

Schlußbericht

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben Nr. 12938 N:

**Auswahl und Erprobung eines beständigen Feuerfestmaterials und Entwicklung
eines Simulationsprogramms für Festbettvergaser**

Laufzeit: 01.07.2001 bis 30.06.2003

Forschungsstellen:

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg

Dipl.-Ing. R. Goldschmidt, Dr.-Ing. E. Erich, Prof. Dr.-Ing. K.G. Schmidt

Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH (DIFK), Bonn

Dipl.-Min. H. Wuthnow, Prof. Dr. J. Pötschke

Universität Siegen

Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT), Siegen

Dipl.-Ing. S. Weil, Prof. Dr.-Ing. W. Krumm

Inhaltsverzeichnis:

1	Zusammenfassung	7
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	10
3	Ziel des Forschungsvorhabens	12
4	Durchgeführte Forschungsarbeiten	12
4.1	Der Gegenstromvergaser	13
4.1.1	Aufbau des Gegenstromvergasers	13
4.1.2	Messdatenerfassung am Gegenstromvergaser	14
4.1.3	Typische Gaszusammensetzung, Heizwerte und Prozessdaten des Gegenstromvergasers	16
4.2	Das Feuerfestmaterial	20
4.2.1	Der Einfluss einer reduzierenden Atmosphäre auf FF-Werkstoffe	20
4.2.2	Der Alkalidampfangriff	22
1.1.3	Die mechanische Beanspruchung durch Abrieb	22
1.1.4	Der Schlackenangriff	23
1.1.5	Die Hinterkorrosion	24
1.3	Auswahl der FF-Materialien	24
1.3.1	Wichtige Kennwerte der ausgesuchten FF-Materialien	25
1.3.2	Positionierung der FF-Materialien im Gegenstromvergaser	26
1.4	Betrieb des Gegenstromvergasers	27
1.5	Untersuchungen, Analysen und Prüfungen der FF-Materialien (DIFK)	29
1.5.1	Probenahme	29
1.5.2	Ascheanalysen	29
1.5.3	Makroskopische Beschreibung	31
1.5.4	Gefügekundliche und mikroanalytische Untersuchungen an den Steinen	34
1.5.4.1	Stein 1 (45 Gew.-% Al_2O_3)	34
1.5.4.2	Stein 2 (59 Gew.-% Al_2O_3)	35
1.5.4.3	Stein 3 (78,5 Gew.-% Al_2O_3)	36
1.5.5	Gefügekundliche und mikroanalytische Untersuchungen an den Betonen	39
1.5.5.1	Beton 1 (68 Gew.-% Al_2O_3)	39
1.5.5.2	Beton 2 (45 Gew.-% Al_2O_3)	42

1.6	Auswertungen der Untersuchungen am FF-Material	44
1.7	Beurteilung der eingesetzten feuerfesten Zustellung	48
1.8	Ein mathematisches Modell zur Beschreibung eines Festbettvergasers (LEUVT)	50
1.8.1	Grundlagen des mathematischen Modells	50
4.8.2	Beschreibung des mathematischen Modells	51
4.8.3	Geometrie und Diskretisierung	55
4.8.4	Chemische Reaktion	56
4.8.5	Wärmeübertragung im Festbett	57
4.8.6	Beschreibung des Masseflusses	58
4.9	Kombination zu einem Gesamtmodell	59
4.10	Berechnungsergebnisse mit dem Simulationsmodell	60
4.10.1	Gaskonzentration am Reaktoraustritt	60
4.10.2	Heizwert des berechneten Produktgases	63
4.10.3	Berechnungsergebnisse in verschiedenen Reaktorzellen	64
4.10.4	Temperaturfeld innerhalb des Reaktors	67
4.11	Vergleich der Berechnungsergebnisse mit experimentellen Daten	71
4.11.1	Gemessene Produktgaszusammensetzung	72
4.11.2	Einfluss verschiedener Betriebsparameter	73
4.12	Zusammenfassung und Ausblick	75
5	Wirtschaftliche Bedeutung	77
6	Beabsichtigte Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse	78
7	Durchführende Forschungsstellen	79
8	Literatur	80
9	Anhang	83
9.1	Eingabedialoge und Einstellungsmöglichkeiten des Simulationsprogramms	83

