimulation in der Energietechnik“ am DBFZ

Das Vorhaben wurde in den CUTEC-News (Ausgabe 02/2012) vorgestellt.

Müller, H.; Vodegel, S.: „Abfallbiomasse für die Stromversorgung“, Wasser und Abfall, (5) 2013, S. 28-31

Fazit

Die Projektphase A führte zu der gewünschten deutlichen Erhöhung von Funktionalität und Prozessstabilität. Die Erwartungen an die Gasqualität, welche mit verschiedenen Biomassen erzielbar ist, wurden nicht nur erfüllt, sondern sogar noch übertroffen.

Eine einfache, der Anlagengröße angepasste Gasreinigung konnte entwickelt werden.

Im Falle der Fortführung des Vorhabens in einer Phase B müssen die Punkte „Zinnascherecycling“, „Zinnemissionen“, „Prozessautomatisierung“ und „kostengünstige Konstruktion“ Schwerpunkte bilden. Dann besitzt das RATIOTECH-Verfahren gute Chancen, auf dem in den letzten drei Jahren stark expandierenden Markt für kleine, dezentrale Energieerzeugungseinheiten Fuß zu fassen.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	6
2. Aufgabenstellung	7
2.1 Abgrenzung zu ähnlichen Vergasungs- und Pyrolyse-Verfahren	8
3. Apparatetechnische Entwicklung	10
3.1 Überarbeitungen am Behälter	10
3.2 Realisierung eines neuen Wärmeeintragskonzepts	11
3.3 Optimierung der Isolierung.....	14
3.4 Meilensteine: 48-Stundenversuche mit Stroh und Holz.....	14
4. Forschungsarbeiten mit Holz	16
4.1 Gasanalytik.....	16
4.2 Zinnemissionen	20
4.3 Chloremissionen.....	21
4.4 Teeranalytik.....	22
5. Forschungsarbeiten mit anspruchsvoller Biomasse	24
5.1 Schwefelanalytik.....	24
5.2 Permanentgaswerte bei verschiedenen Biomassen.....	24
5.3 Erforderliche Gasreinigung	25
6. Physikalisch-chemisches Modell des Gesamtprozesses	26
6.1 Baustein Gaserzeuger	26
6.2 Baustein Gasreinigung	27
6.3 Sensitivitätsanalyse Teergehalt	28
6.4 Sensitivitätsanalyse Gaserzeugung	29
6.5 Vergleich Gasmotoren-BHKW und Brennstoffzellen-BHKW	31
7. Massen- und Energiebilanzierung	33
7.1 Massenbilanz.....	33
7.2 Energiebilanz.....	33
8. Ascheaufbereitung	36
8.1 Ascheanalysen	36

8.2 Partikelgrößenverteilung	37
8.3 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen	38
8.4 Zinnrecycling - Chemischer Ansatz.....	39
8.5 Zinnrecycling - Elektrolytischer Ansatz.....	40
8.6 Zinnrecycling - Mechanischer Ansatz	41
8.7 Fazit Zinnrecycling.....	42
8.8 Alterung des Zinnbades.....	43
9. Konzeptionierung einer 25 kW_{el}-Demonstrationsanlage	45
10. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen	49
12. Literaturverzeichnis	56
13. Abbildungsverzeichnis	59
14. Tabellenverzeichnis	61
15. Abkürzungsverzeichnis	62

1. Zusammenfassung

Die Kooperationspartner RATIOTECH und CUTEC führten im Rahmen des Forschungsvorhabens an der in Meinersen vorhandenen Laboranlage umfangreiche Verbesserungen und Versuche mit ausgiebiger Analytik durch; ergänzt durch eine prozesstechnische Modellierung. Zum Einsatz kamen Holz, Stroh und für Vergleichszwecke Kirschkerne und Kunststoff. Zusätzliche Variable war beim Holz der Wassergehalt.

Zusammenfassend soll die Vielzahl an Ergebnissen in Stichworten festgehalten werden:

- Apparatetechnische Verbesserungen am Reaktor führten zu einer deutlichen Erhöhung von Funktionalität und Prozessstabilität. Es war gegen Ende der Phase A möglich, die 48-h-Meilensteine problemlos zu absolvieren
- Die erzielten Produktgasqualitäten waren außerordentlich gut. So wurden Gehalte an Synthesegas (H_2 und CO) von 68 bis 81 Vol.-% erzielt. Die Summe aller brenntechnisch verwertbaren Gase lag bei 83 bis 91 Vol.-%
- Die Ergebnisse wurden an den völlig unterschiedlichen Biomassen Holz, Weizenstroh und Kirschkernen erzielt
- Ein Vergleich mit recyceltem Kunststoff aus dem Gelben Sack brachte sogar einen Gehalt an brenntechnisch verwertbaren Gas von 98 Vol.-% bei einem H_2 -Gehalt von 59 Vol.-%
- Das Rohgas enthielt einen für einen Pyrolysereaktor sehr niedrigen Teergehalt von ca 20 g/m^3 . Durch einen mit Rapsmethylester betriebenen einfachen Ölfilter gelang eine Reduzierung auf 1 bis 9 g/m^3 . Recherchen führten zu handelsüblichen Elektrofiltern, welche in der evtl. Demonstrationsanlage bis auf BHKW-Qualität abreinigen können
- Die verunreinigungsreiche Biomasse Stroh verursachte verschiedene Schwefelverbindungen im Rohgas. Durch einen testweise zur Verfügung gestellten Festbettabsorber, welcher mit CaO-Materialien arbeitet, wurde eine hohe Reinheit erzielt
- Im Zinnbad reichern sich verschiedene Schwermetalle an. Zu nennen sind besonders Antimon, Blei und Kupfer. Die Konzentrationsniveaus scheinen sich nach Erreichen von individuellen Grenzwerten zu stabilisieren. Hier sind aber noch Langzeitbeobachtungen notwendig, um genauere Aussagen treffen zu können
- Zinn geht trotz des niedrigen Dampfdruckes in die Gasphase. An der in der Kühlschnecke abgeschiedenen Asche sind feine, kondensierte Zinntröpfchen per Rasterelektronenmikroskop nachweisbar. Sie haften eng am Kohlenstoff. Aufbereitungsversuche mit verschiedenen Methoden lieferten kein zufriedenstellendes Ergebnis.
Festzuhalten bleibt die Empfehlung, Kohlenstoff und Zinn durch Verbrennung voneinander zu trennen
- Die Nutzung der Versuchsergebnisse in einem chemisch-physikalischen Modell prognostiziert einen elektrischen Wirkungsgrad von 21,4 % und einen thermischen Wert von 48,5 %, so dass sich ein Gesamtwirkungsgrad von 70 % ergibt
- Die Wirtschaftlichkeit der RATIOTECH-Technologie im angestrebten Größenbereich von 25 bis 50 kW_{el} ist noch ungenügend. In der evtl. Phase B muss durch kostengünstige Konstruktion und Prozessautomatisierung Abhilfe geschaffen werden.

2. Aufgabenstellung

Die Firma *RATIOTECH Blockheizkraftwerk-Handelsgesellschaft mbH* (Meinersen) entwickelte einen Pyrolyseapparat, welcher die wirtschaftliche Anwendung kleiner Blockheizkraftwerke in der Größenordnung von 25 bis 50 kW_{el} ermöglichen soll. Es handelt sich um ein neues und in der Fachliteratur noch nicht beschriebenes Gaserzeugungsverfahren. Die technische Machbarkeit wurde in einem NBank-Vorhaben [1] gezeigt. Innovatives Kennzeichen ist, dass durch das Wärmeträgermedium Zinn auf einer Reaktionstemperatur von etwa 900 °C ein qualitativ hochwertiges Produktgas mit sehr geringen Teergehalten erzielbar ist. Die Ergebnisse ermutigten die Fa. *Maschinenbau Ummern GmbH* (Ummern) (Abk.: *mbu*), sich die Bau- und Vermarktungsrechte sichern zu wollen. Es sind allerdings noch Entwicklungsarbeiten notwendig, um ein marktfähiges Produkt anbieten zu können.

Die **Ziele des Gesamtvorhabens** lassen sich konkret formulieren zu:

- I. Verlassen des Labormaßstabes und Entwicklung des RATIOTECH-Pyrolyseaggregates zur Nutzung verschiedener Biomassen an einer Demonstrationsanlage,
- II. Automatisierung der Gesamtanlage,
- III. an die Funktionsweise des Reaktors angepasste einfache und effektive Gasreinigung,
- IV. Zinnrecycling aus Reststoffen der Gasreinigung und der Reaktorrasche sowie
- V. Aufstellung und Validierung eines chemisch-physikalischen Prozessmodells zur verfahrenstechnischen Optimierung bei wechselnden Brennstoffeigenschaften.

Um das finanzielle Risiko für Antragsteller und Fördermittelgeber kontrollierbar zu gestalten, das technische Risiko zu minimieren und Erkenntnisse für eine effiziente und zielgerichtete Entwicklung zu liefern, wurde eine Teilung des Vorhabens in zwei Phasen vorgesehen. Charakteristisch an der abgeschlossenen Phase A war, dass die Arbeiten in Richtung des Begriffs „Forschung“ gingen. Die Arbeitspakete des Projektabschnittes bestanden in strukturierten Untersuchungen, um notwendige Erkenntnisse für zielgerichtete Planungen in der Phase B zu schaffen. Dann soll Entwicklung im vorwettbewerblichen Status mit klarer Ausrichtung auf eine Demonstrationsanlage betrieben werden. Nach Phase A wird überprüft, ob die Ergebnisse den Beginn des zweiten Abschnittes rechtfertigen. Es waren daher vor allem wissenschaftliche und apparatetechnische Fragestellungen zur Schaffung einer Basis für den Bau einer kostspieligen Demonstrationsanlage zu klären.

Die Ziele in der ersten Projektphase waren:

- I. Apparatetechnische Verbesserungen und Prozessoptimierung an der RATIOTECH-Pilotanlage,
- II. Aufstellung des chemisch-physikalischen Prozessmodells für die Gesamtanlage, Validierung am Bauteil „Gaserzeuger“,
- III. Konzeptionierung einer Gasreinigung für chemisch anspruchsvolle Biomassen,
- IV. Zinnrecycling aus Reststoffen der Gasreinigung und der Reaktorrasche und
- V. Konzeptionierung einer kommerziellen Modellanlage mit verfahrenstechnischer Auslegung auf Grund der Modelldaten sowie Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und Sensitivitätsanalysen.

2.1 Abgrenzung zu ähnlichen Vergasungs- und Pyrolyse-Verfahren

Holzvergaser – Spanner, Burkhardt und Gammel und weitere

Bekannte Protagonisten auf dem Gebiet der Biomassevergasung sind die Firmen Spanner Re² (Neufahrn), Burkhardt (Mühlhausen) und Gammel-Engineering (Abensberg). Gebaut werden Einheitsgrößen: Spanner: 30 und 45 kW_{el}, Burkhardt und Gammel-Engineering: 180 kW_{el}. Eingesetzt von allen drei Unternehmen wird naturbelassenes Holz in Form von Hackschnitzeln (Spanner, Gammel-Engineering) oder Pellets (Burkhardt).

In Italien (Mondovi) und der Schweiz (Laas) nahm die Fa. PYROX (Oberhausen) Anlagen im Maßstab von 1 MW_{el} in 2011 und 2013 in Betrieb. Außerdem verkaufte die österreichische Firma URBAS Energietechnik in Deutschland zwei Holzvergaser in 2009 und 2012.

Bei allen Anlagen handelt es sich um Festbettvergaser mit Luftindüsung. Mit Ausnahme der Fa. Gammel Engineering setzen alle Akteure auf das Gleichstromprinzip. Zum Einsatz kommt immer naturbelassenes, meist getrocknetes, Holz.

Das RATIOTECH-Verfahren unterscheidet sich deutlich von allen Anbietern. Die besondere Stärke liegt in dem Umstand, dass lignocellulosereiche Biomassen, welche nicht Holz sein müssen, einsetzbar sind. Zu denken ist an Nebenprodukte der Landwirtschaft (z.B. Stroh), neue Energiepflanzen von nährstoffarmen Böden (z.B. Switchgras) oder Abfallprodukte der Lebensmittelindustrie (z.B. Kirschkerne). Da nur geringe Mengen (ca. 300 t/a) bei einer 50 kW_{el}-Anlage nötig sind, ist ein regionaler Bezug möglich.

In der Erweiterung der Biomassebasis für die Strom- und Wärmeerzeugung mittels thermochemischer Konversion bei Kleinanlagen liegt ein wesentliches Kennzeichen des Verfahrens.

Ein Zweites ergibt sich aus dem angestrebten Kundenkreis. Bisher sind den unterschiedlichen Anlagentechniken auch unterschiedliche Betreiberbranchen zuzuordnen. So werden die meisten Biomassekraftwerke mit Dampfturbine von Energieversorgern wie RWE Innogy, EnBW, STEAG, MVV Energie und Stadtwerken betrieben. Viele ORC-Anlagen sind in der Hand von Stadtwerken bzw. regionalen Energieversorgern und v.a. Betrieben der Holzverarbeitenden Industrie. Die kleinen Vergaser wurden überwiegend durch Landwirte (v.a. in Bayern) und kleine Gemeinden gebaut. Für kleine und mittlere Unternehmen (Dienstleister, Produzierendes Gewerbe, Landwirte ohne Wald) fehlt eine spezielle Technik der Eigenversorgung mit Strom und Wärme. Diese Unternehmen sind aber besonders von der Strom- und Wärmepreisentwicklung in Deutschland betroffen.

Ein weiteres Kennzeichen des RATIOTECH-Verfahrens liegt also in dem Umstand, dass für KMUs eine Technologie entwickelt wird, welche die Eigenversorgung mit Strom und Wärme aus nachwachsenden, holzfremden Rohstoffen ermöglicht.

Novis-Verfahren

Die Firma Novis aus Rottenburg bietet ein Verfahren an, mit dessen Hilfe man aus landwirtschaftlichen Reststoffen wie Nusschalen, Reishülsen und Baumwollstängeln dezentral Strom produzieren kann. Dies entspricht den Zielen des RATIOTECH-Verfahrens. Nach eigener Aussage hat sich das Unternehmen auf Projekte in Entwicklungs- und Schwellenländern spezialisiert [2]. Es konnten zwei Referenzprojekte im Senegal ermittelt werden. Eine Anlage in

Rosso mit 70 kW_{el} wurde im Oktober 2010 in Betrieb genommen. Die zweite Anlage mit einer Leistung von 32 kW_{el} steht in Kalom und ging im Juni 2012 in Betrieb.

Bei beiden Anlagen fällt auf, dass sie mit einer gewissen Personalstärke aus den Dörfern heraus betrieben werden. So werden für Rosso fünf Mitarbeiter für die Betreuung der Anlage genannt und für Kalom sind es sieben Angestellte.

Im Ausmaß der personellen Betreuung liegt ein wesentlicher Unterschied zum RATIOTECH-Verfahren, das in der angestrebten Phase B auf eine starke Automatisierung setzt.

Referenzprojekte in Deutschland sind nicht bekannt. Es wird aber erwähnt [2], dass für Projekte in Deutschland ein Mindestanfall von 50 t Biomasse pro Tag vorhanden sein sollte. Rechnet man mit einer Betriebszeit von 24 h/Tag und einem mittleren Heizwert der Biomasse von 15 MJ/kg, so ergibt sich eine Feuerungswärmeleistung von 8,8 MW. Bei einem elektrischen Wirkungsgrad von 21 % wären dies immerhin 1,8 MW_{el}.

Das RATIOTECH-Verfahren zielt auf wesentlich geringeren Kundenbedarf von größenordnungsmäßig 50 kW_{el} ab.

Die technische Beschreibung der Fa. Novis lautet immer auf ein Pyrolyseverfahren. Schaut man sich die technischen Datenblätter aber an, so fällt sofort die Eindüsung von Luft auf. Gemäß dem Apparategrundfließbild scheint es sich also um eine Gleichstromvergasung im Festbett zu handeln. Der austretende Staub wird in einem Filter festgehalten. Warum das Verfahren für komplexe Biomassen funktioniert, während Marktbegleiter wie Spanner Re², Burkhardt und URBAS ausdrücklich auf vorbehandeltes Holz definierter Körnung und Wassergehaltes setzen, wird nicht ersichtlich. Möglicherweise wird dadurch der hohe Personalbedarf zur Anlagenunterhaltung, der in Afrika bei der Energiedeckung für kleine Dörfer wahrscheinlich kein Problem ist, erklärlich.

3. Apparatetechnische Entwicklung

3.1 Überarbeitungen am Behälter

Das zunächst verwendete Behältermaterial (verschiedene Stahlsorten) erwies sich als nicht beständig gegenüber dem Zinnbad. Erst das Ausgießen eines Stahlbehälters mit Feuerfestbeton brachte die erforderliche Standfestigkeit. Die Auskleidung mit diesem Feuerfestbeton ist nach den gemachten Erfahrungen eine gute und kostengünstige Alternative zu Metallschmelztiegeln aus Keramik oder Schamottesteinen für Zinnfluidglasbecken, wie sie die Firma P-D Refractories anbietet. Der in der Versuchsanlage eingesetzte Beton wies nach einer Einsatzzeit von 7 Monaten (darunter etwa 200 Pyrolysestunden bei ca. 900°C und Einsatzbereitschaft bei 300°C) keine sichtbaren Veränderungen auf, obwohl das Material durch häufiges An- und Abfahren der Anlage und die dadurch bedingten Temperaturveränderungen zusätzlich belastet wurde.

Die Heizrohre werden inzwischen von oben in den Reaktor eingeführt, so dass die ursprüngliche Schwachstelle an der Durchführung der Heizelemente durch die untere Behälterwand behoben wurde.

In der ersten Versuchswoche kam das Eintragssystem ins Stocken. Dies führte zu einem Abbruch der Versuche in der Kalenderwoche 4. Das Eintragssystem ließ sich nicht wieder starten. Durch eine Überarbeitung an der Steuerung konnten hier die aufgetretenen Probleme behoben werden. In dieser Versuchswoche brannte beim Aufheizen eine Heizung durch. Es zeigte sich jedoch, dass sich die Anlage auch mit 4 kW Heizleistung, wenn auch nur bis zum Versagen des Eintragssystems, betreiben ließ.

Zunächst wurde der Behälterdeckel mit Wasser gekühlt. In Betrieb verzog er sich jedoch deutlich. Dies führte auch zu einem verkanteten Brennstoff-Einführungsrohr, das nach nur kurzem Gebrauch brach. Ein weiterer Betrieb in der zweiten Versuchsreihe in der Kalenderwoche 9 war nicht möglich.

Der daraufhin verbaute ungekühlte Behälterdeckel erwies sich wieder als zu schwach. Durch die entstehende Hitze verzog er sich und es kam zu Undichtigkeiten zwischen Behälter und Deckel, so dass bei den stattgefundenen Versuchen im April 2012 Zinn austrat. Die Anlage musste daraufhin abgefahren werden.

Als nächster Entwicklungsschritt wurde nun ein ausgegossener Edelstahlbehälter mit deutlich massiveren Flanschen und festerem Deckel eingesetzt (siehe **Abb. 3.1-1**).



Abb. 3.1-1: Vergleich alter, bis April verwendeter Reaktor (li.) und neuer Reaktor (re.)

3.2 Realisierung eines neuen Wärmeeintragskonzepts

Die zunächst verbauten Heizwendeln erwiesen sich als anfällig. Die inzwischen verbauten imprägnierten keramischen Mantelrohre mit innen liegender Heizwendel zeigten sich deutlich haltbarer (s. Abb. 3.2-1).

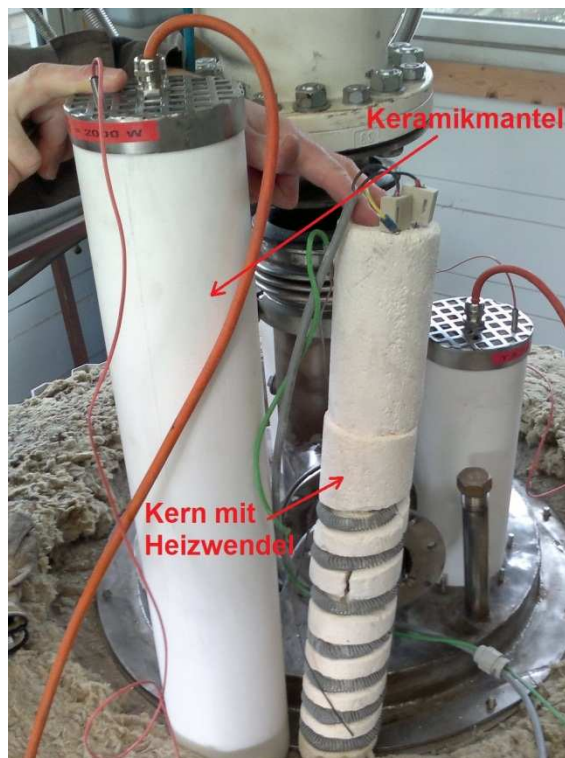


Abb. 3.2-1: Keramikrohr und Heizwendel

Die neuartige Imprägnierung des Keramikrohrs verhindert den Gasdurchtritt. Als Keramik konnte ein besonderes temperaturwechsel-beständiges Material gefunden werden. Abrupte Temperaturänderungen schaden diesen neuen Röhren nicht.

Ein nächster Entwicklungsschritt war, die Keramikmäntel im unteren Behälterbereich zu fixieren, um ein Abknicken zu verhindern (s. **Abb. 3.2-2**). Eine Schrägstellung der Keramikrohre führte mehrfach zu Undichtigkeiten an der Durchführung im Behälterdeckel mit dann dort verbundenem Gasaustritt oder auch Brüchen der Keramikrohre, so dass die Versuche abgebrochen werden mussten.

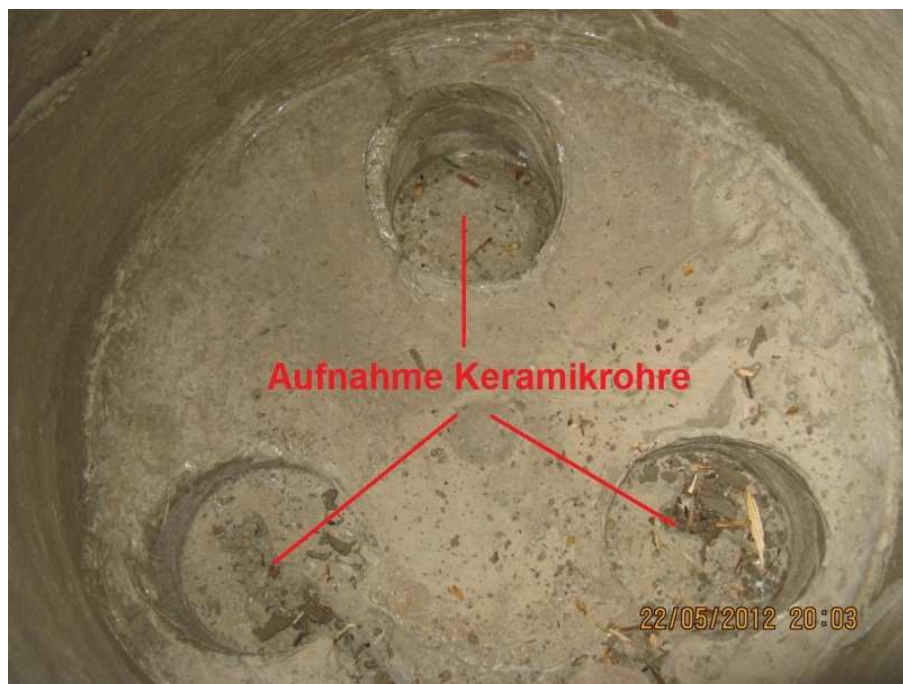


Abb. 3.2-2: Fixierung der Heizrohre im Behälterboden

Des Weiteren wurden die neuen Heizrohre länger ausgeführt, so dass mehr Wärmeübertragerfläche zur Verfügung steht. Durch die größere Länge konnte der Wirkungsgrad des Wärmeintragssystems erhöht werden (s. **Abb. 3.2-3**).