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1:	Temperaturverteilung in einem Gleichstromvergaser	11
Abb. 2:	Verfahrensfließbild des Gegenstromvergaser	13
Abb. 3:	Anlagenschema und Prozessdatenübersicht des Gegenstromvergaser	15
Abb. 4:	Typische Gaszusammensetzung des Schwachgases	16
Abb. 5:	Heizwert des Schwachgases über einen Versuchslauf	17
Abb. 6:	Volumenströme des Schwachgases und der Zuluft über einen Versuchslauf	18
Abb. 7:	Temperaturverteilung im Gegenstromreaktor	19
Abb. 8:	Gemessene Gastemperaturen des Schwachgases	20
Abb. 9:	Einbau des FF-Materials im Gegenstromvergaser	27
Abb. 10:	Die ausgebauten Feuerfestmaterialien (O = oben, M = mitte, U = unten)	31
Abb. 11:	Längsschnitte durch die Segmente von unten (heiß, links) nach oben(kalt, rechts)	32
Abb. 12:	Elementverteilungsspektrum von Stein 1, heiße Zone, weit unter der Oberfläche	35
Abb. 13:	Sekundär Elektronenbild einer Bruchfläche von der Steinoberfläche (links) ins Gefüge hinein, REM, 20kV.	36
Abb. 14:	Elementverteilungsbild zu Abb. 13	37
Abb. 15:	Elementspektrum von Beton 1 im Übergangsbereich unter der Oberfläche	40
Abb. 16:	Morphologie einer Bruchfläche von Beton 1 im heißen Bereich, REM, 20kV	41
Abb. 17:	Elementverteilungsbild zu Abb. 16 mit Na in blau, K in grün, Cl in rot	41
Abb. 18:	Das System $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, nach J. F. Schairer	45
Abb. 19:	Das System $K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, nach R. R. Franco und J. F. Schairer	46
Abb. 20:	Zerlegung der kontinuierlichen Vorgänge in ruhende Beschreibung von chemischer Reaktion, Trocknung und Temperaturfeldberechnung sowie Bewegung	54
Abb. 21:	Übergang vom Bilanzraum zur Diskretisierung des Bilanzraums in einzelne Zellen	55
Abb. 22:	Charakterisierung der Elemente durch ihren Schwerpunkt	56
Abb. 23:	Dreidimensionale Darstellung eines Volumenelementes	56
Abb. 24:	Darstellung des Masseflusses „Feststoff“.	59
Abb. 25:	Programmablaufplan	60
Abb. 26:	Berechnete Zusammensetzung des Produktgases am Reaktorausgang	62
Abb. 27:	Berechnete Temperatur des Produktgases am Reaktorausgang	62
Abb. 28:	Berechneter Gasvolumenstrom am Reaktoraustritt bei der Reaktortemperatur am Vergaseraustritt	63
Abb. 29:	Berechneter Heizwert des trockenen Produktgases am Reaktorausgang	64
Abb. 30:	Berechnete Temperatur der Feststoff- und Gasphase in rd. 0,3 m Reaktorhöhe	65
Abb. 31:	Berechnete Zusammensetzung des Feststoffinhalts	66