Abb. 3.2-3: Gegenüberstellung alte (li.) und neue Heizkerne (re.)

3.3 Optimierung der Isolierung

Zu Projektbeginn wurde ein Wärmeverlust bei heißer Anlage von 3 kW gemessen. Diese Leistung musste allein dafür aufgewendet werden, um die Temperatur des Zinnbades bei 900°C zu halten.



Abb. 3.3-1: Behälterdeckel unisoliert (alt, li.) und isoliert mit aufgesetzter Glocke (neu, re.)

Durch zusätzliche Isolierungsmaßnahmen und dem Aufsetzen einer Art Glocke konnten diese Wärmeverluste schließlich auf unter 2 kW reduziert werden (siehe **Abb. 3.3-1**). Für eine kommerzielle Anlage sollten diese Verluste weiter reduziert werden. Ein zu Rate hinzugezogener Ofenbauer hält einen Wert von unter 1 kW bei dieser Behältergröße für möglich [3]. Zusätzlich wurden weiter verbesserte Isoliermatten verbaut, die in den letzten Versuchen zum Einsatz kamen.

3.4 Meilensteine: 48-Stundenversuche mit Stroh und Holz

Bis zur Kalenderwoche 44 war die Anlage soweit ertüchtigt, dass ein 48-Stunden-Versuch stattfinden konnte. Zum Einsatz kamen Strohpellets. Charakteristische Temperaturen zeigt **Abb. 3.4-1**.

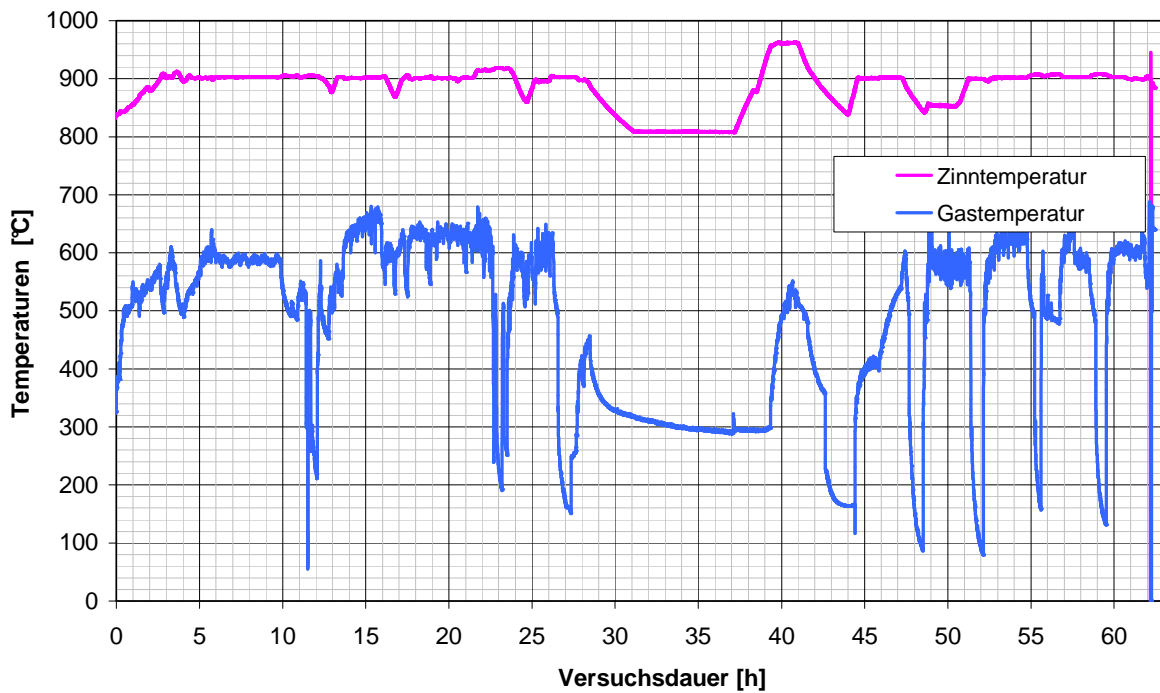


Abb. 3.4-1: Charakteristische Temperaturen während des Meilenstein-Versuchs mit Stroh

Auf Grund der im Vergleich zu Holz niedrigeren Ascheschmelztemperatur wurde nach den Stroh-Versuchen auf Verklebungen geachtet. Es konnten jedoch keine gefunden werden.

An die Strohversuche anschließend konnte erfolgreich der 48-Stunden-Betrieb mit Holzhack-schnitzeln durchgeführt werden. Charakteristische Temperaturen zeigt **Abb. 3.4-2**.

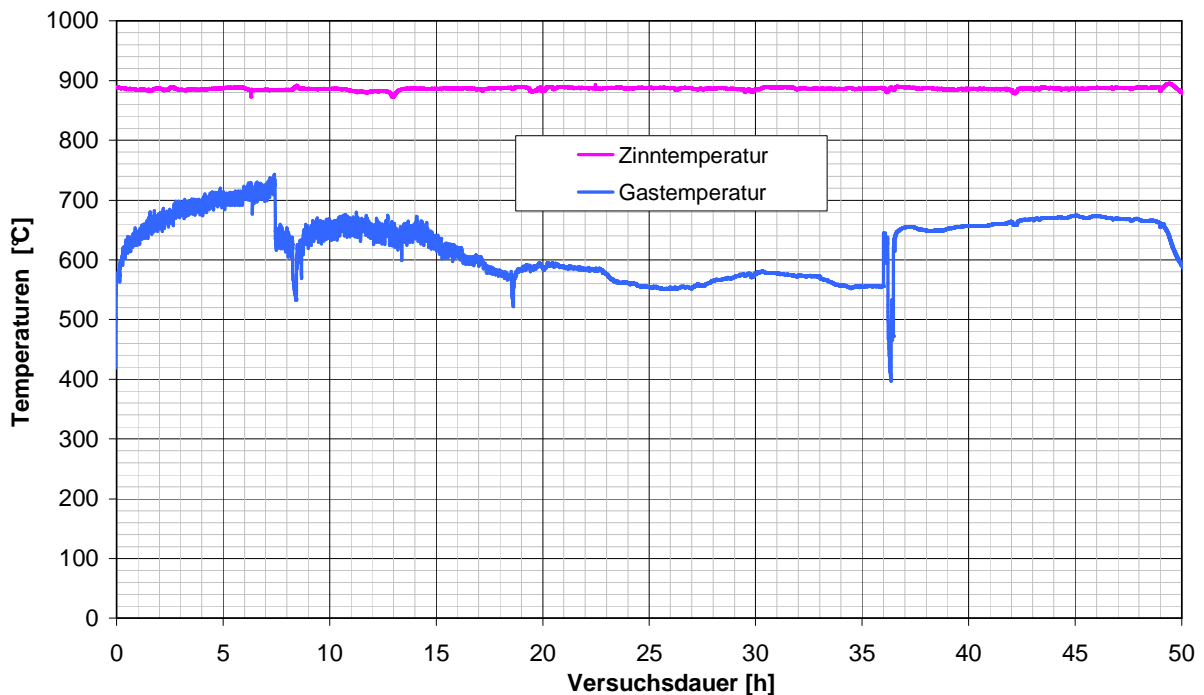


Abb. 3.4-2: Charakteristische Temperaturen während des Meilenstein-Versuchs mit Holz

Die wissenschaftlichen Ergebnisse zu den Versuchen sind in folgenden Abschnitten dargestellt.

4. Forschungsarbeiten mit Holz

4.1 Gasanalytik

In den verschiedenen Versuchspunkten wurden unterschiedliche Gaszusammensetzungen gemessen. Insgesamt gesehen schwankten die Gaswerte jedoch in einem relativ engen Bereich.

Tab. 4.1-1: Übersicht Gaswerte, Mittelwerte der Versuchspunkte (rot: Extremwerte)

Versuchspunkt	Temperatur [°C]	Brennstoff	Permanentgaszusammensetzung								Heizwert	
			H2	CO	CO2	CH4	C2H6	C2H4	C2H2	[MJ/kg]	[MJ/Nm³]	
			[vol.%]									
2012 KW04-I	850	Holzhackschnitzel	29,33	30,5	20,45	11,99	0,74	6,4	0,59	16,02	15,93	
2012 KW04-II	850		30,34	30,25	21,37	13,63	0,56	3,58	0,27	14,93	14,63	
2012 KW09-I	894		37,29	29,9	18,54	10,96	0,23	2,79	0,29	15,36	13,70	
2012 KW09-II	890		38,88	30,05	17,07	10,68	0,23	2,79	0,3	15,96	13,80	
2012 KW15-II	836		31,36	32,77	17,46	12,27	0,58	5,1	0,46	16,45	15,59	
2012 KW16-I-IV	894		35,78	32,12	15,47	11,16	0,52	4,54	0,41	17,11	15,19	
2012 KW16-V-VI	868		40,57	26,83	18,48	10,18	0,38	3,26	0,3	16,04	11,61	
2012 KW32-I	896		41,02	34,47	13,52	10,66	0,03	0,27	0,02	15,73	12,77	
2012 KW32-II	902		46,60	34,20	11,70	7,50	0,00	0,00	0,00	16,00	12,04	
2012 KW32-III	895		47,65	30,53	14,10	7,46	0,02	0,22	0,02	15,61	11,83	
2012 KW34	896		45,34	27,94	16,31	8,51	0,18	1,57	0,15	15,85	12,61	
2012 KW35-I	882		45,33	19,77	22,25	7,25	0,52	4,47	0,41	13,39	13,21	
2012 KW35-II	873		56,94	14,73	23,25	3,22	0,18	1,54	0,14	13,00	10,27	
2012 KW46	886		45,12	30,27	14,55	7,60	0,24	2,04	0,19	16,30	12,89	
2012 KW51	898		37,27	29,63	19,27	10,56	0,31	2,71	0,25	15,00	13,50	
2012 KW52	897		39,51	31,01	17,36	10,33	0,17	1,48	0,14	15,05	12,95	
2013 KW01-I	910		41,43	29,85	17,08	9,88	0,17	1,45	0,13	15,30	12,83	
2013 KW01-II	907		40,76	32,11	14,96	10,38	0,17	1,47	0,14	15,97	13,24	
2013 KW01-III	903		39,73	33,28	14,50	10,58	0,18	1,59	0,15	16,05	13,43	
2013 KW01-IV	907		38,34	33,71	14,79	10,88	0,22	1,89	0,17	16,00	13,66	

Versuchspunkt	Temperatur [°C]	Brennstoff	Permanentgaszusammensetzung								Heizwert	
			H2	CO	CO2	CH4	C2H6	C2H4	C2H2	[MJ/kg]	[MJ/Nm³]	
			[vol.%]									
2013 KW01-V	897	Holzhackschnitzel	37,09	34,50	14,15	11,32	0,28	2,43	0,22	16,45	14,17	
2013 KW01-VI	894		35,95	35,40	13,27	11,64	0,36	3,10	0,29	17,03	14,76	
2012 KW44-I	903	Stroh	36,46	33,19	13,88	9,88	0,71	5,46	0,42	17,83	15,61	
2012 KW44-II	901		37,94	31,32	14,20	9,96	0,71	5,45	0,42	18,08	15,56	
2012 KW44-III	941		49,09	33,15	10,55	4,87	0,25	1,94	0,15	17,29	12,63	
2012 KW44-IV	902		43,30	32,28	12,36	7,45	0,50	3,81	0,30	17,77	14,18	

Betrachtet man nur die Werte aus der Pyrolyse von Holz, ergeben sich Heizwerte zwischen 13 MJ/kg (entsprechen 10,27 MJ/Nm³, Versuchspunkt 2012KW35-II) und 17,11 MJ/kg (15,19 MJ/Nm³, Versuchspunkt 2012KW16-I-IV). Die Unterschiede ergeben sich aus der stark unterschiedlichen Gaszusammensetzung. In der heizwertärmeren Versuchseinstellung wurden im Pyrolysegas mit 23,25 vol.% die höchsten Kohlendioxidwerte ermittelt. Im heizwertreichen Pyrolysegas konnten mit 15,47 vol.% zwar nicht die niedrigsten Kohlendioxid-Werte nachgewiesen werden, jedoch betrug der Anteil an vergleichsweise heizwertarmen Wasserstoff nur 35,78 vol.% im Gegensatz zu 56,94 vol.% und der Anteil des heizwertreichen Methans lag bei 11,16 vol.% statt bei 3,22 vol.%.

Ähnliche Beobachtungen konnten bei den Pyrolyse-Versuchen mit Stroh gemacht werden. Eine Kombination aus wenig Wasserstoff und viel Methan bewirkte einen erhöhten Heizwert (siehe hierzu auch die folgenden Diagramme).

In allen Fällen ist der Heizwert für ein Produktgas der thermochemischen Konversion sehr hoch. Ausgelöst wird dieser Umstand durch den insgesamt niedrigen Kohlendioxid-Gehalt und der hohen Menge an brennbaren Bestandteilen wie Wasserstoff (H₂), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH₄) und Ethin (C₂H₄).

In der folgenden Abbildung **Abb. 4.1-1** ist der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Zinnbadtemperatur dargestellt. Es wurden mit gleicher Farbgebung Biomassen mit ähnlichen Wassergehalten ausgewählt. Sehr gut erkennbar ist der mit der Temperatur zunehmende Wasserstoffanteil im Synthesegas. Die Holzhackschnitzel (HHS) werden in drei Gruppen mit unterschiedlichen Wassergehalten dargestellt. Bei Holzhackschnitzeln mit einem Wassergehalt um 15% (grüne Punkte) sticht der Punkt bei 895°C und dem höchsten Wasserstoffgehalt von knapp 48 vol.% hervor. In diesem Versuchspunkt wurde zusätzlich zu den Siedesteinen Kugelkorund aufgefüllt. Dies ließ den Druck im Reaktor leicht ansteigen. Dadurch erhöhte sich die Verweilzeit der Biomasse, der Zwischenprodukte und schließlich des Synthesegases im Reaktor, so dass ein besserer Abbau der Ungleichgewichtsprodukte wie Methan (CH₄), Ethan (C₂H₆), Ethen (C₂H₄) und Ethin (C₂H₂, die letzten 3 zusammengefasst auch $\sum C_xH_y$) stattfindet. Das gleiche Phänomen führt dazu, dass mit zunehmender Temperatur der Wasserstoffgehalt steigt.

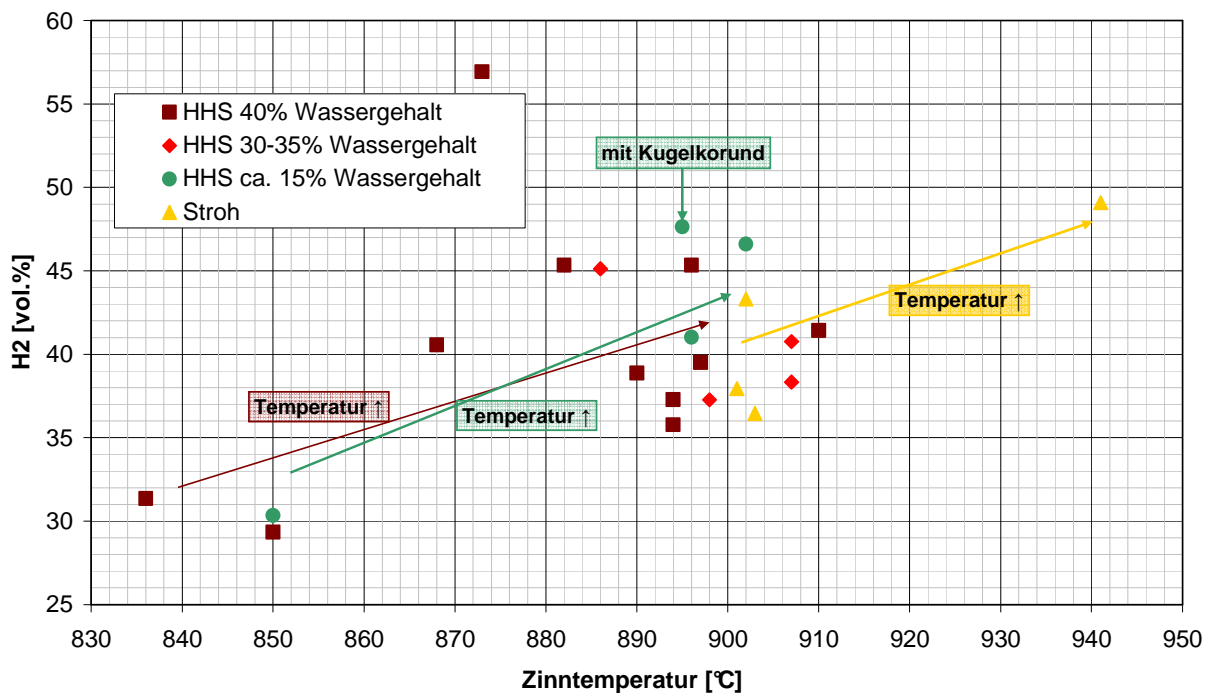


Abb. 4.1-1: Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Zinntemperatur, HHS: Holzhack-schnitzel

Im Umkehrschluss konnten tatsächlich mit erhöhter Temperatur geringere Mengen Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Ethen (C_2H_4) und Ethin (C_2H_2) im Pyrolysegas nachgewiesen werden (siehe Abb. 4.1-2).

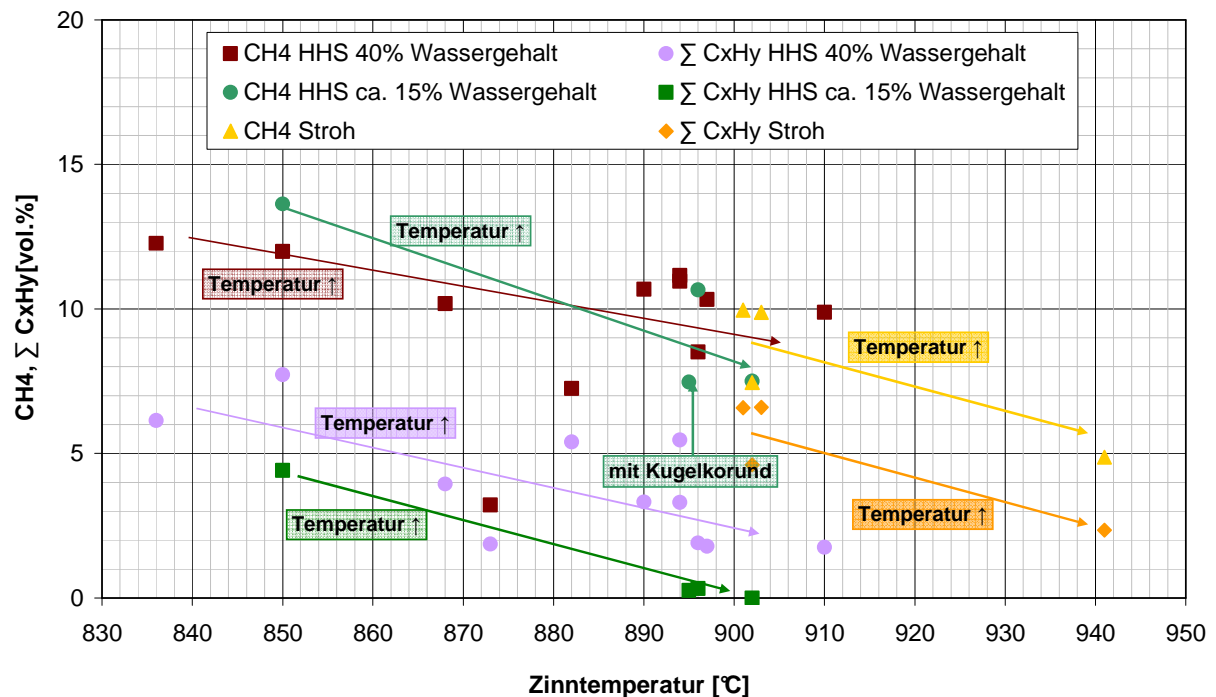


Abb. 4.1-2: Methan- und $\Sigma\text{C}_x\text{H}_y$ -Gehalte in Abhängigkeit von der Zinntemperatur

Dies hat nun zur Folge, dass die relativ heizwertreiche Fraktion dieser Kohlenwasserstoffe (39,8 MJ/Nm³ bis 70,3 MJ/Nm³) in die heizwertärmeren Stoffe Kohlenmonoxid und Wasserstoff (12,6 MJ/Nm³ bzw. 12,7 MJ/Nm³) aufgeht. Infolgedessen sinkt also der Heizwert des Gases mit zunehmender Temperatur (s. **Abb. 4.1-3**).

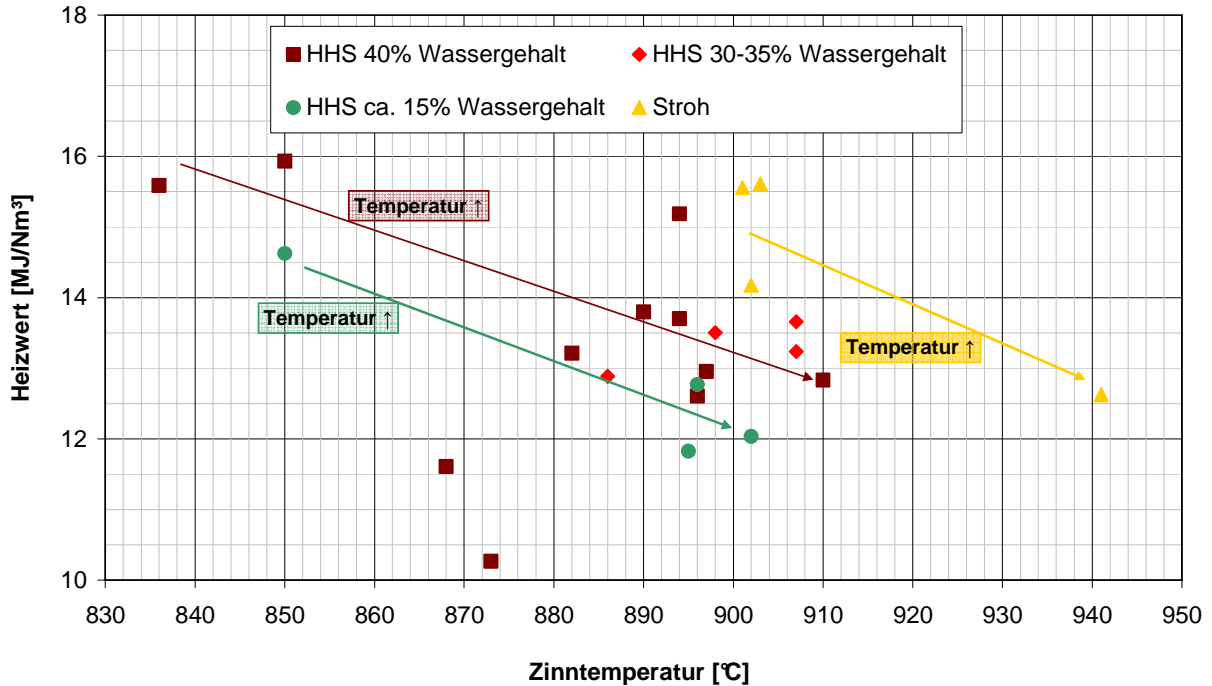


Abb. 4.1-3: Heizwert in Abhängigkeit von der Zinntemperatur

Da der Kohlenmonoxid-Gehalt nur schwach von der Pyrolysetemperatur abhängig ist, steigt mit zunehmender Temperatur das Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnis (s. **Abb. 4.1-4**).