Abb. 32:	Berechnete Zusammensetzung der Gaskonzentration und Temperatur in 0,3 m Reaktorhöhe	66
Abb. 33:	Berechnete Zusammensetzung der Gaskonzentration und Temperatur in 0,6 m Reaktorhöhe	67
Abb. 34:	Berechnete Produktgastemperatur und Produktgaszusammensetzung bei unterschiedlicher Schichtdicke des Feuerfestmaterials	68
Abb. 35:	Berechnete Feststofftemperatur der Schüttung im Inneren der Reaktorwand für verschiedene Schichtdicken des Feuerfestmaterials	69
Abb. 36:	Berechnetes Temperaturfeld des Feststoffs im Vergasungsreaktor in Abhängigkeit vom Reaktorradius und von der Reaktorhöhe nach einer Simulationszeit von 4.800 Sekunden	70
Abb. 37:	Berechnetes Temperaturfeld des Gases im Reaktor in Abhängigkeit vom Reaktorradius und von der Reaktorhöhe nach einer Simulationszeit von 4.800 Sekunden	71
Abb. 38:	Gemessene Produktgaszusammensetzung über die Zeit des Gegenstromvergasers	72
Abb. 39:	Vergleich der gemessenen und berechneten Produktgaszusammensetzung für den Standardfall	73
Abb. 40:	Einfluss des Vergasungsluftvolumenstromes auf die Konzentration der Gaskomponenten CO_2 , CH_4 , H_2 und CO im Produktgas nach einer Simulationszeit von 3.000 Sekunden (instationäre Betriebsphase)	74
Abb. 41:	Einfluss des Vergasungsluftvolumenstromes auf die Konzentration der Gaskomponenten CO_2 , CH_4 , H_2 und CO im Produktgas nach einer Simulationszeit von 6.000 Sekunden (stationäre Betriebsphase)	74
Abb. 42:	Berechnete Temperatur und Zusammensetzung der Gaskomponenten am Reaktoraustritt bei einer Erhöhung der Vergasungslufttemperatur gegenüber dem Standardfall	75
Abb. 43:	Eingabedialog Anfangsbefüllung Feststoff	83
Abb. 44:	Eingabedialog Eintrittsmassenstrom Feststoff	84
Abb. 45:	Eingabedialog Anfangsbefüllung Gas	85
Abb. 46:	Eingabedialog Eintrittsvolumenstrom Gas	85
Abb. 47:	Eingabedialog Reaktorgeometrie	86
Abb. 48:	Eingabedialog Numerik	87
Abb. 49:	Eingabedialog Ausgabe	87

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Schlacken aus Holzabfallverbrennungsanlagen in Gew.-% /15/	23
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Alumosilikatwerkstoffe	25
Tabelle 3: Physikalische Kennwerte der ausgewählten, gebrannten Alumosilikatwerkstoffe	26
Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Aschen (Einsatzmaterial Holzhackschnitzel)	30
Tabelle 5: Kondensationsprodukte an den einzelnen Versuchskörpern Stein und Beton	32
Tabelle 6: Infiltrationstiefen in Steinen und Betonen	33
Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der Segmente im heißen Reaktorbereich im Vergleich zum Ausgangsmaterial	38
Tabelle 8: Physikalische Eigenschaftswerte der Steine nach dem Einsatz	39
Tabelle 9: Gegenüberstellung der Herstellerangaben (TDB) und der Materialanalysen nach dem Einsatz	43
Tabelle 10: Physikalische Eigenschaftswerte der Betone nach dem Einsatz	43
Tabelle 11: Für die Simulationsrechnungen angenommene Betriebsbedingungen (Standardfall) und Zusammensetzung des Einsatzstoffes Holz (waf).	60

Auswahl und Erprobung eines beständigen Feuerfestmaterials und Entwicklung eines Simulationsprogramms für Festbettvergaser

1 Zusammenfassung

Das Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch Versuche an einem vorhandenen Gegenstromvergaser mit einer Leistung von $100 \text{ kW}_{\text{ther.}}$ verschiedene Ausmauerungsmaterialien zu erproben und parallel dazu ein Simulationsprogramm zur Beschreibung von Vergasungsanlagen zu entwickeln, welches für die Berechnung von Vergasungsreaktoren, dem "Scale up" auf größere Leistung sowie zur Planung von Änderungen an den Anlagen zur Verfügung steht.