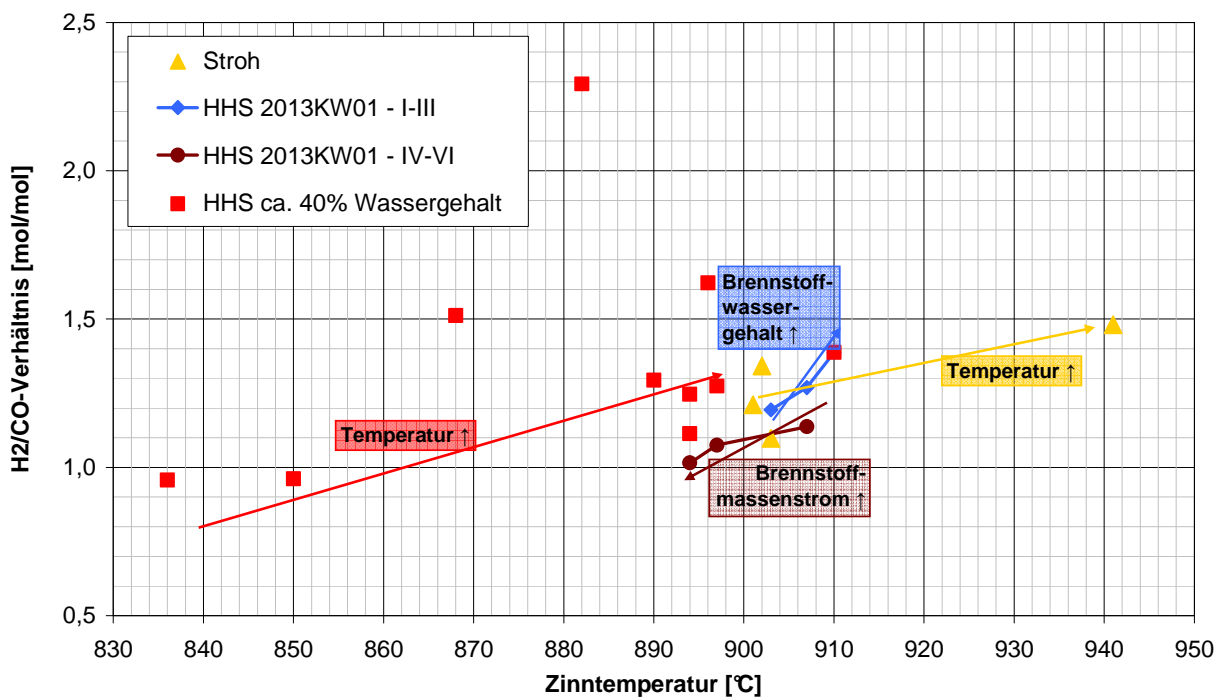


Abb. 4.1-4: H₂/CO-Verhältnis im Pyrolysegas in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur

Bei weitgehend identischen Versuchseinstellungen bewirkte eine Erhöhung des Brennstoffmassenstromes eine Reduzierung des H₂/CO-Verhältnisses (Versuchspunkte 2013KW01 IV-VI, braune Kurve in **Abb. 4.1-4**). Zwar sank bei diesem Versuch auch die Reaktionstemperatur, jedoch war die Abnahme des H₂/CO-Verhältnisses stärker als dass eine Temperaturabsenkung dies bewirkt hätte. In weiteren Versuchen (Versuche 2013KW01 I-III, blaue Linie in der **Abb. 4.1-4**) konnte das Verhalten bei unterschiedlichen Brennstoffwassergehalten beobachtet werden. Deutlich steigt das Verhältnis bei erhöhtem Wassergehalt im Brennstoff. Erklären lässt sich dies mit dem durch die Brennstofffeuchte eingebrachten erhöhten Wasserstoffstrom. Während der Kohlenstoffstrom des Brennstoffes gleich bleibt, wird bei erhöhtem Wasseranteil des Brennstoffes der Wasserstoffanteil vergrößert. Durch die gemachten Beobachtungen ist stark anzunehmen, dass das mit dem Brennstoff eingebrachte Wasser im Prozess gespalten wird.

4.2 Zinnemissionen

Wegen der Bedeutung der Zinnemission wurde der Punkt durch RATIOTECH nach Ablauf der Phase A weiter untersucht. Die Firma *Schröder Abgastechnologie* stellte leihweise einen Nass-Elektrofilter zur Verfügung. Analysiert durch CUTEK wurde am 8.05.2013 mit einer Methode, welche neben elementarem Zinn auch toxische organische und anorganische Verbindungen wie Tributylzinnhydrid, Trimethyl-Zinn usw. erfasst. Dabei ergab sich im Rohgas eine nennenswerte Konzentration von 38 mg/Nm³. Nach dem Elektrofilter aber konnten weder Zinn noch Zinnverbindungen gefunden werden (s. **Tab. 4.2- 1**).

Tab. 4.2-1: Bestimmung des Zinn-Gehaltes (Nachweisgrenze = 0,13/0,14 mg/Nm³)

	Rohgas	Reingas	
Konz. [mg/Nm ³]	38	< 0,14	< 0,13

Damit ist geklärt, dass über den Pyrolysegasweg beim Hinzuschalten eines Elektrofilters nicht mit Zinnemissionen zu rechnen ist. Zinn haftet an Staub- und Aschepartikeln an. Sobald diese aus dem Gas entfernt sind, findet sich auch kein Zinn mehr im Gas. Gezeigt werden in **Kap. 8.3** Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops, auf denen die Zinnanhaftungen an der Asche sehr gut zu erkennen sind.

Nicht vernachlässigt werden darf jedoch die Zinnemission über die Asche. Der Rückstand der Reststoffverbrennung soll in der Demonstrationsanlage in einem Filter aufgefangen werden. Die Aufbereitung der zu geringen Menge Restasche vor Ort ist nicht zielführend. Entsprechend wurde ein Konzept erdacht, die Aschen an jeder Anlage zu sammeln und zentral aufzubereiten (siehe hierzu **Kap. 8.7 Fazit Zinnrecycling**).

Auf Grund der Tatsache, dass oben genannte potentiell toxische Zinnverbindungen entstehen können, muss bei der Konstruktion der Anlage darauf geachtet werden, dass der Kunde kein Zugang zum Inneren des Reaktors erhält. Vergleichbar mit einem Kühlschrank muss die

Chemikalie Zinn eingeschlossen und nur für das zuständige Serviceunternehmen zugänglich sein.

4.3 Chloremissionen

Als Brennstoff für eine RATIOTECH-Anlage soll auch Stroh genutzt werden. Stroh hat die Eigenschaft, einen im Vergleich zu Holz deutlich höheren Chloranteil zu besitzen. Eingbracht wird dieses üblicherweise mit dem Kalium-Dünger.

Zum Verbleib des Chlors an der Versuchsanlage konnten keine Untersuchungen durchgeführt werden. Hier wird jedoch auf Erfahrungen der CUTEC mit Vergasungs- und Pyrolyse-Anlagen verwiesen.

Bei den Untersuchungen an der Biomasse-Vergasungsanlage an der CUTEC wurde das Chlor vor allem in der Filterasche als Kaliumchlorid (KCl) gefunden. Im Synthesegas wurden mittels Diodenlaser-Spektroskopie Werte im niedrigen zweistelligen mg/m³-Bereich gemessen. Im Gegensatz dazu sind Werte bei Stroh-Verbrennungsanlagen von 200 bis 500 mg/m³ zu erwarten.

Erklärbar werden alle Resultate durch die Bindungsform des Chlors, wie sie in [4] für Weizenstroh analysiert wurden (siehe **Tab. 4.3-1**). Demnach liegt mehr als 90 % des Chlors in anorganischer Bindungsform vor; vermutlich im oben erwähnten KCl. Es ist nicht ersichtlich, warum dieses bei den für eine Vergasung oder Pyrolyse typischen Temperaturen von deutlich unter 1000°C in die Gasphase gelangen sollte. In die Gasphase können durch Cracken lediglich ehemals organisch gebundene Chlor-Atome als Bruchstücke in Verbindungen wie HCl gelangen.

Tab. 4.3-1: Chlorgehalte der Biomassen Stroh und Holz

	Weizenstroh	Holzhack- schnittel	
Chlor (gesamt)	0,12	0,02	<i>Ma.-%, wf</i>
Chlor (anorg.)	0,11	0,02	
Chlor (org.)	0,01	0,01	

Für Strohheizwerke oder das erste geplante Strohheizkraftwerk in Emlichheim reichen sehr einfache Abgasreinigungen zur Einhaltung aller Grenzwerte aus. Das bekannte Strohheizwerk in Schkölen besaß einen Zyklon und einen Gewebefilter, die Anlage in Emlichheim arbeitet mit Trockensorption und Gewebefilter.

4.4 Teeranalytik

In mehreren Versuchen wurden Teerproben genommen. In der ersten Versuchsreihe waren dies zwei Teerproben im Reingas hinter der Kühlschnecke. In der zweiten Versuchsreihe konnte eine Teerprobe im Rohgas direkt am Reaktorausgang gezogen werden (s. **folgende Tabellen**).

Tab. 4.4-1: Übersicht Teeranalytik, Rohgas

	2012 KW09	2012 KW32		2012 KW44
Probe	Teerprobe 1	Teerprobe 2	Teerprobe 3	Rohgas
Brennstoff	Holz 40% Wassergehalt	Holz 16% Wassergehalt	Holz 16% Wassergehalt	Strohpellets
Temperatur Zinnbad	900°C	900°C	900°C	850°C
Teergehalt	22,8 g/Nm³	22,8 g/Nm³	1,82 g/Nm³	20,0 g/Nm³
Bemerkungen		ohne Siedesteine	mit Siedesteinen und Kugelkorund	mit Siedesteinen

Tab. 4.4-2: Übersicht Teeranalytik, Reingas

	2012 KW04		2012 KW32	2012 KW44
Probe	Reingas I	Reingas II	Teerprobe 1	Reingas
Messstelle	Reingas	Reingas	Reingas hinter RME	Reingas
Brennstoff	Holz 44% Wassergehalt	Holz 15% Wassergehalt	Holz 16% Wassergehalt	Strohpellets
Temperatur Zinnbad	850°C	850°C	900°C	850°C
Teergehalt	8,45 g/Nm³	9,00 g/Nm³	1,37 g/Nm³	4,1 g/Nm³
Bemerkungen		trockener Brennstoff	nach RME-Filter	Stroh, hinter RME- Filter gemessen

Erwartungsgemäß ist der Teergehalt im Rohgas mit 20 g/Nm³ bis 22,8 g/Nm³ höher als im Reingas. Ein deutlicher Unterschied im Teergehalt zwischen feuchtem und trockenerem Brennstoff ist zumindest im Reingas nicht erkennbar.

Für einen Pyrolyse-Prozess wird mit dem RATIOTECH-Verfahren ein äußerst niedriger Teergehalt im Rohgas erreicht, auch wenn dieser mit einigen Vergasungsanlagen unterschritten werden kann [9]. Dabei ist zu bedenken, dass das Rohgas beim RATIOTECH-Verfahren nicht mit Stickstoff verdünnt und somit auch der Teergehalt im Gas konzentriert ist. Bei einem Vergleich mit Luftvergasern sollte dies berücksichtigt werden.

Autotherme Vergasungsanlagen haben im Vergleich zur RATIOTECH-Technologie den Nachteil, dass ein Teil des Brennstoffes verbrannt wird und das Nutzgas entsprechend mit Kohlendioxid und im Falle einer Luftvergasung mit erheblichen Mengen Stickstoff versetzt ist.

Entsprechend deutlich niedriger sind die Mengen an brennbaren Gasbestandteilen. Mit dem RATIOTECH-Verfahren konnten im Synthesegas bis über 90 Vol.-% brennbare Gasbestandteile ermittelt werden. Zudem handelt es sich bei den zurzeit am Markt befindlichen Anlagen um solche, die Holz einsetzen. Beim RATIOTECH-Verfahren sollen jedoch vornehmlich Nebenprodukte aus der Landwirtschaft, Reststoffe der Lebensmittel-Industrie oder lignocellulosereiche Energiepflanzen eingesetzt werden.

Für Gasmotoren, die in Blockheizkraftwerken zum Einsatz kommen, werden mehrfach 100 mg/Nm^3 Teer als tolerierbarer Grenzwert genannt [10], [11], [12]. Obwohl mit der einfachen Gasreinigung Teerabscheidegrade um 60% erzielt wurden, reichte sie nicht aus, um für einen Gasmotor tolerierbare Teergehalte im Reingas sicherzustellen. Somit war eine andere oder zusätzliche Teerreduktionsstufe erforderlich als die ursprünglich genutzte Kühlschnecke.

Infolgedessen wurde in einem nächsten Entwicklungsschritt zur Teerreduzierung im Reingas ein Ölbadfilter eingebaut. Dieser wurde mit Biodiesel/RME betrieben. In Biodiesel/RME lösen sich Teere hervorragend. Somit konnte mit diesem System der Reingas-Teergehalt weiter gesenkt werden. Der Ölbadfilter wurde hinter der Kühlschnecke installiert. Der Reingaswert konnte nun weiter auf $1,37 \text{ g/Nm}^3$ gesenkt werden.

Die Teer-RME-Mischung könnte als Zündstrahl eines Gasmotors in einem nachgeschalteten Blockheizkraftwerk eingesetzt werden. Somit ginge der Heizwert der Teere und des RME als eigentlich genutztes Waschmedium nicht verloren. Überlegungen dazu existieren bereits in der Literatur [13]. Beim OLGA-Prozess wird das mit Teer beladene RME als Zusatz-Brennstoff dem Vergaser zugeführt [14], [15], [16]. Übertragen auf das RATIOTECH-Verfahren könnte das teerbeladene RME durch Verbrennen die benötigte Prozesswärme zur Verfügung stellen. Somit könnte die zurzeit elektrische zugeführte Heizleistung reduziert oder gar ersetzt werden. Zur Bereitstellung der derzeit zum Betrieb des Reaktors benötigten 6 kW würden bei einem Heizwert von etwa $37,1 \text{ MJ/kg}$ ($32,65 \text{ MJ/l}$) [17] rein rechnerisch $0,58 \text{ kg/h}$ ($0,66 \text{ l/h}$) RME benötigt. Rechnet man die Verluste bei der Wärmeübertragung hinzu und berücksichtigt den Heizwert der im RME gelösten Teere und den möglichen Heizwert der kohlenstoffreichen Asche, sollte dieser Wert eine recht gute Annäherung an den für eine reale Anlage erforderlichen Wert sein.

5. Forschungsarbeiten mit anspruchsvoller Biomasse

5.1 Schwefelanalytik

Sollen in der Pyrolyse-Anlage schwefelhaltige Biomassen, wie z. B. Stroh, zum Einsatz kommen, müssen die bei der Pyrolyse anfallenden Schwefelverbindungen vor einer Weiterverwendung aus dem Gas entfernt werden. Mit der bisherigen einfachen Gasreinigung ist eine Entschwefelung nur äußerst begrenzt möglich. Selbst mit dem geplanten RME-Filter wird der Schwefelgehalt nicht tolerierbare Werte annehmen. Bei der Vergasung von Stroh in der ArtFuel-Anlage der CUTEC wurden hinter Wasser- und RME-Wäscher Gesamt-Schwefelgehalte mit den Hauptkomponenten Schwefelwasserstoff (H₂S), Karbonsulfid (COS) und Thiophen (C₄H₄S) von typischerweise ca. 400 ppmv gemessen. Damit das Anlagendesign trotz einer erforderlichen annähernd vollständigen Schwefelentfernung möglichst einfach bleibt, ist der Einbau eines Absorbers denkbar. Es wurde Kontakt zu einem Absorber-Hersteller aufgenommen. RATIOTECH und CUTEC wurden Probematerialien zur Verfügung gestellt.

Bei den Versuchen mit Stroh konnte so ein Schwefel-Absorber installiert werden. Vor und hinter dem Apparat wurden Gasproben auf ihren Schwefelgehalt untersucht (s. **Tab. 5.1-1**).

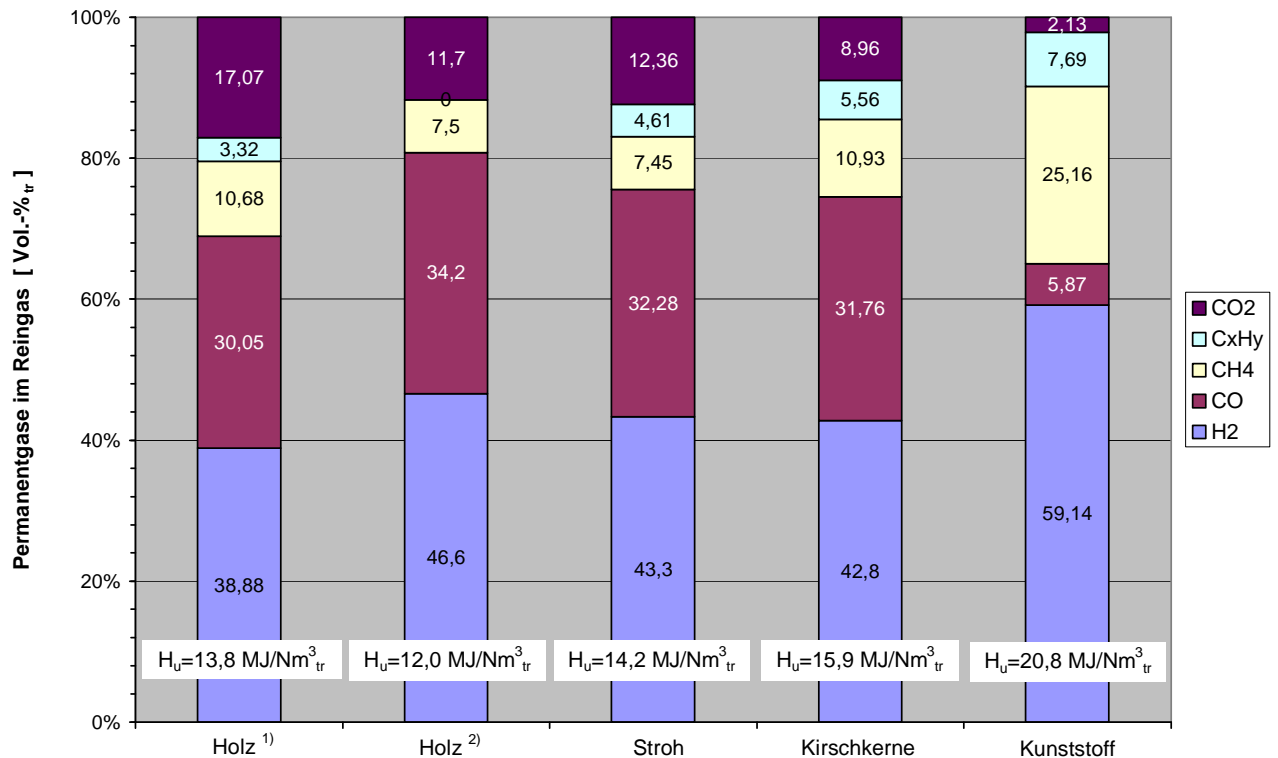
Tab. 5.1-1: Schwefelverbindungen in Roh- und Reingas bei Einsatz von Stroh

	COS	H ₂ S	CS ₂	Methanthiol	Ethanthiol	Thiophen	1-Butanthiol
Rohgas [Vol-ppm]	6,9	49	u. NWG	1,0	u. NWG	u. NWG	u. NWG
Reingas [Vol-ppm]	0,5	u. NWG	u. NWG	u. NWG	u. NWG	u. NWG	u. NWG

NWG: Nachweisgrenze

5.2 Permanentgaswerte bei verschiedenen Biomassen

Das Gas zeigte bei verschiedenen Biomassen und -eigenschaften hohe Gehalte an CO, CH₄ und H₂. Besonders bemerkenswert ist die hohe Ausbeute an Synthesegas (CO, H₂) von ca 68 bis 81 Vol.-%. Die Summe aller brenntechnisch verwertbaren Gase liegt bei 83 bis 91 Vol.-% (s. **Abb.5.2-1**). Ein vergleichender Versuch mit recyceltem Kunststoff aus dem Gelben Sack brachte sogar extrem gute Gaseigenschaften.



Bem.: ¹⁾: Wassergehalt = 40%, ²⁾: Wassergehalt = 16%, C_xH_y=Summe von C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆

Abb. 5.2-1: Beispielhafte Gas- und Heizwerte aus Phase A

5.3 Erforderliche Gasreinigung

Gerade die Störstoffe Partikel, Teer und Schwefelverbindungen machen eine Gasaufbereitung vor dem Einsatz in einem Blockheizkraftwerk erforderlich.

Eine gleichzeitige Entfernung von Partikeln (Asche und Koks) und Teer bei geringstem Druckverlust verspricht ein Nass-Elektrofilter. Die Niederschlagselektrode müsste zur Vermeidung von Teeranhaftungen kontinuierlich freigespült werden. Geeignet ist hier Biodiesel/RME, da sich hierin erfahrungsgemäß Teere hervorragend lösen. Die Suspension aus Asche, Koks, Teer und Biodiesel könnte zur Bereitstellung von Prozesswärme verbrannt werden. Über diese Kombination ginge der erhebliche Heizwert der Teere nicht verloren und die Entsorgung von beladenen Waschflüssigkeiten entfielen.

Als geeignetes Mittel zur Schwefelentfernung erwiesen sich Schwefelabsorber (s. Kap. 5.1). Die zu Versuchszwecken eingesetzten CaO-Blöcke entfernten zuverlässig bis unter die Nachweisgrenze die gefundenen Schwefelverbindungen aus dem Synthesegas. Lediglich Karbonsulfid wurde nicht vollständig aus dem Gas absorbiert. Sollte der Einsatz einer Brennstoffzelle in Erwägung gezogen werden, ist der Einsatz von Aktivkohlen zur Feinstentschwefelung erforderlich. Für den Einsatz in Gasmotoren sollte die erreichte Reinheit im Reingasstrom ausreichen.

6. Physikalisch-chemisches Modell des Gesamtprozesses

6.1 Baustein Gaserzeuger

Bei der Simulation stellte sich die Herausforderung, dass ein möglichst der realen Anlage entsprechendes physikalisch-chemisches Modell entwickelt werden musste.

Verbrennungsreaktionen lassen sich mit dem vorhandenen Simulationsprogramm recht gut mit einem Gibbs-Reaktor darstellen, bei dem durch eine Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie ein chemisches Gleichgewicht erzeugt wird. Vergasungs- oder auch Pyrolysereaktionen verlaufen jedoch nicht ins chemische Gleichgewicht, so dass beispielsweise Teere entstehen können. Diese mussten ebenfalls mit dem Modell dargestellt werden können.

Auf der anderen Seite stellte bereits die Bereitstellung des Brennstoffes eine zu lösende Aufgabe dar. „Holz“ oder „Stroh“ findet sich nicht in der Datenbank des Programms, so dass eine Modellbiomasse erstellt werden musste. Holz wird vereinfacht als $\text{CH}_{1,5}\text{O}_6$ [5], oder $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}$ [6], [7] dargestellt. In der Simulation wurden an der CUTEC durchgeführte Holz- und Stroh-Analysen herangezogen. Mit einer mittleren Massenzusammensetzung der Hauptbestandteile bei trockenem Holz von 49,4 % Kohlenstoff (C), 6,8 % Wasserstoff (H) und 43,8 % Sauerstoff (O) ergibt sich die Strukturformel $[\text{CH}_{1,6}\text{O}_{0,7}]_n$. Trockenenes Stroh mit einem ähnlichen Kohlenstoffanteil von 49,4 %, einem im Vergleich zu Holz leicht niedrigerem Wasserstoffgehalt von 6,4 % und einem höheren Sauerstoffgehalt von 44,1 % resultiert in gleicher Strukturformel. Somit kann die für Holz verwendete Strukturformel mit kleiner Ungenauigkeit auch auf Stroh angewendet werden. Damit das Programm diese neue Komponente als Feststoff erkennt und sie zugleich eine angemessene Molekülmasse bekommt, wurde für den Index n die Zahl 10 gewählt, so dass in der Simulation unter Holz $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$ verstanden wird. Spurenelemente, wie z.B. Schwefel (S) oder Stickstoff (N) wurden zunächst vernachlässigt, können aber in der Simulation über einen mit „Spurenstoffe“ bezeichneten Stoffstrom (Strom 3, siehe **Abb. 6.1-1**) hinzugegeben werden. Über diesen Stoffstrom kann auch der bei Holz und Stroh stark unterschiedliche Gehalt an Asche eingestellt werden.

Der Wassergehalt des Brennstoffs wird durch eine Zurückrechnung berücksichtigt. In einem sogenannten Controller (Unit-Operation 2) wird dazu die im Brennstoff gemessene oder beabsichtigte Feuchte eingetragen. Das eigentlich mit dem Brennstoff zugeführte Wasser wird über einen zusätzlichen „Input-Strom“ zugegeben (Strom 2). Somit lassen sich relativ einfach verschiedene Brennstoff-Wassergehalte in der Simulation betrachten.

Der Brennstoff wird in der Simulation als Kombination aus den Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) zugegeben (Strom 1).

Der nun feuchte und mit Spurenstoffen versehene Brennstoff kann über den Wärmeübertrager (Unit Operation 4) auf verschiedene Reaktionstemperaturen gebracht werden. In der folgenden Unit Operation 5, einem Gleichgewichtsreaktor, findet die Teerbildung statt.

Im Gibbs-Reaktor (Unit Operation 6) wird der Brennstoff über die Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie in ein chemisches Gleichgewicht gebracht. Hier findet also die Umwandlung des Brennstoffes in Gas statt. Die Teere gehen inert durch den Reaktor, so dass bei ihnen keine Reaktion zu Gas erfolgt.

Gleichgewichts- und Gibbs-Reaktor modellieren zusammen den Pyrolyse-Apparat der RATIOTECH-Anlage.

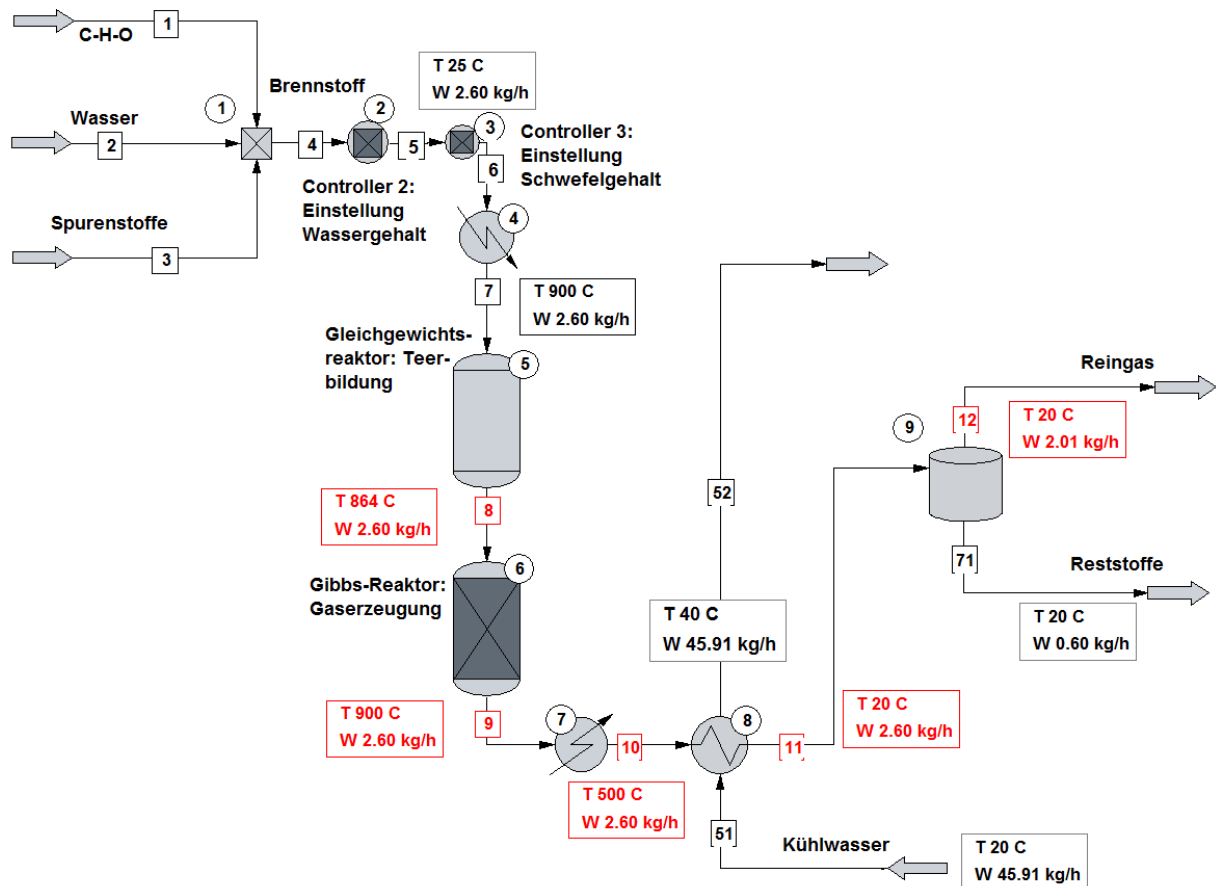


Abb. 6.1-1: Grundfließbild des physikalisch-chemischen Modells in ChemCAD

6.2 Baustein Gasreinigung

Der folgende Wärmeübertrager (Unit Operation 7) symbolisiert die Wärmeverluste auf ca. 500°C. Anschließend wird das Gas mit Wasser auf etwa 20°C heruntergekühlt. Dies geschieht in der Simulation im darauffolgenden Wärmeübertrager (Unit Operation 8). Der Kühlwasserstrom wird so berechnet, dass die vorgegebene Gasaustrittstemperatur (in Abb. 6.1-1: Strom 52 40°C) eingehalten wird. In einem Behälter (Unit Operation 9) findet schließlich die Trennung der kondensierten Stoffe vom Gas statt.

Die in der Simulation berechneten Werte für Reingas (Strom 12, 2,01 kg/h) und Reststoff (Strom 71, 0,60 kg/h) stimmen mit den an der RATIOTECH-Anlage gemessenen Werten überein. Dort wurde während der Versuche ein Massenstrom von 2 kg/h Gas und ein Reststoffstrom von 0,6 kg/h ermittelt. Dieser Reststoffstrom setzt sich aus Wasser, Teer, Koks und Asche zusammen.

Der Gaskühler und der Separator stellen die Kühlschnecke der RATIOTECH-Anlage dar.

6.3 Sensitivitätsanalyse Teergehalt

Mit der erstellten Simulation wurde eine Sensitivitätsanalyse für die Teerbildung durchgeführt. Die Konstanten zur Berechnung des Gleichgewichts wurden soweit angepasst, bis sich eine abnehmend-exponentielle Kurve für jede einzelne Teerkomponente ergab (s. **Abb. 6.3-1**).

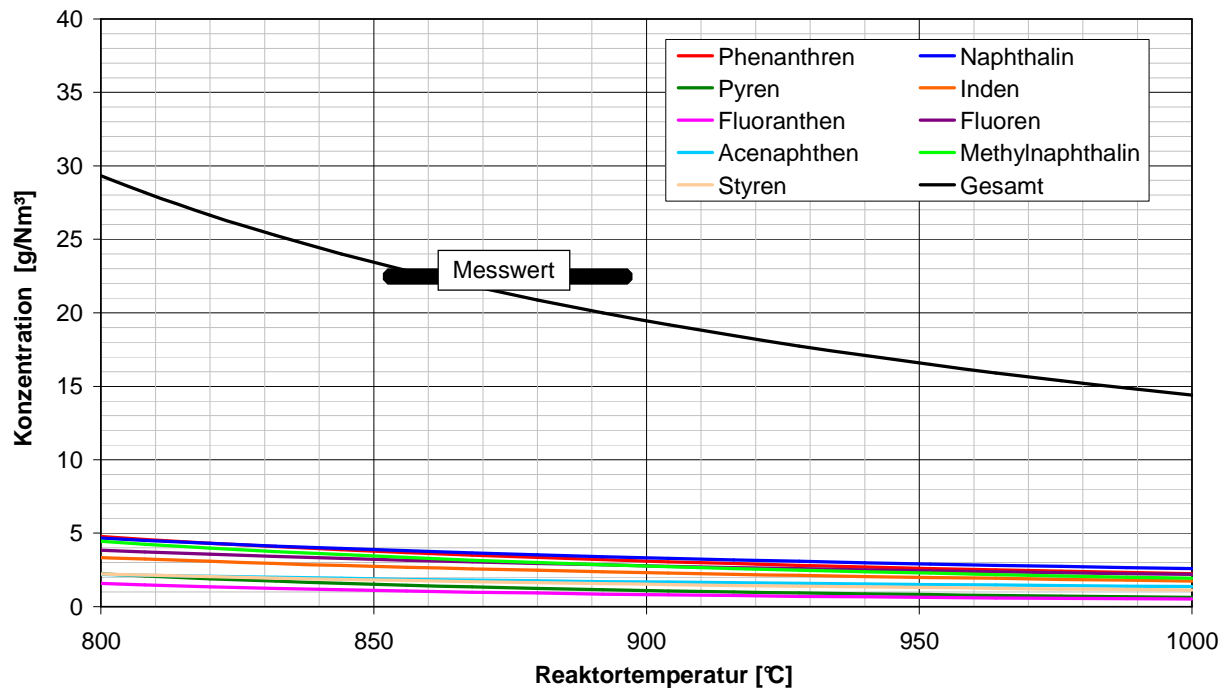
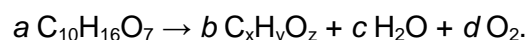


Abb. 6.3-1: Ergebnis Sensitivitätsanalyse „Teerbildung“

An der RATIOTECH-Anlage wurden bei einer Reaktortemperatur leicht unter 900°C 22,8 g/Nm³ Teer am Reaktorausgang (Rohgaswert) gemessen. Insofern passen die in der **Abb. 6.3-1** dargestellten Ergebnisse mit der Realität überein. Die dargestellte Temperaturabhängigkeit ist noch nicht mit Messwerten ausreichend belegt, so dass hier möglicherweise Anpassungen in der Simulation erforderlich werden. Dazu müssten die oben erwähnten Konstanten der Gleichgewichtsberechnung weiter angepasst werden.

Grundlage der Gleichgewichtsberechnung ist eine Reaktion von Holz (C₁₀H₁₆O₇) zu Teer (C_xH_yO_z), Wasser (H₂O) und Sauerstoff (O₂):



Berücksichtigt wurden insgesamt neun verschiedene Teere. Diese wurden anhand vorliegender Analysenergebnisse aus Vergasungsversuchen an der ArtFuel-Anlage der CUTEC ausgewählt. Vertreten sind die nach diesen Untersuchungen am häufigsten auftretenden Teere. Sie repräsentieren alle Teergruppen entsprechend dem Tar-Protocol [8]. Bei den Teeren handelt es sich um Pyren (C₁₆H₁₀), Fluoranthen (C₁₆H₁₀), Phenanthren (C₁₄H₁₀), Fluoren (C₁₃H₁₀), Acenaphthen (C₁₂H₁₀), Methylnaphthalin (C₁₁H₁₀), Naphthalin (C₁₀H₈), Inden (C₉H₈) und Styren (C₈H₈).

6.4 Sensitivitätsanalyse Gaserzeugung

Ferner wurde eine Sensitivitätsanalyse den Gaserzeuger betreffend durchgeführt. Dazu wurde der Gibbs-Reaktor als isothermer Reaktor angenommen und in ihm die Temperatur in einem Bereich von 500°C bis 1000°C variiert. Wie zu erwarten, besitzt die Reaktionstemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Gaszusammensetzung (s. **Abb. 6.4-1**).

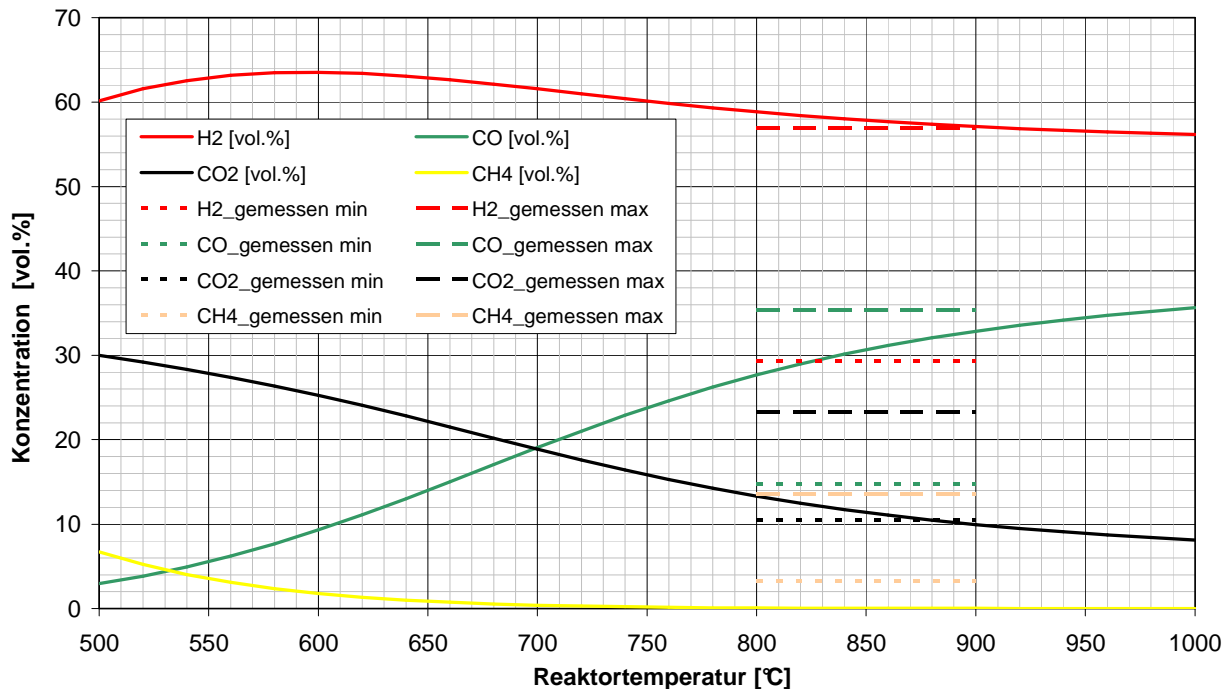


Abb. 6.4-1: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zur Gaszusammensetzung - Messwerte gepunktet (Minimalwerte) und gestrichelt (Maximalwerte) dargestellt

Die Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Messwerte liegen im Bereich oder nahe der Simulationsergebnisse.

Die realen Wasserstoffgehalt-Messwerte liegen unterhalb der Gleichgewichtsberechnung. Der Methan-Gehalt ist in der Realität höher als im Modell.

Die Abweichung zur Realität resultiert aus dem in der Simulation gewählten Reaktortyp. Methan (CH_4) stellt vergleichbar mit den Teeren ein Ungleichgewichtsprodukt dar, so dass es bei höheren Temperaturen in einem Gibbs-Reaktor nicht gebildet wird. Die Methanbildung würde erheblich zu Lasten des Wasserstoffs gehen, da ein Methanmolekül vier Wasserstoffmoleküle enthält. Damit lässt sich der übermäßig hohe Wasserstoff-Gehalt um 60 vol.% in der Simulation erklären. An der RATIOTECH-Anlage wurden Werte zwischen knapp unter 30 vol.% und bis 59 vol.% gemessen (vergleiche **Tab. 4.1-1** und **Abb. 5.2-1**).

Der im Gegensatz zur Realität im Modell mit der Temperatur steigende CO-Gehalt resultiert aus dem Kohlenstoff-Umsatz. Bei 500°C enthält der Ausgasstrom des Gibbs-Reaktors annähernd 20% Kohlenstoff, welcher im Diagramm (**Abb. 6.4-1**) nicht berücksichtigt wird. Bis 1000°C sinkt der Wert hingegen auf unter 1%. Erklären lässt sich dies mit der Boudouard-Reaktion ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$), deren Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur auf Seiten des Kohlenmonoxids liegt. Insofern steigt zum einen mit zunehmender Temperatur die Gasausbeute und zum anderen ist diese Steigerung zu einem großen Teil auf die Bildung von Kohlenmonoxid zurück zu führen. In der Realität kommt es weiterhin vermutlich auf Grund des relativ hohen Wasserstoff-Gehalts zu einer (Teil-) Methanisierung des Kohlenmonoxids ($CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$).

6.5 Vergleich Gasmotoren-BHKW und Brennstoffzellen-BHKW

Mit Hilfe der ChemCAD-Simulation wurden ein Gasmotoren- und ein Brennstoffzellen-Blockheiz-kraftwerk in der Größe der Demonstrationsanlage auf ihre Potentiale untersucht.

Bis zur Entschwefelung des Pyrolyse-Gases in einem Absorber gleichen sich die Simulationen.

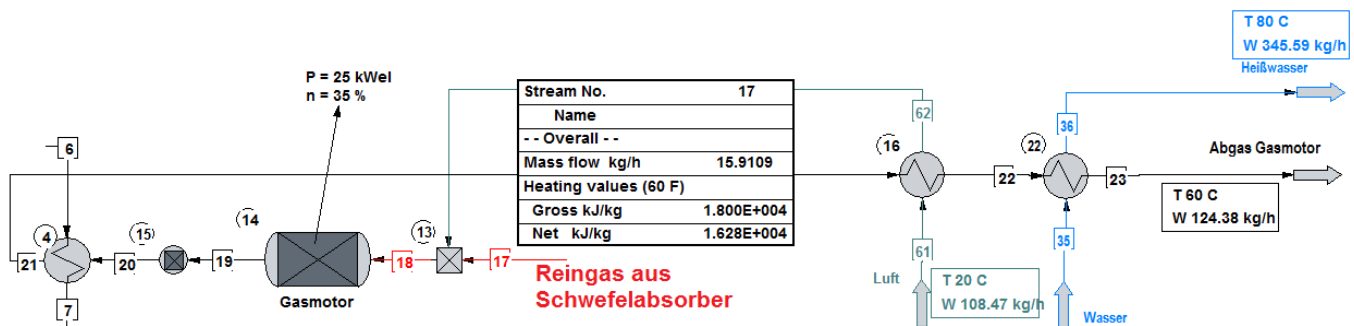


Abb. 6.5-1: Gasmotoren BHKW

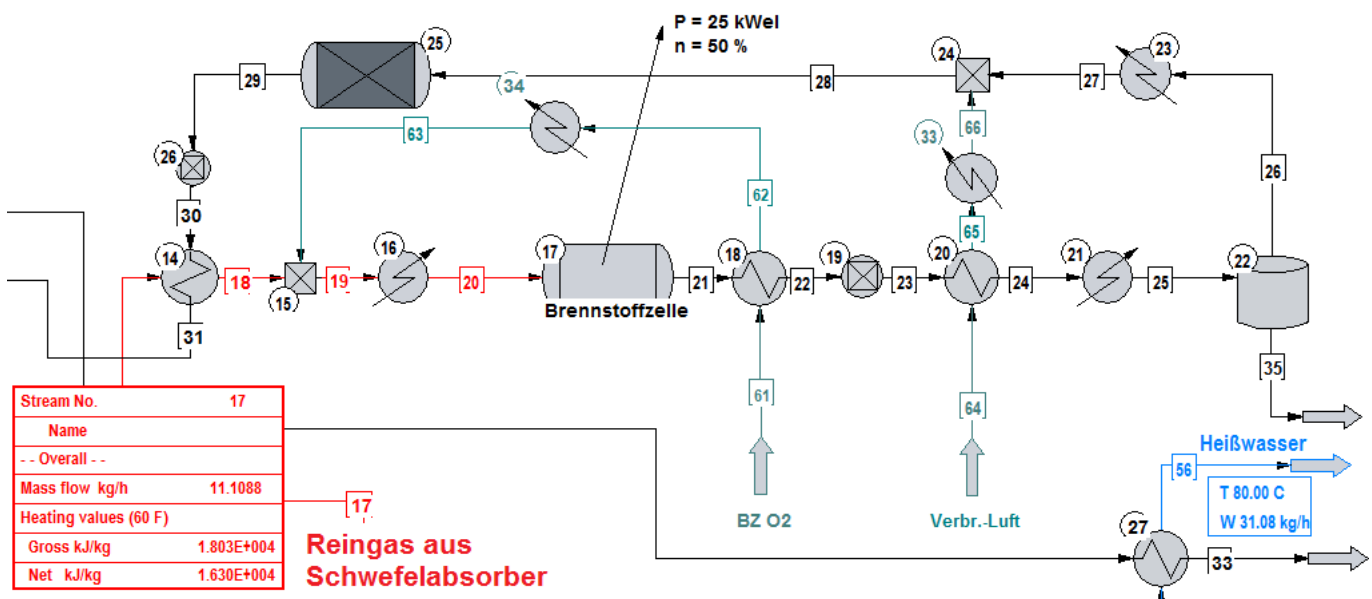
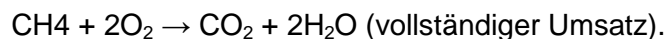
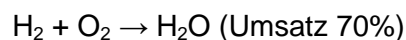


Abb. 6.5-2: Brennstoffzellen-BHKW

Dadurch bedingt, dass eine Brennstoffzelle einen höheren Wirkungsgrad gegenüber einem Gasmotor erwarten lässt, benötigt sie für die gleiche elektrische Leistung entsprechend weniger Brenngas und Brennstoff. Bei einem Gasmotor wurde ein auf den Heizwert des Gases bezogener Wirkungsgrad von 35% angenommen, für eine Brennstoffzelle 50%, belegt durch Versuche mit einer Biogas-SOFC [18]. Dadurch kann der Brennstoff-Massenstrom von 19,23 kg/h bei einem Gasmotoren-Blockheizkraftwerk auf 12,67 kg/h gesenkt werden.

In der Simulation wird der Gasmotor als Gibbs-Reaktor betrachtet (Unit Operation 14 in **Abb. 6.5-1**). Hier findet eine Oxidation sämtlicher brennbarer Stoffe statt.