Das Forschungsvorhaben wurde von den drei Forschungsstellen, dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), dem Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik GmbH (DIFK) und dem Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT) der Universität Siegen, parallel bearbeitet. Hierbei führte LEUVT die Entwicklung des Simulationsprogramms, das DIFK die Auswahl, Begutachtung und Bewertung der FF-Materialien und IUTA den Betrieb der Vergasungsanlage durch.

Die Gegenstromvergasungsanlage am IUTA wurde mit Fördermittel des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW im Jahr 1998 aufgebaut. Seit März 1999 werden mit dieser Anlage regelmäßig Versuche durchgeführt. Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Versuche an der Gegenstromvergasungsanlage erlaubten die Erprobung der verschiedenen Feuerfest-Materialien. Dabei konnten wichtige Erkenntnisse zum Verschleißverhalten, zur chemischen Beständigkeit und zum mechanischen Verhalten der Feuerfestauskleidung im Vergasungsbetrieb gewonnen werden. Gleichzeitig wurden die Messergebnisse zur mathematischen Modellierung von Vergasungsreaktionen herangezogen und ein Simulationsprogramm für Festbettvergaser erstellt.

Entscheidend für die Art und Weise der Feuerfest-Zustellung sind die in der Anlage herrschenden Betriebsbedingungen. Neben der Temperatur bestimmen im wesentlichen drei Parameter die Auswahl des Feuerfestmaterials (FF-Material): die reduzierende Atmosphäre, alkalische Dämpfe sowie die mechanische Beanspruchung durch Abrieb. Bei der Biomassevergasung treten örtlich Temperaturspitzen $>1200^{\circ}\text{C}$ auf, weshalb mit dem

zusätzlichen Auftreten von schmelzflüssigen Schlacken im unteren Bereich des Vergasers zu rechnen ist.

Durch die oben aufgeführten Bedingungen ergaben sich direkt die Anforderungen an das FF-Material. Dieses wurde vom DIFK ausgewählt und von den Feuerfestherstellern RHI Dinaris GmbH, Wiesbaden und Plibrico GmbH, Neuwied zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich um drei geformte Produkte und zwei Betone auf Basis tonerdereicher Rohstoffe. Die fünf Feuerfestkeramiksarten wurden als NF2-Formate (250x124x64 mm³) geschnitten bzw. aus den Betonen gefertigt und als Segmente in den Reaktor eingebaut. Wegen der CO-reichen Atmosphäre im Vergasungsreaktor sollten die keramischen Werkstoffe absolut CO-beständig sein. Das Steinmaterial 3, ein als nicht CO-beständig eingestuftes Werkstoff, wurde zu Vergleichszwecken eingesetzt.

Während des Versuchsbetriebs des Vergasers bildeten sich Aschen und Kondensate, welche in direktem Kontakt mit dem FF-Material kamen. Diese Ansätze infiltrierten und reagierten mit dem FF-Material. Durch chemische und mineralogische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Infiltrate, selbst an den Betonen, keine Korrosion verursachten. Die Veränderungen in den Festigkeitswerten blieben gering und führten zu keinem Ausfall des FF-Materials.

Alle Ergebnisse der Versuche und Untersuchungen zeigten, dass die ausgewählten Werkstoffe auf alumosilikatischer und tonerdereicher Rohstoffbasis zwar graduelle Unterschiede aufweisen, es aber zu keiner merklichen Schädigung gekommen war.

Die Auswahl und Erprobung der in diesem Projekt eingesetzten feuerfesten Produkte auf Basis tonerdereicher Rohstoffe war damit erfolgreich. Die Anforderungen an die Werkstoffe werden erwartungsgemäß von den Steinprodukten aber auch überraschend von den Betonen hinreichend erfüllt. Damit stehen dem Anwender standfeste FF-Materialien für eine Ausmauerung aber auch mit den Betonen ein einfach zu verarbeitender, frei formbarer, kostengünstiger Werkstoff zum Auskleiden von Vergasungsanlagen zur Verfügung.