Die Brennstoffzelle wird hingegen als Gleichgewichtsreaktor betrachtet (Unit Operation 17 in **Abb. 6.5-2**). Im Gegensatz zum Gasmotor werden dort nicht sämtliche brennbaren Gasbestandteile vollständig oxidiert. Erfahrungsgemäß finden in einer Brennstoffzelle ein vollständiger Umsatz von Methan und unvollständige Umsätze von Kohlenmonoxid und Wasserstoff statt. Die Umsatzraten der beiden zuletzt genannten Stoffe lagen beim Betrieb einer Biogas-Brennstoffzelle zwischen 50% und 80% [18]. In der Simulation wurde für beide Reaktionen ein Umsatzgrad von 70% angenommen. Folgende Reaktionen laufen demnach in dem Gleichgewichtsreaktor statt:



Restliche im Synthesegas befindliche Stoffe passieren die Brennstoffzelle inert. Entsprechend verlassen brennbare (z. B. nicht umgesetzter Wasserstoff H_2) und nicht brennbare Bestandteile (z. B. Kohlendioxid CO_2) die Brennstoffzelle. Die brennbaren Bestandteile dieses Abgases können durch eine Nachverbrennung (Unit Operation 25 in **Abb. 6.5-2**) genutzt werden, um das Synthesegas auf die für eine Festoxid-Brennstoffzelle erforderliche Temperatur (ca. 800°C) zu heben.

In der Realität sind für eine Brennstoffzelle deutlich höhere Anforderungen an das Gas zu stellen als an einen Gasmotor. Bei einer Brennstoffzelle muss sichergestellt werden, dass keine Schwefelverbindungen in sie gelangen. Des Weiteren müssen in einem vorgeschalteten Reformier längerkettige Kohlenwasserstoffe (länger als CH_4) in höchstens Methan (CH_4) gespalten werden.

Gerade die zwingend erforderliche aufwändige Gasaufbereitung lassen den Einsatz einer Brennstoffzelle für diesen Pyrolyse-Prozess zurzeit noch fraglich erscheinen. Sollten auf dem Gebiet der Gasreinigung und der Robustheit von Brennstoffzellen deutliche Fortschritte erzielt werden, könnte eine solche Gasnutzung durchaus in Betracht gezogen werden.

7. Massen- und Energiebilanzierung

7.1 Massenbilanz

In den Versuchen wurde ermittelt, dass mit der gefahrenen Einstellung am Brennstoffzufuhrsystem etwa 2,6 kg/h feuchtes Holz in den Reaktor gegeben wurden. Bei der Pyrolyse entstanden dabei etwa 2 kg/h Gas und 0,6 kg/h Asche und Wasser. Die genaue Aufteilung zwischen Asche und Wasser muss in Versuchen in Phase B ermittelt werden.

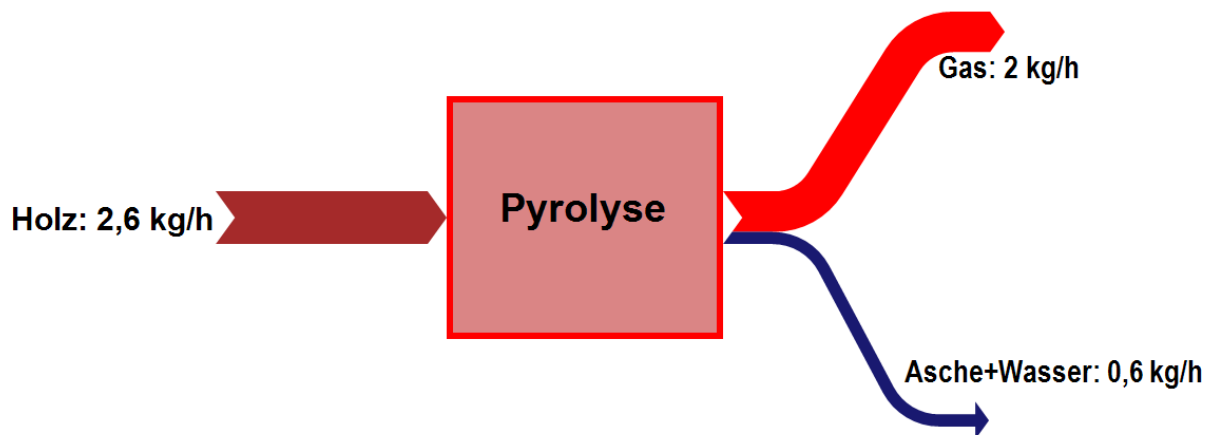


Abb. 7.1-1: Massenbilanz

Ein Teil der Teere kondensiert hinter dem Reaktor in der Kühlschnecke und wird ebenfalls mit dem Wasser und der Asche ausgetragen.

Das Ergebnis der Simulation stimmt trotz kleiner Abweichung recht gut mit der Realität überein (vergleiche hierzu **Abb. 6.1-1**).

7.2 Energiebilanz

Zwei Punkte führen dazu, dass die RATIOTECH-Anlage interne Energiesenken besitzt. Zum einen ist eine gewisse Energiemenge für das Aufheizen des Brennstoffs auf Reaktionstemperatur erforderlich. Zum anderen müssen Wärmeverluste über die Reaktorwand ausgeglichen werden. Die dafür erforderliche Energie muss mindestens im Gasstrom enthalten sein, damit sich die Anlage energetisch rechnet. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zum Energiebedarf der Anlage durchgeführt.

Die Aufheizung des Brennstoffes von 20°C auf 900°C lässt sich vereinfacht in 4 Einzelprozesse unterteilen:

1. Aufwärmen des im Brennstoff enthaltenen Wassers von 20°C auf 100°C,
2. Verdampfen dieses Wassers,
3. Erwärmung des Wasserdampfes von 100°C auf 900°C und
4. Erwärmung des Holzes auf 900°C.

Vernachlässigt wird hierbei die Zersetzung des Holzes, welche einem endothermen Prozess entspricht und zusätzlicher Energie bedarf sowie als Gutschrift die Nichterwärmung der gasförmigen Spaltprodukte und des Wasserdampfes auf 900°C.

Als Brennstoffstrom werden die in den Versuchen ermittelten 2,6 kg/h angesetzt. Der Brennstoff enthielt 40% Wasser. Somit wurden 1,56 kg/h Holz und 1,04 kg/h Wasser zugeführt.

Zu den Einzelprozessen:

1. *Aufwärmen des im Brennstoff enthaltenen Wassers von 20°C auf 100°C:*

Angenommen werden ein Wasserstrom von 1,04 kg/h mit einer Wärmekapazität von 4,18 kJ/kgK und eine Temperaturerhöhung von 80 K. Damit ergibt sich eine erforderliche Heizleistung von etwa 0,1 kW.

2. *Verdampfen des im Brennstoff enthaltenen Wassers:*

Der gleiche wie unter 1. beschriebene Wasserstrom muss verdampft werden. Bei einer Verdampfungsenthalpie von 2.453 kJ/kg werden dafür ca. 0,71 kW benötigt.

3. *Erwärmung des entstandenen Dampfes von 100°C auf 900°C:*

Das verdampfte Wasser wird anschließend auf 900°C erwärmt, sofern die Verweilzeit ausreichend hoch ist. Die Wärmekapazität von Wasserdampf beträgt etwa 2,08 kJ/kg/K und die Temperaturerhöhung 800 K. Damit ergibt sich ein Wärmebedarf von 0,48 kW.

4. *Erwärmung des Holzes von 20°C auf 900°C:*

Zusätzlich zum im Brennstoff enthaltenen Wasser muss das trockene Holz von 20°C auf 900°C gebracht werden. Die Wärmekapazität liegt bei etwa 1,7 kJ/kgK. Dafür werden 0,59 kW benötigt.

Zusammen genommen werden für die Erwärmung von 2,6 kg/h Brennstoff, bestehend aus 1,04 kg/h Wasser und 1,56 kg/h trockenem Holz, etwa 1,88 kW benötigt.

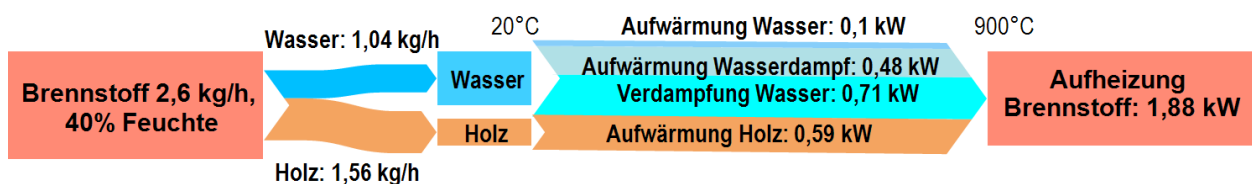


Abb. 7.2-1: Aufheizvorgang des Brennstoffs

Dieser Wert ist insofern interessant, als dass sich dadurch abschätzen lässt, wie viel Brennstoff maximal zugeführt werden kann, ohne die Heizleistung der Versuchsanlage von 6 kW zu erhöhen. Im Grenzfall würden somit etwa 8,3 kg/h desselben Brennstoffes hinzugeführt werden können. Da die Pyrolyse ein endothermer Prozess ist und der Reaktor Wärmeverluste aufweist, liegt der tatsächlich zuführbare Brennstoffstrom deutlich niedriger. In Betrieb konnte ein Wärmeverlust von etwa 2 kW ermittelt werden. Somit stehen noch 4 kW Heizleistung zur

Verfügung. Unter Vernachlässigung der erforderlichen Leistung für die Aufrechterhaltung der Pyrolyse ließe sich ein Brennstoffstrom von maximal 5,5 kg/h realisieren. In der ersten Versuchswoche konnte die Anlage wegen eines Defekts einer Heizung nur mit zusammen 4 kW Heizleistung gefahren werden. Ein stabiler Betrieb war bis zum Ausfall des Eintragssystems möglich. Dies unterlegt die durchgeführten Überlegungen. Mit diesem zur Verfügung stehenden Leistungsüberschuss wäre knapp der zuletzt erwähnte Wert von leicht über 5 kg/h denkbar.

In der bisherigen Fahrweise wurden durch das Aufheizen des Brennstoffes und zum Ausgleich von Wärmeverlusten 3,88 kW Leistung zum Betrieb des Reaktors benötigt. Demgegenüber als Nutzen stehen der Energieinhalt des Gases, der Energieinhalt der Asche und die Abwärme aus dem Kühlen des Gases.

Der Heizwert des Gases beträgt etwa 16 MJ/kg. Mit einem Gasmassenstrom von 2 kg/h ergibt sich daraus eine Leistung von 8,89 kW.

Der Heizwert der kohlenstoffreichen Asche wird mit 20 MJ/kg angenommen. Bei einer gleichen Aufteilung der Rückstände „Asche + Wasser“ (siehe Massenbilanz Abb. 7.1-1) entstünden in dem Prozess 0,3 kg/h Asche. Damit errechnet sich eine Leistung von 1,67 kW. Die kohlenstoffreiche Asche könnte verbrannt werden und dabei Wärme abgeben. Denkbar ist, die Asche als Zuheizung für den Pyrolyse-Prozess zu verwenden, um die elektrisch zugeführte Energie zu verringern.

Die Abwärme des Gases könnte teilweise zum Aufheizen der Biomasse genutzt werden. Dabei stehen etwa 2 kg/h Gas mit einer Wärmekapazität von 1,7 kJ/kgK und ein angenommenes, tatsächlich nutzbares Temperaturgefälle von 500 K zur Verfügung. Dabei könnten 0,47 kW Leistung dem Gas entzogen werden.

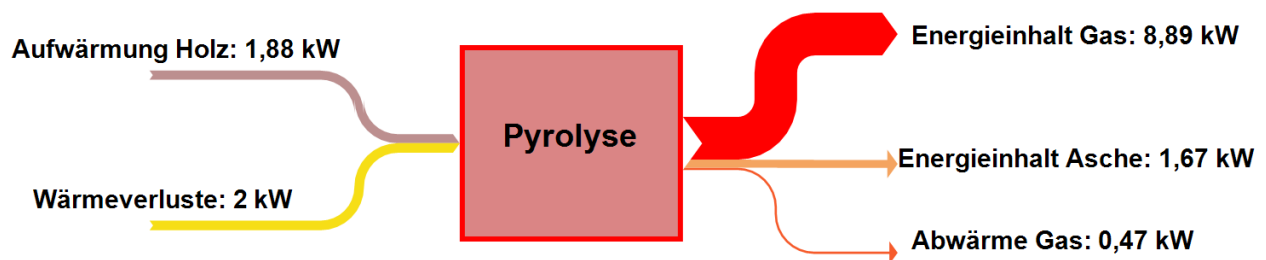


Abb. 7.2-2: Gegenüberstellung der Energieströme

Auf der Nutzenseite kommen so in etwa 11 kW zusammen. Demgegenüber stehen als Aufwand 3,88 kW für das Aufwärmen des Brennstoffes (incl. 40 Ma.-% Wasser) und zum Ausgleich von Wärmeverlusten.

8. Ascheaufbereitung

8.1 Ascheanalysen

Um die Zusammensetzung der in der Kühlturbine anfallenden Aschen zu ermitteln, wurden an der CUTEC zwei Ascheproben auf ihre Zusammensetzung untersucht. Erst mit diesen Ascheanalysen-Werten lässt sich ein Nutzungs- und Recyclingkonzept entwickeln.

Tab. 8.1-1: Zusammensetzung der Kühlturbineasche

Ascheproben vom 25.01.2012			
Element		Asche 1	Asche 2
Name	Symbol	[mg/g]	
Kalzium	Ca	8,9	6,8
Cadmium	Cd	2,6	1,7
Chrom	Cr	0,09	0,1
Eisen	Fe	1,3	1
Kalium	K	1,1	0,72
Magnesium	Mg	1,6	1,5
Molybdän	Mo	0,01	0,01
Natrium	Na	0,15	0,07
Phosphor	P	0,45	0,47
Blei	Pb	13	8,6
Schwefel	S	0,45	0,34
Silizium	Si	8,5	5,4
Zinn	Sn	383	276
Zink	Zn	0,27	0,18
Kohlenstoff	C	305	328
Chlor	Cl	0,45	0,77
Summe		726,87	631,66

kursiv: Werte liegen unter der Nachweisgrenze

Die Aschen bestehen demnach größtenteils aus Zinn (Sn) und Kohlenstoff (C). Beide Elemente sind in ähnlichen Konzentrationen enthalten.

Bei den Zinnrecycling-Versuchen wurde Asche bei 600°C ausgeheizt. Dabei ergab sich ein vergleichbarer Kohlenstoffgehalt von 45,3 %, wenn nur der nachgewiesene Teil aus **Tab. 8.1-1** herangezogen wird. Bei der Asche 1 sind dies 41,2 % (305 g von nachgewiesenen 726,87 g), bei der Asche 2 51,9 % (328 g von 631,66 g).

Das im Rohgas enthaltene Wasser kondensiert beim Herunterkühlen in der Kühlschnecke. Da die Kühlschnecke kontinuierlich die anfallende Staubbelastung in einen Auffangbehälter fördert, wird eine gewisse Menge Wasser mit in diesen Aschebehälter gefördert.

Tab. 8.1-2: Wassergehalt zweier Ascheproben

Ascheprobe	Wassergehalt [%]
Asche Versuch 1 25.01.2012-I	47,94
Asche Versuch 1 25.01.2012-II	45,12

Die entnommenen Ascheproben wiesen einen Wassergehalt von 45 % bis 48 % auf. Hierbei nicht berücksichtigt ist das sich zusätzlich am Boden des Auffangbehälters ansammelnde Wasser. In zukünftigen Versuchen soll jedoch auch diese Wassermenge bestimmt werden.

8.2 Partikelgrößenverteilung

Die Asche wurde mittels Laserbeugung in einem HELOS auf ihre Partikelgrößen untersucht. Es ergab sich die im folgenden Diagramm dargestellte Partikelgrößen-Verteilung.

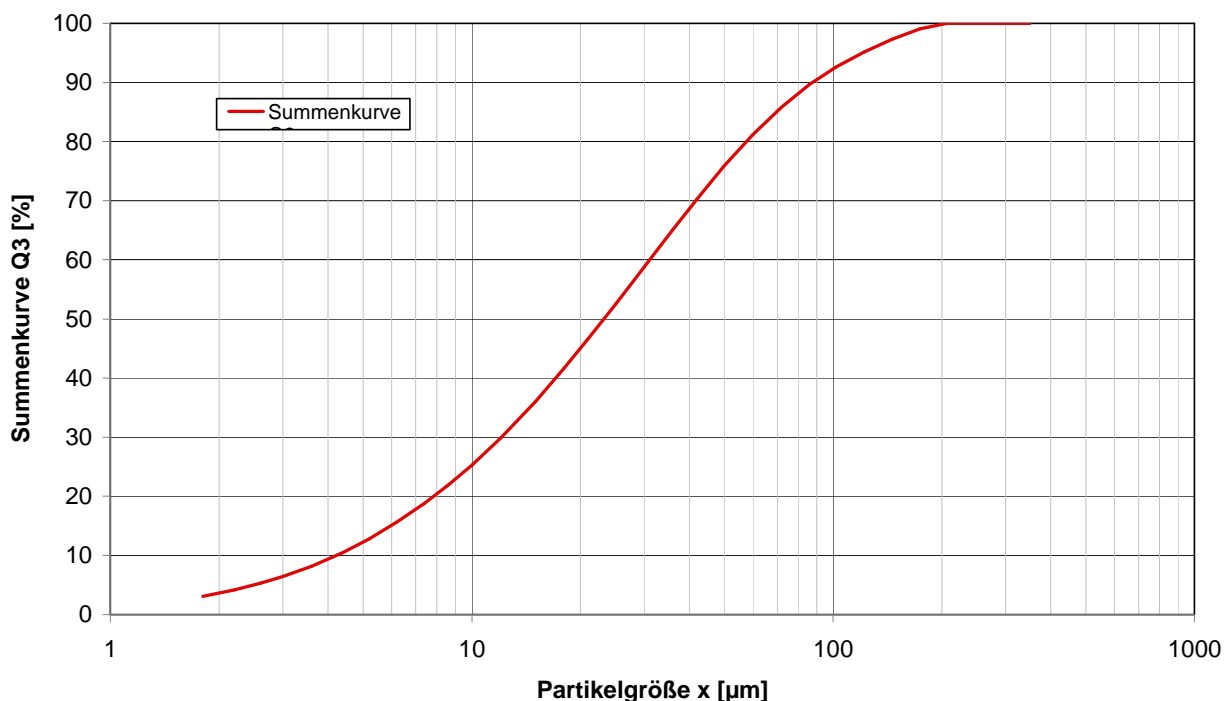


Abb. 8.2-1: Summenkurve Partikelgröße der Asche

Die größten Partikel haben einen Durchmesser von etwa 200 µm. Die mittlere Partikelgröße x_{50} liegt bei 24 µm.

8.3 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen

Damit das gefundene Zinn aus der Asche herausgelöst werden kann, ist es erforderlich, zu wissen, wie es in der Asche vorliegt. Würde es separat von den anderen Aschebestandteilen vorliegen, wäre die Trennung auf Grund der großen Dichteunterschiede einfach. Bei Anhaftungen müsste das Zinn zunächst von den Partikeln gelöst werden.

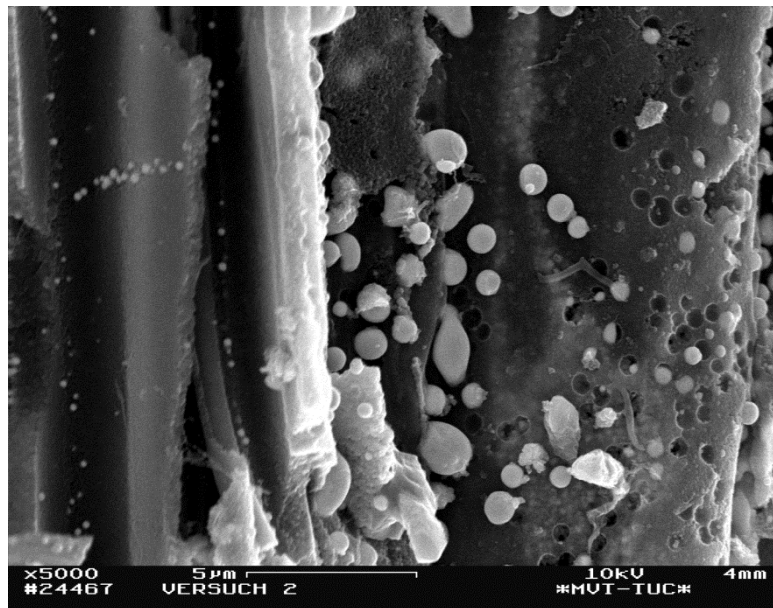


Abb. 8.3-1: REM-Aufnahme der Asche, 5000-fache Vergrößerung

Bei dieser Aufnahme ist ersichtlich, dass das Zinn (helle, kugelförmige Partikel) auf der Asche anhaftet beziehungsweise sich auch in Poren einlagert.

Mit Hilfe von EDX-Analysen lassen sich charakteristische Partikelformen eindeutig Kohlenstoff und Zinn zuordnen.

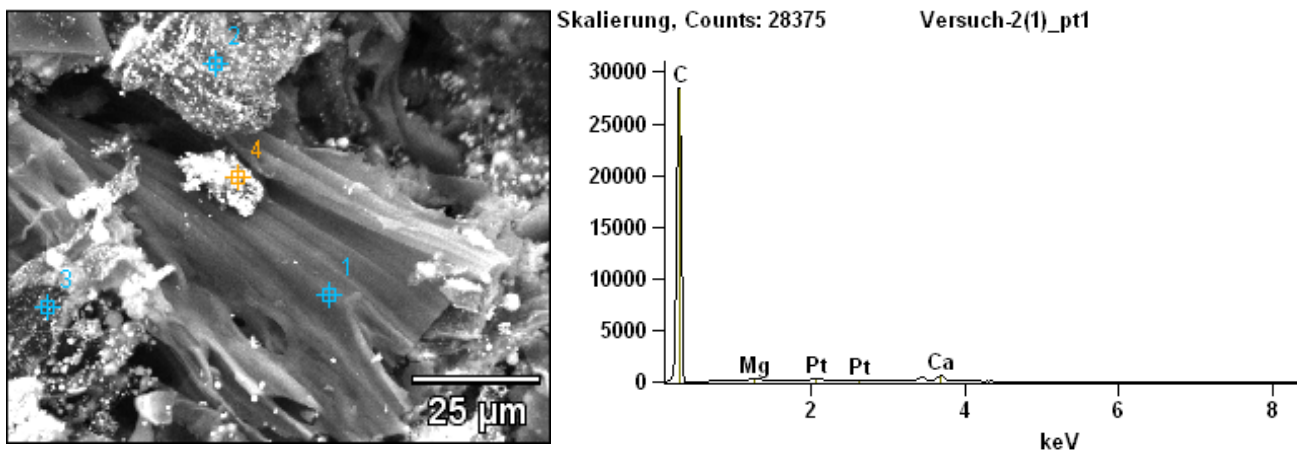


Abb. 8.3-2: REM-Aufnahme und EDX-Analyse vom Punkt 1

Der in der REM-Aufnahme markierte Punkt 1 erwies sich bei der EDX-Analyse als Kohlenstoff (C).