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein vorhandenes Programm zur Simulation von Transport- und Thermodynamischen Vorgängen von LEUVT erweitert und der

Gegenstromvergaser von IUTA geometrisch und thermisch genau abgebildet. Dazu war das Simulationsprogramm insbesondere durch die Zuführung des Vergasungsmittels über dem Düsenboden und die Abfuhr des Produktgases sowie um die FF- Ausmauerung zu erweitern.

Mit Hilfe des mathematischen Modells können nun die komplexen thermochemischen Vorgänge in einem Gegenstromvergasungsreaktor wie z.B. die Produktgaskonzentration am Reaktorausgang, die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors sowie die resultierenden Massenströme berechnet werden. Weiterhin können nun verschiedene Feuerfestmaterialien mit unterschiedlichen Schichtstärken im Modell berücksichtigt werden.

Durch die Möglichkeit zur Variation der geometrischen Größen des Reaktors sind Scale-Up Berechnungen für verschiedene Reaktorgeometrien mit dem erstellten Simulationsprogramm möglich. Mit Hilfe des Simulationsprogramms ergeben sich Anpassungskriterien für den Betrieb des Vergasers hinsichtlich der Gaszusammensetzung und der Temperaturverteilung im Vergaser.

Ein Nachteil des erstellten mathematischen Modells ist die hohe Rechenzeit für eine Simulationsrechnung mit einer Zellendiskretisierung von 10 Zellen in radialer Richtung und 15 Zellen in axialer Richtung von rd. 30 Stunden pro Stunde Simulationszeit bei der Verwendung eines Standard PC's. Eine Optimierung des erstellten Programms hinsichtlich der Rechenzeit ist nach genauer Analyse der rechen- und speicherintensiven Programmteile möglich und wird in der weiteren Modellentwicklung berücksichtigt.

Im Simulationsprogramm wurde nur ein enger Bereich der Betriebsparameter betrachtet. Zur breiteren Modellvalidierung sind zusätzliche Versuche bei verschiedenen Betriebsbedingungen notwendig. Dabei sind für die Bewertung des berechneten Temperaturprofils im Vergasungsreaktor von IUTA zusätzliche Messwerte für unterschiedliche axiale und radiale Positionen im Reaktor zwingend erforderlich. Mit einer erweiterten Messwerterfassung könnte auch die Vermessung des Reaktors beim Einsatz unterschiedlicher Biomassen durchgeführt und das Programm daraufhin detailliert erweitert werden. Um das mathematische Modell allgemeingültiger zu machen und somit die Übertragbarkeit auf andere Vergasungsreaktoren sicher zu stellen, muss das Modell noch einer breiten Validierung mit weiteren experimentellen Daten unterzogen werden. Für

die weitere Entwicklung des Programms ist geplant, ein neues Partikelmodell im Modell zu implementieren, um insbesondere die Trocknungs- und Pyrolysevorgänge im Reaktor besser beschreiben zu können.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Für eine wirtschaftliche Nutzung des Energiegehalts von Biobrennstoffen, insbesondere von Altholz, sind Anlagen erforderlich, die eine energetisch optimale und emissionsarme thermische Verwertung des homogenen Brennstoffes garantieren. Aufgrund des niedrigen Heizwertes von Holz im Vergleich zu anderen fossilen Brennstoffen wie Erdöl, Erdgas oder Kohle sind lange Transportwege unrentabel. Diese sind zu vermeiden durch wirtschaftliche kleine dezentrale Anlagen zur Energieerzeugung, welche am Ort oder in der Nähe des Holzanfalls betrieben werden.