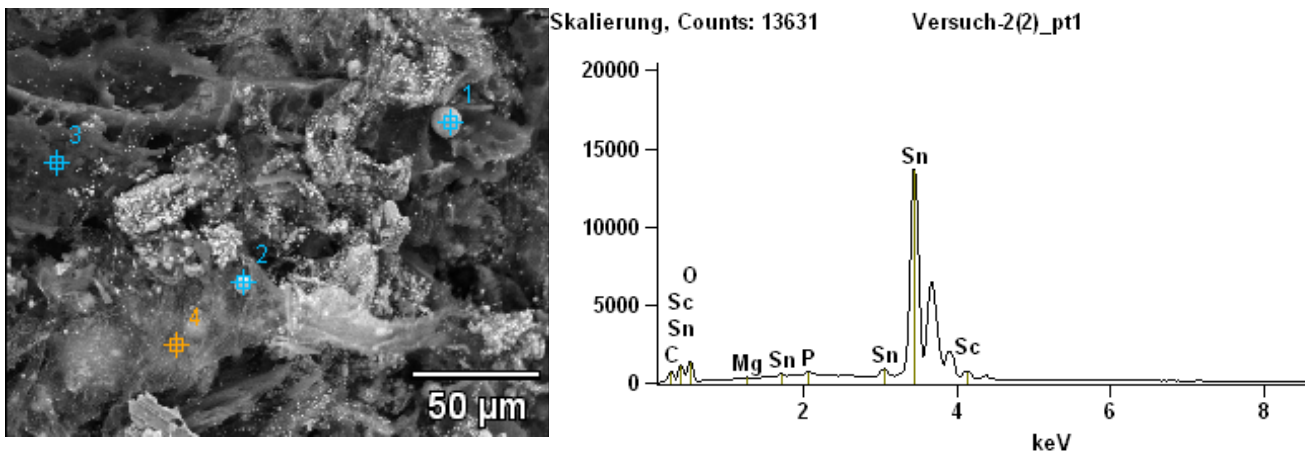


Abb. 8.3-3: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Punktes 1

Der prägnante Punkt 1 dieser REM-Aufnahme wurde als Zinn (Sn) ermittelt.

Bei den großen Partikeln handelt es sich um Kohlenstoff (C). Die feinen Zinnpartikel resultieren aus der Tatsache, dass Zinn als Aerosol mitgetragen wird.

8.4 Zinnrecycling - Chemischer Ansatz

Erste Ideen zum Ascherecycling bestanden darin, entweder das Asche-Zinn-Gemisch leicht anzusäuern und dabei die eigentliche Asche abzuschwemmen oder aber das Gemisch aus Asche und Zinn mit einer starken Lauge zu versetzen. Bei letzterer Variante könnte das Zinn als gelöstes Salz mit der Lauge ausgespült werden. Die Zinnsalze müssten anschließend ausgefällt werden.

Es fanden Tests mit beiden Varianten statt. Als Säure kam 37%-Salzsäure (HCl) zum Einsatz und als Lauge wurde 2-molare Natronlauge (NaOH) verwendet.

Tab. 8.4-1: Zusammensetzung der Aschen, Rohzustand, mit Säure (Salzsäure, HCl) und Lauge (Ätznatron, NaOH) versetzt

Element Name	Symbol	Asche 1, roh [mg/g]	Asche mit HCl [mg/g]	Asche mit NaOH [mg/g]
Kalzium	Ca	8,9	5,2	0,03
Cadmium	Cd	2,6	2,92	0,03
Chrom	Cr	0,09	0,04	0,03
Eisen	Fe	1,3	1,04	0,03
Kalium	K	1,1	0,22	0,47
Magnesium	Mg	1,6	0,83	0,03
Molybdän	Mo	0,01	0,004	0,03
Natrium	Na	0,15	0,05	n.b.

Phosphor	P	0,45	0,2	0,07
Blei	Pb	13	15	0,07
Schwefel	S	0,45	0,1	0,3
Silizium	Si	8,5	0,15	1,3
Zinn	Sn	383	283	54
Zink	Zn	0,27	0,16	0,07
Kohlenstoff	C	305		
Chlor	Cl	0,45		
Summe		726,87	308,914	56,46

kursiv: Werte unter der Nachweisgrenze, n. b.: nicht bestimmbar

Prinzipiell unterscheidet sich die in Säure aufgelöste Asche kaum von der Rohasche. Lediglich der Silizium-Gehalt ist nach dem Lösen in Salzsäure deutlich niedriger als in der Asche im Rohzustand. Ein signifikanter Unterschied ist in der in Natronlauge gelösten Asche erkennbar. Die meisten Elemente liegen unter ihrer jeweiligen Nachweisgrenze. Lediglich Kalium (K), Phosphor (P), Silizium (Si), Zink (Zn) und das in deutlichen Mengen nachgewiesene Zinn (Sn) fanden sich in dieser Probe.

Die herausgelöste Zinnmenge ist beim Säure-Aufschluss deutlich höher. Es fanden sich 283 mg/g in der gelösten Asche von ursprünglich 383 mg/g. Beim Lauge-Versuch konnten lediglich 54 mg/g von ursprünglich 383 mg/g aufgeschlossen werden. Die Reinheit ist hier mit 95,6% (54/56,46) zwar deutlich höher als beim Säure-Versuch mit 91,6% (283/308,914). Jedoch ist die ausgelaugte Zinnmenge absolut gesehen zu gering.

Die in der Summe zu 1000 mg/g fehlende Menge (letzte Zeile in **Tab. 8.4-1**) resultiert aus dem Messverfahren. Nicht die gesamte Probenmenge kann im Allgemeinen aufgeschlossen, also in Lösung gebracht werden. Die in dieser Lösung gefundenen Elemente werden bei der Auswertung wieder auf die ursprüngliche Probenmenge bezogen. Hinzu kommt, dass einige Elemente bei diesem Messverfahren nicht erfasst werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O).

Der Aufschluss funktioniert demnach mit Salzsäure (HCl) deutlich besser als mit Natronlauge (NaOH). Bei der Salzsäure wurden immerhin insgesamt 308,9 mg/g aufgeschlossen, bei der Natronlauge lediglich 56,46 mg/g (letzte Zeile in **Tab. 8.4-1**).

Ein Auslaugen des Zinns aus der Salzsäurelösung würde ein mehrstufiges Verfahren erfordern, bei dem mit unterschiedlich starken Laugen die verschiedenen gelösten Metalle ausgefällt würden. Denkbar und einfacher ist, das gelöste Zinn elektrolytisch aus der Lösung zu entfernen.

8.5 Zinnrecycling - Elektrolytischer Ansatz

Als Ansatz zur elektrolytischen Wiedergewinnung des Zinns aus der Asche diente ein Projekt der TU Clausthal und der CUTEC. Bei dem Projekt soll Zinn aus Weißblechen zurückgewonnen werden. Das Verfahren beruht auf der an der CUTEC vorhandenen Entzinkungsanlage. Aus

dieser Arbeitsgruppe kamen Hinweise zum Herauslösen von Zinn aus der Asche. Es wurde geraten, als ersten Schritt das Auflösen der Asche in der Natronlauge zu verwenden, da hierbei nach den durchgeführten Versuchen die höhere Zinnreinheit vorliegt. In die Lösung werden Elektroden gehalten und Spannung angelegt. An die negative Elektrode lagert sich dann Zinn ab.

Asche wurde an der CUTEC in Natronlauge gelöst. In einem ersten Tastversuch wurden in die Lösung Edelstahl-Stabelektroden gehalten. Der Niederschlag auf der Elektrode konnte mit Salzsäure heruntergespült werden. Die Salzsäure-Lösung wurde anschließend auf Zinn untersucht. Da die Menge des herausgelösten Zinns im Verhältnis zum in die Natronlauge-Lösung eingebrachten Zinn sehr gering war, wurde in den folgenden Versuchen eine Gitterelektrode mit deutlich erhöhter Oberfläche eingesetzt. Die dabei erzielte Rate an herausgelöstem Zinn war weiter wenig zufriedenstellend, so dass weitere Versuche mit ausgebrannter Asche durchgeführt werden sollen. Solche Asche würde auch in einer kommerziellen Anlage anfallen, da der Koksgehalt in der Asche zur Wärmebereitstellung genutzt werden würde.

8.6 Zinnrecycling - Mechanischer Ansatz

Zinn besitzt mit 7.265 kg/m^3 eine gegenüber Kohlenstoff und Silizium (unter 3.000 kg/m^3) vergleichsweise hohe Dichte. Diese könnte man sich bei einer mechanischen Trennung, bspw. in einem Zyklon oder Sieb, zu Nutzen machen. Um dabei das Zinn von den restlichen Asche-Bestandteilen zu trennen, ist es jedoch erforderlich, dass das an und in den Ascheteilchen haftende Zinn aus und von den Aschestücken zuvor getrennt wird.

Bei der Zerkleinerung der Aschen für die oben angeführten chemischen Versuche zum Recyceln des Zinns zeigte sich, dass sich Zinn am Mörser anlagerte. Ein neuer Ansatz war nun, die Asche zwischen zwei Zinnbarren zu mahlen. Idee war, dass sich Zinn aus der Asche an die Zinnbarren anlagern könnte. Durch das Mahlen würde möglicherweise die Aschestruktur gebrochen, so dass auch in Poren haftendes Zinn herausgelöst werden kann.

Tab. 8.6-1: Übersicht mechanische Bearbeitung Asche

	Versuch 1, getrocknet			Versuch 2, getrocknet + ausgeglüht		
	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Differenz [g]	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Differenz [g]
Asche	31,49	31,28	-0,21	8,45	8,35	-0,10
Zinnbarren 1	604,47	603,90	-0,57	603,89	603,67	-0,22
Zinnbarren 2	278,34	277,94	-0,40	277,94	277,80	-0,14
Zinnbarren gesamt	882,81	881,84	-0,97	881,83	881,47	-0,36

Bei einem ersten Versuch, in dem getrocknete Asche eingesetzt wurde, sanken die Massen der beiden Barren von 604,47 g und 278,34 g auf 603,90 g und 277,94 g. Somit verloren die Barren zusammen 0,97 g Zinn. Bei der Asche kam es zu Verlusten, da sie beim Zermahlen staubte.

Zudem setzte sich Asche an den genutzten Handschuhen nieder. Diese Verluste konnten nicht spezifiziert werden. Das Aschegewicht sank trotzdem weniger stark als erwartet. Die Masse der Asche nahm um lediglich 0,21 g ab. Da anzunehmen ist, dass deutlich mehr Asche über die Handschuhe und dem aufgewirbelten Staub verloren ging, wird Zinn von den Barren in die Asche eingebracht worden sein. Das eigentliche Ziel, Zinn aus der Asche herauszuholen, wurde so nicht erreicht.

Ein zweiter Versuch erfolgte mit Asche, die nach dem Trocknen ausgeglüht wurde und dadurch um ihren Kohlenstoffgehalt reduziert wurde. Dabei zeigte sich ein vergleichbares Verhalten. Sowohl Barren als auch gemahlene Asche verloren an Gewicht.

Darauf aufbauend wird erwogen in einer Kugelmühle Zinnkugeln zum Zermahlen der Asche einzusetzen. Auf den Zinnkugeln könnte sich dann das beim Zerkleinern der Asche frei gewordene Zinn anlagern. Ein Vergleich mit Stahl- und Keramikugeln wird ebenfalls erwogen.

8.7 Fazit Zinnrecycling

Die dargestellten Verfahren erscheinen zu aufwändig, als dass das Zinnrecycling dezentral an jeder einzelnen Anlage mit den gering anfallenden Aschemengen stattfinden könne. Zudem findet beim nasschemischen und elektrolytischen Aufbereiten lediglich ein Verschieben der Problematik von der festen in die flüssige Phase statt.

Die Asche soll nun durch Verbrennen zum einen um ihren Kohlenstoffanteil befreit werden und kann dadurch zum anderen einen Teil der erforderlichen Prozesswärme bereitstellen. Im Nebeneffekt können dabei zumindest die organischen toxischen Zinnverbindungen geknackt werden, wobei Zinnoxid entstünde.

Der Plan für die Demonstrationsanlage sieht vor, den Rückstand der Reststoffverbrennung im Filter aufzufangen. Naheliegender ist ein Konzept der Ascheaufbereitung, wonach die geringen Mengen an jeder Anlage gesammelt und zentral aufbereitet werden. Dies würde auch die Rückgewinnung des Zinns mit hohem Wirkungsgrad sicherstellen. Beispielhaft als Stand der Technik sei das FLUWA-Verfahren der Fa. BSH Umweltservice AG (Sursee, Schweiz) genannt, mit dessen Hilfe ca. 50 % der Schweizer Filteraschen behandelt und auf Rostaschequalität gebracht werden [19]. Anfallende Schwermetalle werden in den Stoffkreislauf zurückgeführt. Das sehr aufwändige Verfahren kann wegen des Zentralgedankens wirtschaftlich arbeiten.

8.8 Alterung des Zinnbades

Mit zunehmender Versuchslaufzeit könnten sich im Zinnbad die mit dem Brennstoff eingetragenen Schwermetalle ansammeln. Um dies zu überprüfen, wurde Zinn dem Bad entnommen und die gegossenen Zinnbarren untersucht.

Tab. 8.8-1: Zusammensetzung Zinnbarren

Element		Barren I KW04		
		ICP-OES	Aufschluss	RFA
Name	Symbol	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
Zinn	Sn	695,0	848,0	934,5
Antimon	Sb	32,0	27,0	30,2
Blei	Pb	18,0	23,0	10,250
Kupfer	Cu	6,1	7,8	8,363
Palladium	Pd	n.n.		6,563
Silber	Ag	n.n.		5,215
Eisen	Fe	n.n.		1,922
Indium	In	n.n.		1,470
Wismut	Bi	n.n.		0,437
Cadmium	Cd	n.n.		
Nickel	Ni	n.n.		
Selen	Se	n.n.		
Summe		751,100	905,800	998,919

n.n.: nicht nachgewiesen

Der erste Zinnbarren wurde zunächst mittels Aufschluss und ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie) untersucht. Die anschließende RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) kam jedoch zu ähnlichen Ergebnissen, so dass bei der Vermessung der weiteren Barren lediglich die deutlich einfachere durchführbare RFA zum Einsatz kam.

Wie in **Tab. 8.8-2** zu sehen ist, wurde eine leichte, stetige Abreicherung von Zinn tatsächlich festgestellt. Allerdings ging dies nicht parallel einher mit einer kontinuierlichen Konzentrationssteigerung anderer Metalle. So scheinen sich die in größeren Mengen vorhandenen Elemente Antimon, Blei und Kupfer auf relativ konstanten Niveaus einzuregeln. Palladium verschwand nahe vollständig. Mit zunehmender Zeit stieg die Zahl der detektierten Metalle an. Ihre Konzentrationen blieben auf sehr geringem Niveau. Noch nicht gesucht wurde nach Alkali- und

Erdalkalimetallen, die möglicherweise die undetektierte Differenz von 20 mg/g in der Probe *KW 44.2012* verursachen (Anmerkung: Gerät detektiert nur Elemente mit einem Atomgewicht oberhalb Magnesium).

Tab. 8.8-2: Entwicklung von Schwermetallkonzentrationen im Reaktorbad¹

	KW 04.2012	KW 16.2012	KW 44.2012²⁾
	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
Zinn	934,5	923,0	919,8
Antimon	30,200	22,867	23,588
Blei	10,250	27,083	25,300
Kupfer	8,363	8,463	8,953
Palladium	6,563	6,672	0,662
Silber	5,215	5,417	0,534
Eisen	1,922	4,307	0,235
Indium	1,47	1,298	0,207
Wismut	0,437	0,219	0,024
Cadmium		0,514	0,033
Nickel		0,137	0,123
Selen		0,007	0,003
Arsen			0,081
Haffnium			0,024
Chrom			0,222
Iridium			0,013
<i>Summe</i>	998,92	999,984	979,506

¹⁾ Gemessen mit Röntgenfluoreszenzanalyse, ²⁾ Durchschnittswert von zwei Probenahmestellen

Ein Grund für die Abreicherung des Zinns liegt in dem Umstand, dass trotz des niedrigen Dampfdrucks ein Teil des Materials kontinuierlich in die Gasphase geht (s. Kap. 8.3).

9. Konzeptionierung einer 25 kW_{el}-Demonstrationsanlage

Der RATIOTECH-Pyrolyse-Prozess hat einen nennenswerten Wärmebedarf, besonders beim Einsatz feuchter Biomassen. Neben dem Aufheizen des Brennstoffs müssen Wärmeverluste der Anlage sowie Wärme für den endothermen Pyrolyse-Prozess, also die Brennstoffzersetzung, ausgeglichen werden. Eine Demonstrationsanlage muss demnach ein hoch-effizientes Wärmerückgewinnungskonzept aufweisen. Ein elektrisches Aufheizen des Zinnbades wie in der derzeitigen Versuchsanlage würde sich in der energetischen Bilanz nicht rechnen.

Mit der kohlenstoffreichen Asche, dem verbrauchten Biodiesel des Nass-Elektrofilters und dem darin gelösten Teer stehen der Anlage jedoch hochkalorische Stoffströme für die Wärmebereitstellung zur Verfügung. In einer Brennkammer würden die Reststoffe verbrannt werden. Das heiße Abgas kann den Pyrolyse-Reaktor aufheizen.

Dem Gasmotor entweichen ebenfalls heiße Abgase, die zur Vorwärmung des Brennstoffs zur Verfügung stehen. Eine weitere Vorwärmung des Brennstoffs soll durch die Nutzung der Abwärme des heißen Roh-Synthesegases erfolgen.

Durch überschüssige Wärme kann Warmwasser oder sogar Heißdampf erzeugt werden.

Die auf eine 25 kW_{el} erweiterte ChemCAD-Simulation der gesamten Demonstrationsanlage zeigt, dass trotz des erheblichen Wärmebedarfs des Pyrolyseprozesses nennenswerte nutzbare Abwärmeströme erzielt werden (s. **Abb. 9-1**).

Abwärme kann aus dem heißen Motorenabgas, dem noch heißen Synthesegas und dem Abgas aus der Reststoffverbrennung entnommen werden. In der dargestellten ChemCAD-Simulation wurden sie zur Warmwasserbereitstellung (Wassertemperatur 80°C) herangezogen.

Wie aus dem Sankey-Diagramm in **Abb. 9-2** zu ersehen ist, stehen dem Aufwand von 96 kW aus der Biomasse und 20,81 kW aus dem Biodiesel/RME, welches dem Nass-Elektrofilter zuzuführen ist, Verluste von 35,1 kW und Nutzen von 81,71 kW gegenüber. Der Nutzen setzt sich aus 25 kW elektrischer Leistung und 56,71 kW Abwärme in Form von Heißwasser zusammen.

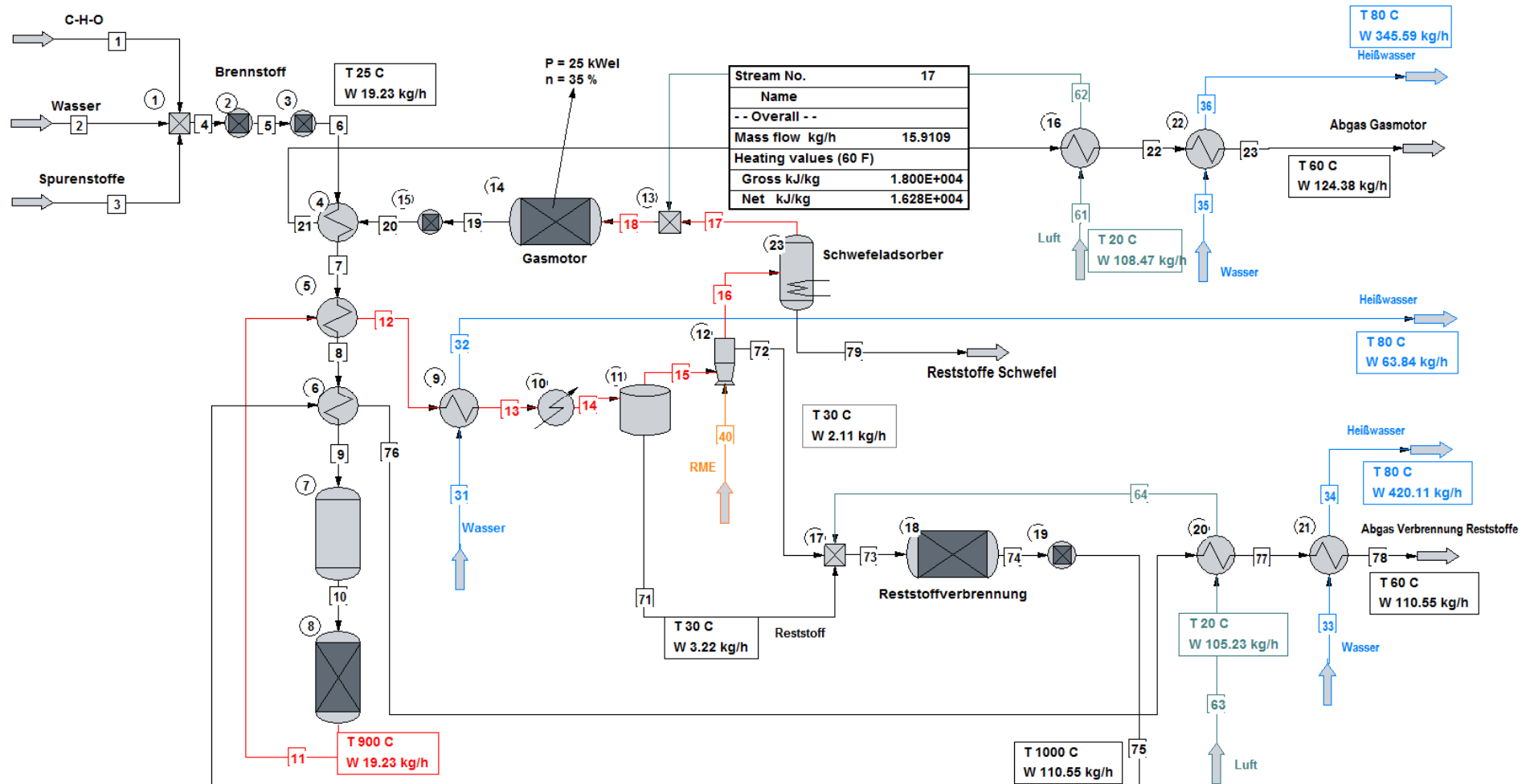


Abb. 9-1: 25 kW_{el}-Demonstrationsanlage in der ChemCAD-Simulation

Ein auf der Simulation basierende Enthalpiebilanz verdeutlicht die nutzbaren und aufzuwendenden Enthalpieströme.