Für die Realisierung eines solchen Konzeptes stehen die Verbrennungstechnik und die Vergasungstechnik zur Verfügung. Die Vergasungstechnik hat dabei gegenüber der Verbrennung prinzipielle Vorteile, da aus dem produzierten Schwachgas mit einem Gasmotor oder einer Gasturbine direkt Strom erzeugt werden kann. Der erreichbare elektrische Wirkungsgrad ist somit wesentlich größer als bei einer Verbrennungsanlage mit nachgeschaltetem Dampfkraftprozess.

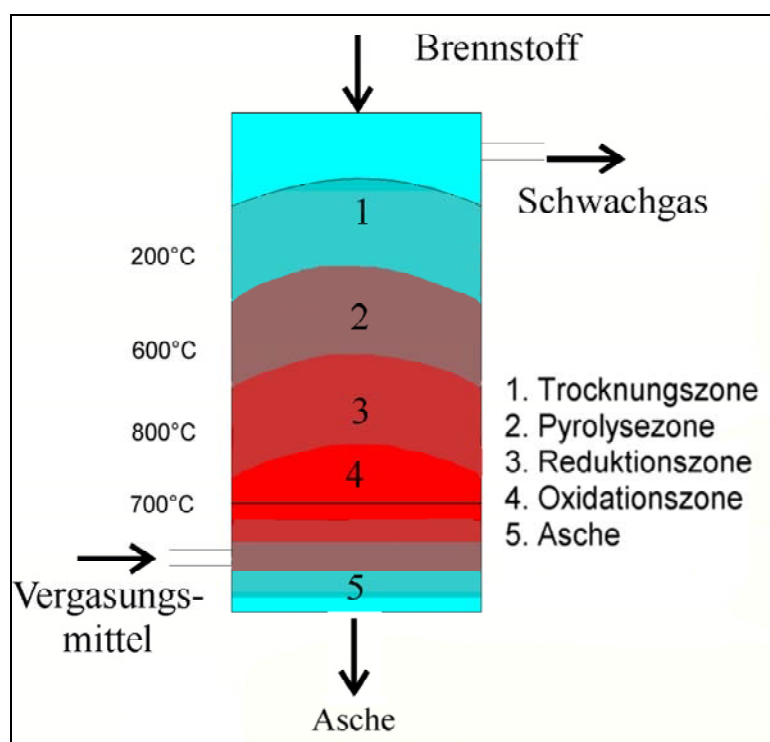


Abb. 1: Temperaturverteilung in einem Gleichstromvergaser

Bei den bekannten Vergasern treten neben verfahrenstechnischen Problemen in der Prozessführung und in der Beschaffenheit des Produktgases auch Schwierigkeiten bei den Ausmauerungsmaterialien auf. So treten Temperaturspannungen am Reaktormantel auf, die auf inhomogene Temperaturverteilung z.B. im Gleichstromreaktor (s. Abb. 1) zurückgehen.

Zusätzlich treten bei der Beschickung des Vergasers mit feuchtem Holz starke Temperaturschwankungen auf, welche durch die Brückenbildung des Brennstoffes im mittleren Bereich des Reaktors noch forciert werden können. Solche Temperaturbelastungen können die Feuerfestzustellung letztendlich bis zum Versagen schädigen.

Für einen reibungslosen und damit kostengünstigen Betrieb von Festbettvergasern im technischen Maßstab ist daher die Art und der Aufbau der feuerfesten Zustellung von besonderer Bedeutung. Jedoch liegen für diesen Anwendungsfall nur wenig Erfahrungen über die Beständigkeit von Feuerfest-Baustoffen sowie über die zugrundeliegenden Verschleißmechanismen vor.

Ziel dies Vorhabens war es, zunächst Versuche an einem Gegenstromvergaser mit einer Leistung 100 kW durchzuführen, um Daten bezüglich der Temperaturen im Reaktor der Schwachgaszusammensetzung, des Schwachgasvolumenstromes und der Reststoffe zu erhalten. Auf Grundlage dieser Daten soll ein geeignetes Ausmauerungsmaterial ausgewählt oder entwickelt werden, welches eine ausreichende Dauerbeständigkeit gewährleisten kann. Mit diesem kostengünstigen Werkstoff wird es möglich sein, den Einsatz von hochtemperaturbeständigen Stahl im Vergaserbau auf ein Minimum zu reduzieren.