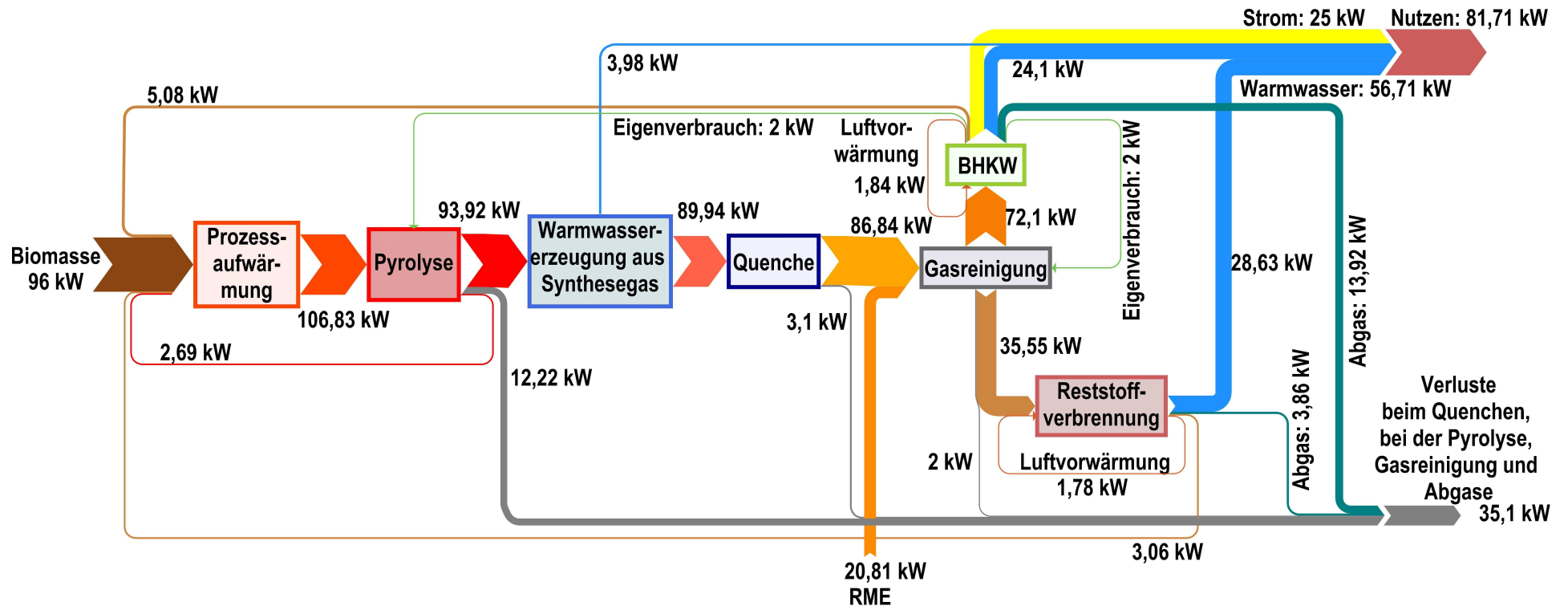


Abb: 9-2: Sankey-Diagramm

Nach dem Modell ist für eine elektrische Leistung von $25 \text{ kW}_{\text{el}}$ ein Biomasseinput von $96 \text{ kW}_{\text{therm}}$ notwendig. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von $26 \%_{\text{brutto}}$. In die Gesamtbilanz eingehen muss ferner der Eintrag des Absorptionsmediums Biodiesel bzw. Rapsmethylesters, dessen Energieinhalt nach der Wäsche für den Brenner genutzt werden soll. Danach verbleiben $21,4 \%_{\text{el,netto}}$.

Wegen der dezentralen Ausrichtung und der relativ geringen Anlagengröße besteht ein großes Potential der Abwärmenutzung. Dieses beträgt $48,5 \%$ (bezogen auf Biomasse und RME). Insgesamt ergibt sich somit ein nennenswerter energetischer Gesamtwirkungsgrad von 70% .

Der elektrische Wirkungsgrad des Prozesses erscheint auf den ersten Blick eher unterdurchschnittlich. Die Biomasseverordnung aus dem Jahr 2001 [20] als Ausführungsbestimmung zum ersten EEG vom 29. März 2000 schreibt für Feuerungsanlagen mit Dampfturbinenprozessen und Altholzeinsatz elektrische Mindestwirkungsgrade von sogar 25% (brutto) vor. Dies gilt ab Anlagengrößen von 5 MW_{el} .

Für komplexere Inputstoffe wie z.B. Stroh sind solche Vorgaben jedoch nur schwierig zu halten. So zeigt eine Zusammenstellung, beauftragt von der dänischen Energiebehörde, dass für Kraftwerke mit weniger als 5 MW_{el} nur Stromwirkungsgrade (Volllast und netto) von ca. 21 bis 23% erreicht werden (s. **Tab. 9.1-2**) [21]. Beim ersten geplanten deutschen Strohkraftwerk in Emlichheim sieht es mit 19% nicht besser aus [22]. Die RATIOTECH-Anlage mit einem Stromwirkungsgrad von $21,4 \%$ (netto) ist demnach sogar gegenüber wesentlich größeren Anlagen konkurrenzfähig, wenn es um komplexe Biomassen geht.

Tab. 9.1-1: Stromwerte dänischer Strohheizkraftwerke [21]

	Rudkøbing	Haslev	Slagelse	Masnedø	Grenå	Måbjerg	Maribo/ Sakskøbing
Stromleistung (netto)	2,3 MW	5,0 MW	11,7 MW	8,3 MW	18,6 MW	28 MW	9,3 MW
Wärmeleistung	7,0 MJ/s	13,0 MJ/s	28,0 MJ/s	20,8 MJ/s	60,0 MJ/s	67 MJ/s	20,3 MJ/s
Volllast Stromwirkungsgrad (netto)	21%	23%	27%	26%	18%	27%	29%
Jahres-Stromwirkungsgrad	17%	17%	22%	23%	14%	20%	26%

Zieht man aktuelle Anlagen in ähnlicher Größenordnung heran, kommt man zu einem ähnlichen Bild. Die Firma Spanner Re² gibt für seine neuen Produkte die Kombinationen $30/70$ und $45/105 \text{ kW}_{\text{el}}/\text{kW}_{\text{therm}}$ an bei Verbräuchen von 30 bzw. 45 kg/h Holzhackschnitzeln [23]. Rechnet man mit einem Heizwert des Holzes von 17 MJ/kg , so ergeben sich Feuerungswärmeleistungen von 142 und 213 kW . Dies entspricht elektrischen Bruttowirkungsgraden von $21,1 \%$. Die RATIOTECH-Technologie mit $21,4 \%_{\text{netto}}$ liegt aufgrund der hohen Gasqualität etwas darüber.

Mit der Entwicklung des ORC-Prozesses (ORC: Organic Rankine Cycle) wurde dieser besonders für Anlagen im Bereich $0,15$ bis 5 MW_{el} attraktiv. Kennzeichen dieses Prozesses ist die Verwendung von Thermalöl anstatt Wassers bzw. Dampfes. Wegen der kleineren Anlagengröße ist die Möglichkeit der Wärmeabnahme wesentlich besser und meist auch primäres Ziel der Betreiber. Der elektrische Wirkungsgrad liegt bei lediglich 11 bis max. 19% ; i.d.R. bei ca. 15 bis 16% [24].

10. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wurden nach einer dynamischen Methode durchgeführt, bei der möglichst alle Kosten und Erlöse erfasst und mit einer individuellen Steigerung oder Senkung über einen Zeitraum von 20 Jahren belegt werden. Den Aufbau der Rechnungen zeigt **Abb. 10-1**.

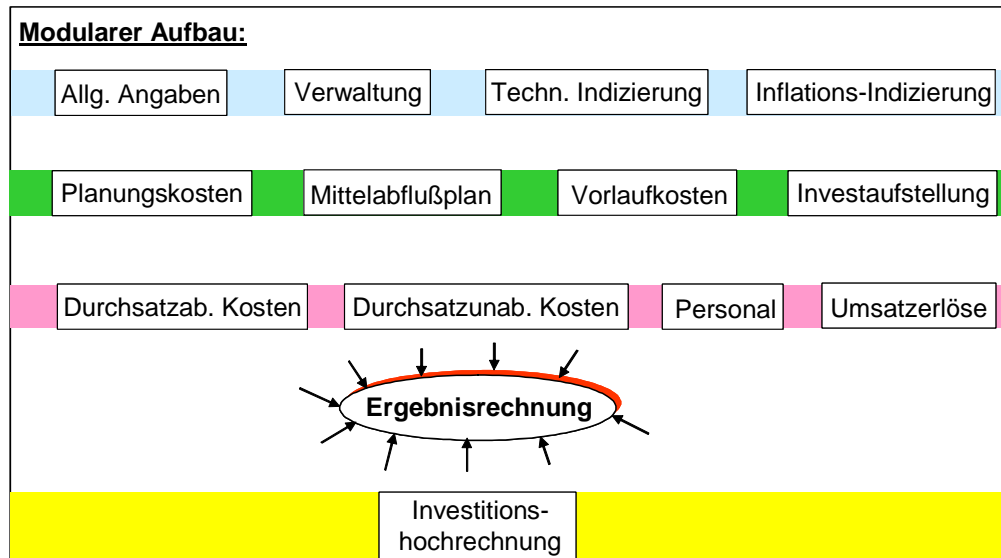


Abb. 10-1: Aufbau der Berechnungen der Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung wurde für zwei Anlagengrößen durchgeführt: 20 und 50 kW_{el}. Als Modell-Anlage diente die Größe von 20 kW_{el}. Wesentliche Ausgangsdaten zeigt **Tab. 10-1**.

Tab. 10-1: Ausgangsdaten der Modellanlage von 20 kW_{el} (Auszug)

Feuerungswärmeleistung = 71 kW _{therm}	
Output= 20 kW _{el} Strom 30 kW _{therm} Wärme	Erlöse: 20 ct/kWh im Startjahr (Strom) 5 ct/kWh im Startjahr (Wärme)
Biomasse-mengen: Holz = 30 t/a Halmgut = 72 t/a	Bezugspreise: Holz = 100 €/t Halmgut = 50 €/t
Gesamtinvest = 285.600,- €	Reparatur/Wartung/Unterhaltung = 4,5 %/a
Personalbedarf = ein Schlosser mit 40 % seiner Arbeitszeit	Kalkulierte Betriebsstunden: 6.000 h/a

Der Investkostenermittlung zugrunde liegt das in **Abb. 10-2** dargestellte Apparatefließbild.

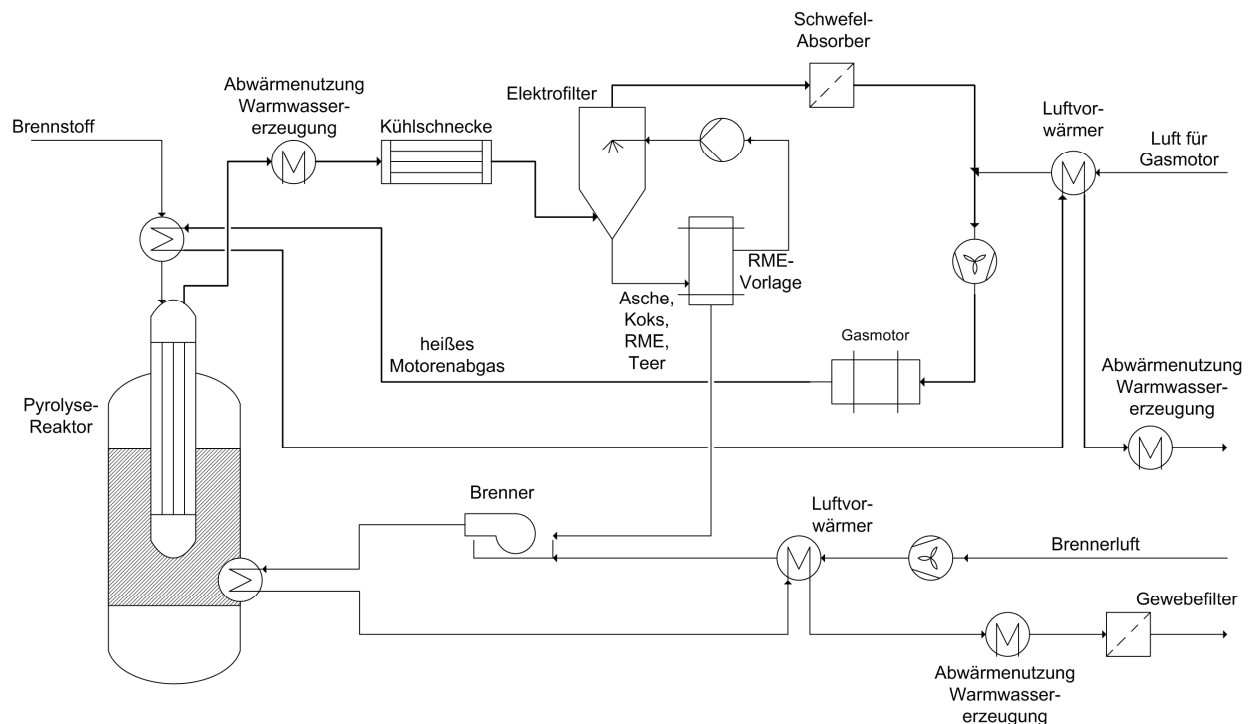


Abb. 10-2: Apparatefließbild des RATIOTECH-Verfahrens als Ergebnis von Phase A

Die Einzelkosten der Bauteile wurden darauf aufbauend aus öffentlich zugänglichen Quellen und aus vertraulich abgegebenen Angeboten zusammengestellt. Die Kostengruppe E-+L-Technik wurde mit 15 % der Apparatekosten angesetzt; Rohrleitungen und Betonunterbau mit 10 %. Für die Kosten von Anlagentechnik und Bau wurden zusätzlich 10 % Unvorhergesehenes eingeplant. Die Zusammenstellung aller investkostenabhängigen Größen zeigt **Tab. 10-2**.

Tab. 10-2: Aufstellung der investkostenabhängigen Größen für die 20 kW_{el}-Modellanlage

Bezeichnung	Invest [t€]	Kalk. Nutzungsdauer [a]	RWU [% v. AK ³⁾]
Planungskosten auf Seiten Bauherrn	15,0	-	-
Detail Engineering ¹⁾	5,0	-	-
Montage, Inbetriebsetzung, Probetrieb	10,0	-	-
Summe Genehmigungsgebühren	1,6	-	-
Biomasselager	10,0	15	2
Biomassezuführung	15,0	4	10
Pyrolysereaktor	30,0	8	4
Kühlschnecke, 5 WT ²⁾ , Schwefel-Adsorber	25,0	12	7
E-Filter	12,0	15	6
Blockheizkraftwerk (gesamt)	40,0	8	5

Brenner, Taschenfilter	20,0	15	5
Pumpen, Behälter, Saugzug	11,0	12	7
Rohrleitungen, Betonunterbau	15,3	15	1
E- + L-Technik	23,0	15	6
Umbauter Raum	10,0	25	0
Anschluß des Energieversorgers	10,0	15	0,5
Erstausstattung Ersatz- und Verschleißteillager	7,3	-	15
Unvorhergesehenes	20,1	20	5
Bauzeitinsen	5,3	-	-
Summe	285,6	-	-

¹⁾ bei wiederholten Bau; ²⁾ WT=Wärmetauscher; ³⁾ AK= Anschaffungskosten

Zum Vergleich seien Investkosten der Firma *Spanner* dargestellt. Ein Betreiber veröffentlichte für zwei im Dezember 2011 in Betrieb gegangenen 45 kW_{el}-Module einen Gesamtinvest von 600.000 € [25]. Ein Jahr zuvor war allein für ein 45 kW_{el}-Modul ein Invest von 500.000 € erforderlich [26].

Führt man mit den angegebenen Daten die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die Modellanlage durch, ergibt sich ein ernüchterndes Ergebnis: Sie ist deutlich im Minus, was an der Größe DB III (Deckungsbeitrag III = Wertschöpfung - Summe Kosten) ablesbar ist (**s. Tab. 10-3**).

Tab. 10-3: Ergebnisdarstellung für die ersten zehn Betriebsjahre

Werte in €	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Kosten INPUT	-6.600	-6.732	-6.867	-7.004	-7.144	-7.287	-7.433	-7.581	-7.733	-7.888
Erlöse Strom + Wärme	33.000	33.837	34.697	35.581	36.489	37.423	38.382	39.369	40.382	41.424
sonst. Erlöse	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMME ERLÖSE	26.400	27.105	27.830	28.577	29.345	30.136	30.950	31.787	32.649	33.536
Beseitigung Aschen	1.224	1.248	1.273	1.299	1.325	1.351	1.378	1.406	1.434	1.463
WERTSCHÖPFUNG	25.176	25.857	26.557	27.278	28.020	28.785	29.571	30.381	31.215	32.074
Gehälter Angestellte	13.311	13.711	14.122	14.546	14.982	15.432	15.895	16.371	16.863	17.368
SUMME PK	13.311	13.711	14.122	14.546	14.982	15.432	15.895	16.371	16.863	17.368
Instandhaltungskosten	12.860	13.117	13.379	13.647	13.920	14.198	14.482	14.772	15.067	15.369
sonst. durchsatz.abh.Kosten	7.007	4.313	4.374	4.436	4.499	4.563	4.628	4.694	4.762	4.830
durchsatz.unabh.Kosten	3.346	3.413	3.481	3.551	3.622	3.694	3.768	3.844	3.921	3.999
Verwaltungskosten	1.470	1.499	1.529	1.560	1.591	1.623	1.655	1.689	1.722	1.757
Gewerbsteuer	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Abschreibungen	24.913	24.913	24.913	24.913	25.091	25.091	25.091	25.091	26.854	26.854
Zinsen	9.658	9.658	9.658	9.693	9.693	9.693	9.693	10.134	10.134	10.134
SUMME KOSTEN	72.565	70.624	71.457	72.346	73.398	74.294	75.212	76.595	79.323	80.311
DB III	-47.389	-44.768	-44.900	-45.067	-45.377	-45.509	-45.641	-46.214	-48.107	-48.237

Schlüsselt man die Kosten auf, so fallen besonders die kapitalabhängigen Anteile auf (**s. Abb. 10-3**). Allein Abschreibung und Zinsen machen fast 45 % aus.

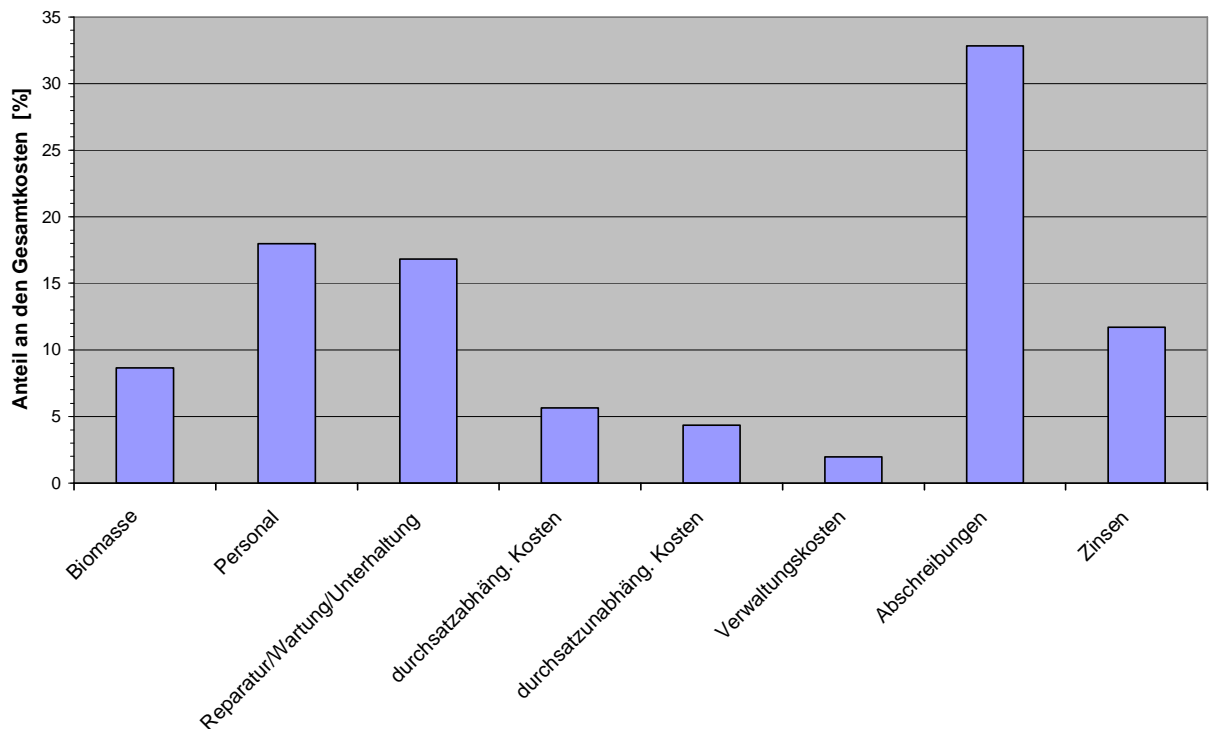


Abb. 10-3: Kostenverteilung im zweiten Betriebsjahr bei der Modellgröße 20 kW_{el}

Im Anlagenbau ist allgemein bekannt, dass die Investitionskosten mit der Anlagengröße nur degressiv steigen, d.h. der spezifische Invest pro Kapazitätseinheit sinkt. Allgemein gilt die Formel $I = I_0 \cdot (K/K_0)^x$, wobei der Exponent branchenspezifisch ist (I=Investkosten, K=Kapazität). So wird in der chemischen Industrie meist mit 0,6 gerechnet und im Kraftwerksbau mit 0,8. In der vorliegenden Arbeit wird der Mittelwert, d.h. 0,7 angesetzt, um auf größere Stromproduktionsgrößen zu rechnen. Beispielhaft wird dies mit 50 kW_{el} durchgeführt. **Tab. 10-4** stellt dar, dass der Betrieb auch dann noch im Minus ist. Das Verhältnis von Einnahmen zu Verlust aber hat sich deutlich verbessert.

Tab. 10-4: Ergebnisdarstellung der ersten 10 Betriebsjahre für die Größe 50 kW_{el}

Werte in €	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Kosten INPUT	-21.900	-22.338	-22.785	-23.240	-23.705	-24.179	-24.663	-25.156	-25.659	-26.173
Erlöse Strom + Wärme	82.500	84.593	86.743	88.953	91.224	93.557	95.956	98.422	100.955	103.560
sonst. Erlöse	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMME ERLÖSE	60.600	62.255	63.958	65.712	67.518	69.378	71.293	73.265	75.296	77.387
Beseitigung Aschen	3.060	3.121	3.184	3.247	3.312	3.378	3.446	3.515	3.585	3.657
WERTSCHÖPFUNG	57.540	59.133	60.774	62.465	64.206	66.000	67.847	69.750	71.711	73.731
Gehälter Angestellte	13.311	13.711	14.122	14.546	14.982	15.432	15.895	16.371	16.863	17.368
SUMME PK	13.311	13.711	14.122	14.546	14.982	15.432	15.895	16.371	16.863	17.368
Instandhaltungskosten	23.494	23.964	24.443	24.932	25.431	25.939	26.458	26.987	27.527	28.078
sonst. durchsatz.abh.Kosten	7.007	4.313	4.374	4.436	4.499	4.563	4.628	4.694	4.762	4.830
durchsatz.unabh.Kosten	5.753	5.868	5.986	6.105	6.227	6.352	6.479	6.609	6.741	6.876
Verwaltungskosten	1.470	1.499	1.529	1.560	1.591	1.623	1.655	1.689	1.722	1.757
Gewerbesteuer	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Abschreibungen	42.465	42.465	42.465	42.465	42.784	42.784	42.784	42.784	45.729	45.729
Zinsen	16.574	16.574	16.574	16.636	16.636	16.636	16.636	17.372	17.372	17.372
SUMME KOSTEN	110.074	108.393	109.493	110.680	112.150	113.329	114.535	116.506	120.715	122.009
DB III	-52.534	-49.260	-48.718	-48.215	-47.944	-47.329	-46.688	-46.756	-49.004	-48.278

Ausgehend von der letztgenannten Betriebsgröße wurden Sensitivitätsanalysen zu wesentlichen die Wirtschaftlichkeit beeinflussenden Größen durchgeführt. Wie **Abb. 10-4** darstellt, müssten die Investkosten um 60 % sinken, bis der DB III in den positiven Bereich übertritt.

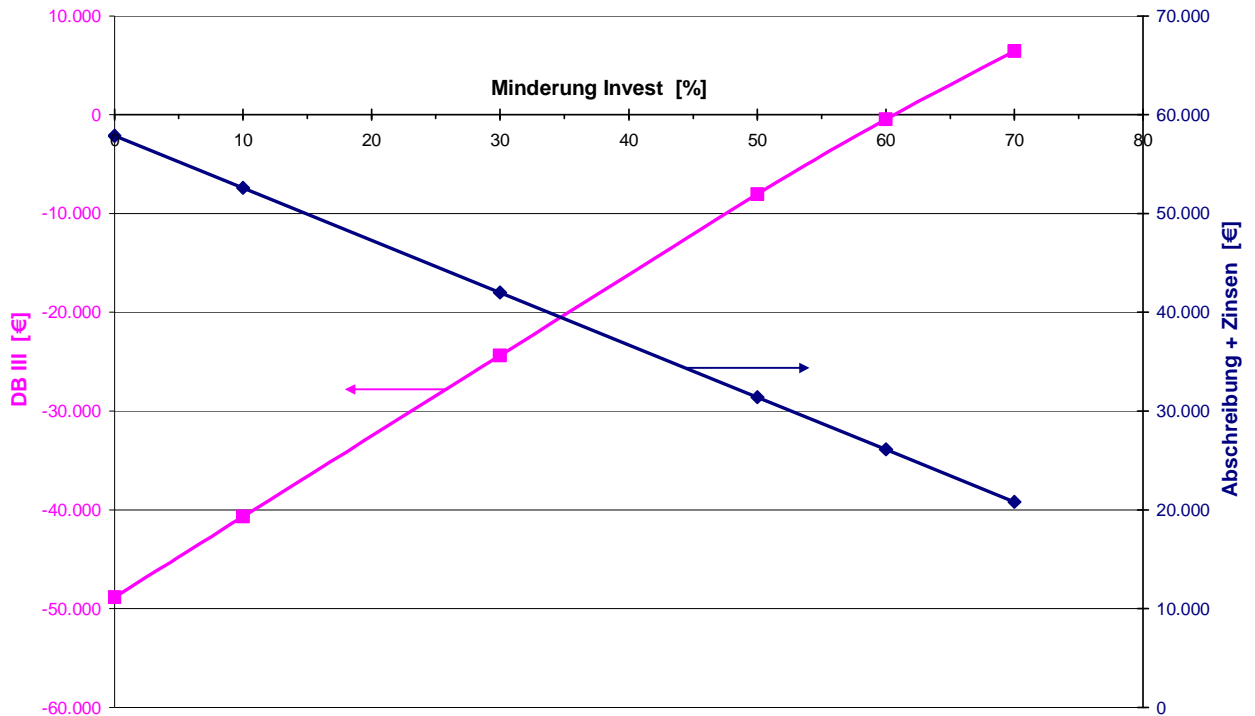


Abb. 10-4: DB III und investabhängige Größen als Funktion der Investkostenminderung

Dies erscheint unrealistisch trotz des Umstandes, dass auf dem Gebiet der Regenerativen Energien bei den Photovoltaikanlagen durch Spezialisierung und Skaleneffekte eine unerwartete Kostendegression stattfand [27]. Deutlich zu sehen aber ist, wie sensibel die Wirtschaftlichkeit auf die Minderung des Investvolumens reagiert. So wird bei einer Minderung der Kapitalkosten um 30 % der Verlust schon halbiert. Daher soll im Folgenden ein Blick auf die Einnahmeseite geworfen werden. Hauptquelle ist der Stromerlös bzw. die Einsparung von Stromkosten bei Selbstversorgern. Wie Veröffentlichungen zur Strompreisentwicklung seit Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes im Jahr 2000 zeigen, ist der Bezugspreis für einen durchschnittlichen 3-Personen-Haushalt in Deutschland bis Oktober 2012 um ca 85 % gestiegen (s. **Abb. 10-5**). Die Entwicklung verlief relativ stetig.

Die Erhöhung der Strompreise traf die Industrie in der hier interessanten Bezugsgrößenordnung sogar noch stärker als die Verbraucher. Mit einem Anstieg von 6,05 ct/kWh auf 14,02 ct/kWh lag die Steigerung hier sogar bei 131 % ! Nur die Großverbraucher wurden durch Abgabenbefreiungen von politischer Seite ökonomisch geschützt.

Anmerk.: Die hier interessante Bezugsgrößenordnung beträgt ca 120 MWh/a bei der Größe 20 kW_{el} und 300 MWh/a bei der Größe von 50 kW_{el}.

Durch die starke Erhöhung der staatlichen Steuern, Abgaben und Umlagen in 2013 in Höhe von 2,7 ct/kWh [28] sind die Regenerativen Energien in die politische Diskussion geraten. Aber auch eine verstärkte Unterstützung fossil betriebener Kraftwerke würde durch den Druck zum Bau

neuer Anlagen (Bem.: Als Ersatz für die abzuschaltenden Atomkraftwerke sowie den Ersatz von Altanlagen) höchstens zu einer leichten Abschwächung der Steigerungsraten führen.

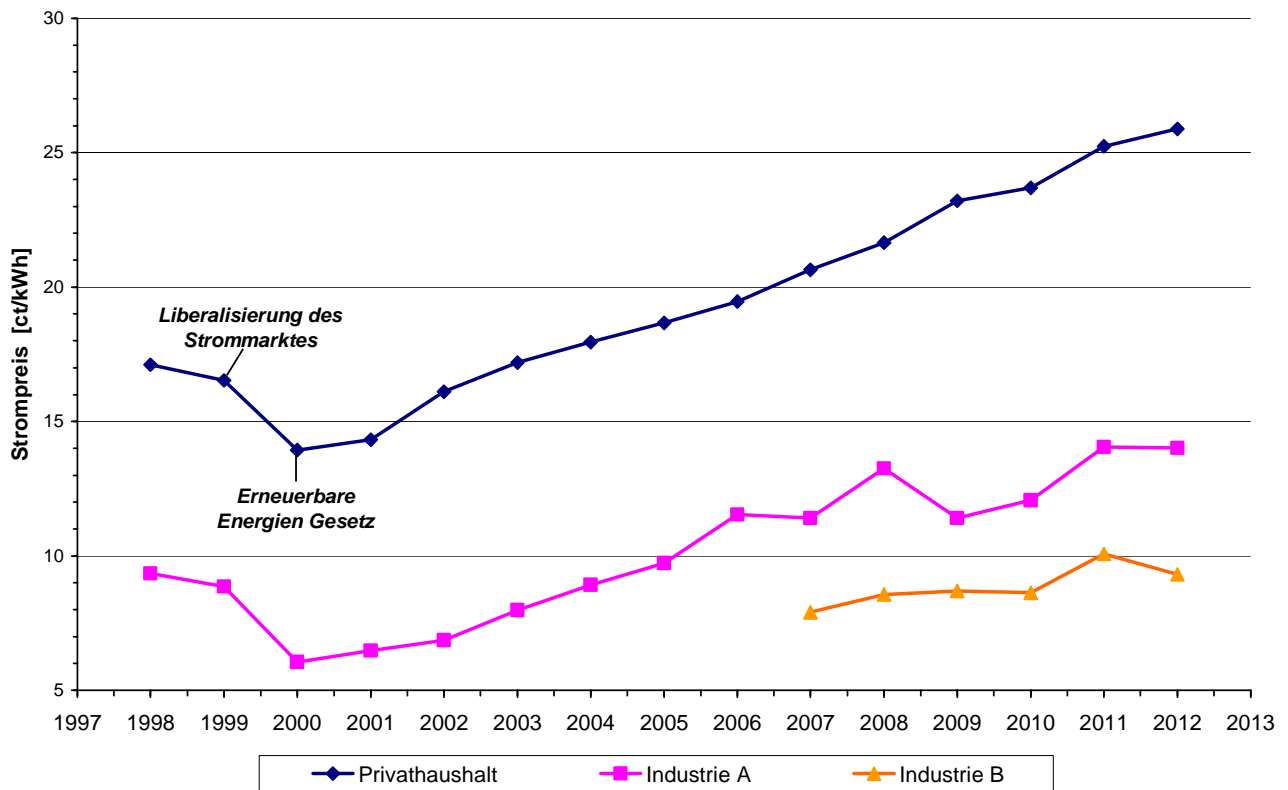


Abb. 10-5: Strompreisentwicklung in Deutschland [28]

Privathaushalt: Drei-Personen-Haushalt mit einem Jahresverbrauch von 3.500 kWh

Industrie A: durchschnittlicher Strompreis für die Industrie incl. Stromsteuer bei einem Jahresverbrauch von 160 bis 20.000 MWh

Industrie B: durchschnittlicher Strompreis für industrielle Großverbraucher mit einem Jahresverbrauch von 70.000 bis 150.000 MWh

Wie die entsprechende Sensitivitätsanalyse zeigt, vermindert sich der Verlust der RATIOTECH-Anlage stark, wenn der Strompreis steigt (s. Abb. 10-6). Bei einem Preis von 36,5 ct/kWh für die 50 kW_{el}-Anlage erfolgt der Übertritt in den positiven Bereich. Dies wäre eine Steigerung von 82,5 % gegenüber dem Ansatz von 20 ct/kWh. Dabei ist eine Erhöhung des Wärmebezugspreises nur mit 2 % pro Jahr kalkuliert.

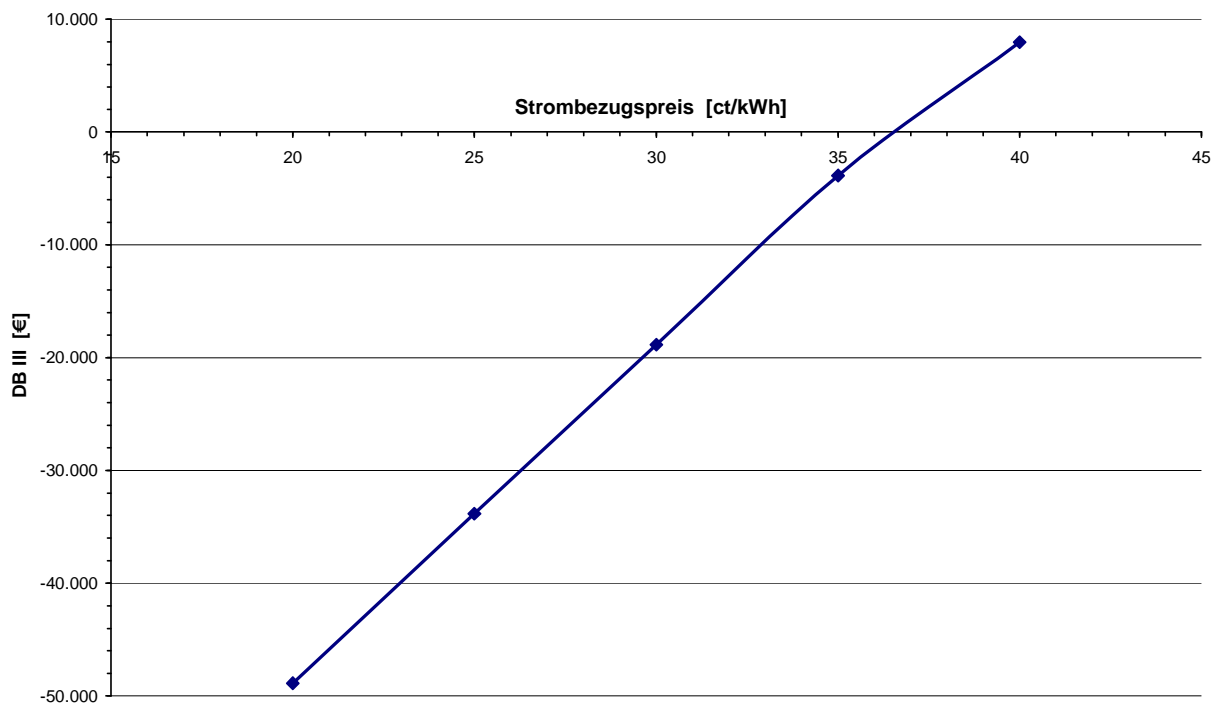


Abb. 10-6: Abhängigkeit des DB III vom Strombezugspreis

Als **Fazit** der durchgeführten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen kann insgesamt festgehalten werden:

1. Die Strompreisentwicklung für Privathaushalte und kleine Industrieunternehmen kommt den Marktchancen der RATIOTECH-Technologie sehr entgegen. Bei einer Reduzierung der Produktionskosten und einer weiteren Steigerung des Markt-Strombezugspreises ist mit einer Marktreife im Zeitraum 2017 bis 2022 zu rechnen.
2. Die Vermarktung der RATIOTECH-Technologie muss so erfolgen, dass Standardgrößen angeboten werden. Ziel muss die deutliche Reduzierung der Produktionskosten gegenüber dem jetzigen Stand sein. Anzustreben sind mindestens 30 %.
3. Die RATIOTECH-Technologie muss so attraktiv werden, dass in hohen Stückzahlen produziert werden kann.
4. Komparativer Konkurrenzvorteil der RATIOTECH-Technologie gegenüber Holz-Vergasern ist die Einfachheit des Reaktors. Und die damit verbundene Möglichkeit, andere Biomassen als Holz einzusetzen. Darauf sollte bei den weiteren Entwicklungsarbeiten der Schwerpunkt gelegt werden.
5. Die Anlage muss stark automatisiert werden, um den Betreuungsaufwand noch unter den Ansatz der Modellanlage setzen zu können.
6. Angestrebt waren ursprünglich Anlagengrößen im Bereich von 20 bis 50 kW_{el}. Der Markteintritt sollte mit 50 kW_{el} erfolgen.

12. Literaturverzeichnis

- [1] NBank-Vorhaben: *Entwicklung eines Biomassevergasers*; FKZ W3-80015535, Antragsteller: Fa. RATIOTECH Blockheizkraftwerk-Handelsgesellschaft mbH (Meinersen), Laufzeit 12.2006 – 12.2009
- [2] <http://www.novis.de> mit Unterseiten, Zugriff Mai 2013
- [3] mündliche Mitteilung eines Ofenbauers an Herrn H. Müller, 1. Quartal 2012
- [4] Vorläufige Ergebnisse im Verbundvorhaben *Prozessorientierte Biomassebewertung*; erstellt durch KIT-ITC, Fördermittelgeber: BMWi im Rahmen IGF über AIF und GVT, FKZ 17223 BG, 07.2011 bis 12.2013
- [5] Seemann, M.C.; Biollaz, S.M.A.; Stucki, S.: *Thermo-chemical analysis of the production of SNG from wood*. In: *15th European Biomass Conference & Exhibition*, Berlin, 7.-11. Mai 2007
- [6] Milne, T.A.; Elam, C.C. und Evans, R.J.: *Hydrogen from Biomass – State of the Art and Research Challenges*. Report No. IEA/H2/TR 02/001 for the International Energy Agency, Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen – Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials, NREL, Golden Colorado, 2002
- [7] Nussbaumer, T.; Neuenschwander, P; Hasler, P.; Jenni, A. und Buehler, R.: *Energie aus Holz – Vergleich der Verfahren zur Produktion von Wärme, Strom und Treibstoff aus Holz*. Schlussbericht für das Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern, 1997
- [8] Li, C. und Suzuki, K.: *Tar property, analysis, reforming mechanism and a model for biomass gasification – An overview*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, S. 594 – 604, 2008
- [9] Milne, T.A.; Evans, R.J. und Abatzoglou, N.: *Biomass Gasifier „Tars“: Their Nature, Formation and Conversion*. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25357, Golden Colorado, 1998
- [10] Köppel, W.; Bahjour, S. und Reimert, R.: *Teerreformierung – ein schon gelöstes Problem?* In: DGMK-Tagungsbericht 2006-2, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung Energetische Nutzung von Biomassen, 24.-26.04.2006, Velen, Westfalen, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg 2006
- [11] Klemm, M.: *Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation*. Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 6 Energietechnik, Nr. 525. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005
- [12] Hasler, P.; Buehler, R. und Nussbaumer, T.: *Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifier*. Schlussbericht für das Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern, 1997

-
- [13] Bauermeister, U.; Kuschel, S. und Spindler, H.: *Rapsölmethylester als Kühl- und Reinigungsmittel bei der Biomassevergasung*. In: *DGMK-Tagungsbericht 2006-2, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung Energetische Nutzung von Biomassen*, 24. -26.04.2006, Velen, Westfalen, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg 2006
- [14] Boerrigter, H. S.; van Paasen, V. P. und Bergmann, P. C. A.: *Präsentation: Status update of OLGA technology development, Pilot demonstration of tar removal, complete test facilities & new OLGA research topic*. ThermoNET Meeting Helsingor, Denmark, 17. - 20. Oktober 2003
- [15] BOERRIGTER, H., M. BOLHÅR-NORDENKAMPF, E. P. DEURWAARDER, T. ERIKSSON, J. W. KÖNEMANN, R. RAUCH, S. V. B. VAN PAASEN und J. PALONEN: *OLGA Optimum Improving the economics of integrated biomass gasification plant by extension of the functionalities of the OLGA tar washer, ECN-E-06-048*. Energy research Centre of the Netherlands (ECN), 2006
- [16] Könemann, J.-W. und van Paasen, S.V.B.: *Präsentation: OLGA Tar removal 4 MW_t commercial demonstration*. In: *15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin*, 7. – 11. Mai 2007
- [17] *Biokraftstoffe – eine vergleichende Analyse*, Herausgeber: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow 2006
- [18] Dietrich, R.-U.; Lindermeir, A.; Oelze, J.: *High-efficient biogas electrification by an SOFC-system with combined steam & dry reforming*. 10th European SOFCForum, 26.–29. Juni 2012, Luzern, Schweiz
- [19] Technische Beschreibung FLUWA-Filter & Flugaschenwäsche; BSH Umweltservice AG, Sursee (Schweiz), <http://www.bsh.ch>
- [20] *Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (Biomasseverordnung)* vom 21.Juni 2001, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001 Teil I Nr. 29, ausgegeben zu Bonn am 27.06.01
- [21] *Stroh als Energieträger: Technik-Umwelt-Ökonomie*, 2. Aufl. Hrsg: Center für Biomasse-Technologie 1998
- [22] <http://www.bekw.de>
- [23] <http://www.holz-kraft.de>
- [24] http://www.search-document.com/pdf/2/turboden-200kw.html/5_TF-Duvia_Turboden.pdf
- [25] Niebuhr, C.: *Hackschnitzelanlage für Strom und Wärme*, Allerzeitung vom 2.03.2013
- [26] Roquette, C.: *Inbetriebnahme und Monitoring einer Holzvergasungsanlage*; Bachelorarbeit Hochschule Offenburg, Nr. Jo 11/10B, SS 2010

-
- [27] Bünting, H.; van Lith, T.: *Chancen und Herausforderungen der Energiewende*; in *Kraftwerkstechnik-Sichere und nachhaltige Energieversorgung*, Bd. 4; Hrsg.: M. Beckmann und A. Hurtado, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 978-3-935317-87-0, 2012, S. 33-41
- [28] <https://www.bdew.de> mit Datei *121026_BDEW_Strompreisanalyse_Oktober 2012_Update_26.10.2012.pdf*

13. Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1-1	Vergleich alter, bis April verwendeter Reaktor (li.) und neuer Reaktor (re.)	S. 11
Abb. 3.2-1	Keramikrohr und Heizwendel	S. 11
Abb. 3.2-2	Fixierung der Heizrohre im Behälterboden	S. 12
Abb. 3.2-3	Gegenüberstellung alte (li.) und neue Heizkerne (re.)	S. 13
Abb. 3.3-1	Behälterdeckel unisoliert (alt, li) und isoliert mit aufgesetzter Glocke (neu, re.)	S. 14
Abb. 3.4-1	Charakteristische Temperaturen während des Meilenstein-Versuchs mit Stroh	S. 15
Abb. 3.4-2	Charakteristische Temperaturen während des Meilenstein-Versuchs mit Holz	S. 15
Abb. 4.1-1	Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Zinnbadtemperatur, HHS: Holzhackschnitzel	S. 18
Abb. 4.1-2	Methan- und ΣC_xH_y -Gehalte in Abhängigkeit von der Zinnbadtemperatur	S. 18
Abb. 4.1-3	Heizwert in Abhängigkeit von der Zinnbadtemperatur	S. 19
Abb. 4.1-4	H ₂ /CO-Verhältnis im Pyrolysegas in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur	S. 19
Abb. 5.2-1	Beispielhafte Gas- und Heizwerte aus Phase A	S. 25
Abb. 6.1-1	Grundfließbild des physikalisch-chemischen Modells in ChemCAD	S. 27
Abb. 6.3-1	Ergebnis Sensitivitätsanalyse „Teerbildung“	S. 28
Abb. 6.4-1	Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zur Gaszusammensetzung	S. 29
Abb. 6.5-1	Gasmotoren-BHKW	S. 31
Abb. 6.5-2	Brennstoffzellen-BHKW	S. 31
Abb. 7.1-1	Massenbilanz	S. 33
Abb. 7.2-1	Aufheizvorgang des Brennstoffs	S. 34

Abb. 7.2-2	Gegenüberstellung der Energieströme	S. 35
Abb. 8.2-1	Summenkurve Partikelgröße der Asche	S. 37
Abb. 8.3-1	REM-Aufnahme der Asche, 5000-fache Vergrößerung	S. 38
Abb. 8.3-2	REM-Aufnahme und EDX-Analyse vom Punkt 1	S. 38
Abb. 8.3-3	REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Punktes 1	S. 39
Abb. 9-1	25 kW _{el} -Demonstrationsanlage in der ChemCAD-Simulation	S. 46
Abb. 9-2	Sankey-Diagramm	S. 47
Abb. 10-1	Aufbau der Berechnungen der Wirtschaftlichkeit	S. 49
Abb. 10-2	Apparatefließbild des RATIOTECH-Verfahrens als Ergebnis von Phase A	S. 50
Abb. 10-3	Kostenverteilung im zweiten Betriebsjahr bei der Modellgröße 20 kW _{el}	S. 52
Abb. 10-4	DB III und investabhängige Größen als Funktion der Investkostenminderung	S. 53
Abb. 10-5	Strompreisentwicklung in Deutschland	S. 54

14. Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1-1	Übersicht Gaswerte, Mittelwerte der Versuchspunkte	S. 16
Tab. 4.2-1	Bestimmung des Zinn-Gehaltes	S. 20
Tab. 4.3-1	Chlorgehalte der Biomassen Stroh und Holz	S. 21
Tab. 4.4-1	Übersicht Teeranalytik, Rohgas	S. 22
Tab. 4.4-2	Übersicht Teeranalytik, Reingas	S. 22
Tab. 5.1-1	Schwefelverbindungen in Roh- und Reingas bei Einsatz von Stroh	S. 24
Tab. 8.1-1	Zusammensetzung der Kühlturmasche	S. 36
Tab. 8.1-2	Wassergehalt zweier Ascheproben	S. 37
Tab. 8.4-1	Zusammensetzung der Aschen	S. 39
Tab. 8.6-1	Übersicht mechanische Bearbeitung Asche	S. 41
Tab. 8.8-1	Zusammensetzung Zinnbarren	S. 43
Tab. 8.8-2	Entwicklung von Schwermetallkonzentrationen im Reaktorbad	S. 44
Tab. 9.1-1	Stromwerte dänischer Strohheizkraftwerke	S. 48
Tab. 10-1	Einige Ausgangsdaten der Modellanlage von 20 kW _{el}	S. 49
Tab. 10-2	Aufstellung der investkostenabhängigen Größen für die 20 kW _{el} -Modellanlage	S. 50
Tab. 10-3	Ergebnisdarstellung für die ersten zehn Betriebsjahre	S. 51
Tab. 10-4	Ergebnisdarstellung der ersten 10 Betriebsjahre für die Größe 50 kW _{el}	S. 52

15. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AK	Anschaffungskosten
AP	Arbeitspaket
BHKW	Blockheizkraftwerk
DB	Deckungsbeitrag
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
E-Filter	Elektrofilter
E+L	Elektro- und Leittechnik
HHS	Holzackschnitzel
I	Investkosten
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie
Kap.	Kapitel
K	Kapazität
KW	Kalenderwoche
mbu	Maschinenbau Ummern GmbH
PG	Permanentgas
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RME	Rapsmethylester
RWU	Reparatur / Wartung / Unterhaltung
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
WT	Wärmetauscher