Für die Auslegung von Vergasungsanlagen z.B. für ein "Scale up" auf größere Leistung, sind die Berechnungen der Reaktionen im Reaktor und damit die Bestimmung der Schwachgaszusammensetzung unumgänglich. Da kein Simulationsprogramm zur Berechnung verfügbar ist, erfolgen diese Arbeiten bisher auf der Grundlage von Erfahrungswerten des Anlagenbaus. Im Forschungsvorhaben werden die Daten aus den Versuchen mit dem Gegenstromvergaser für die Validierung eines Simulationsprogramms

verwendet. Dieses Programm wird die Auslegung weiterer Anlagen mit einer größeren Leistung vereinfachen und die Auslegungssicherheit erhöhen.

3 Ziel des Forschungsvorhabens

Ein Ziel dieses Vorhabens war es, durch praxisnahe Untersuchungen systematisch die wichtigsten Verschleißparameter der Feuerfestmaterialien zu ermitteln. Im Rahmen des F+E Vorhabens sollte ein beständiges Feuerfestmaterial ausgewählt werden, welches den unterschiedlichen Betriebsbedingungen optimal angepasst ist. Hierbei sind die thermochemische Beständigkeit der Materialien und ihre Beständigkeit gegenüber wechselnden Atmosphären die wichtigsten Bewertungskriterien.

Ein weiteres Ziel war die Prozessoptimierung, die ein wichtiger Faktor beim Aufbau derartiger Anlagen ist. Hierfür ist die Verfügbarkeit eines realitätsnahen Simulationsprogramms hilfreich. Dadurch kann die Anzahl der Versuchsschritte reduziert, die Optimierung zielgerichtet betrieben und ein späteres Scale-up erleichtert werden. Die mit einem solchen Programm ermittelten Betriebsdaten, insbesondere Temperaturen und Gaszusammensetzungen im Reaktor, stellen zugleich auch ein Werkzeug zur Auswahl der Feuerfestbaustoffe (FF-Baustoffe) dar.

Zur Erreichung der Ziele des Vorhabens wurden Versuche durchgeführt, um belastbare Daten an einem vorhandenen Gegenstromvergaser mit einer Leistung von 100 kW bezüglich der Temperaturen im Reaktor, der Schwachgaszusammensetzung, des Schwachgasvolumenstromes und der Reststoffe zu erhalten. Anhand dieser Daten sind feuerfeste Materialien ausgewählt und in dem Gegenstromreaktor zur Überprüfung hinsichtlich ihrer Beständigkeit eingebaut worden. Parallel dazu wurde ein Simulationsprogramm zur Beschreibung der Vorgänge bei der Vergasung im Festbett entwickelt und mittels der erhaltenen experimentellen Daten validiert.

4 Durchgeführte Forschungsarbeiten

Das Forschungsvorhaben wurde von den drei Forschungsstellen, dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), dem Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik GmbH (DIFK) und dem Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT) der Universität Siegen, parallel bearbeitet. Hierbei führte LEUVT die Entwicklung des

abgezogen wird. Der Reaktor ist aus hitzebeständigem Stahl gefertigt. Am unteren Ende befindet sich ein grobmaschiger Rost mit einem Düsenboden. Der Brennstoff wird dem Reaktor durch ein Doppelschleusensystem von oben zugeführt und auf dem Rost aufgeschichtet. Das Vergasungsmittel durchströmt den Brennstoff von unten nach oben. Die kohlenstoffhaltige „Schlacke“, die durch den Rost fällt, wird in einer Aschekiste aufgefangen. Die Aschekiste ist fest an den Reaktor angeflanscht, wodurch ein unkontrollierter Lufteintrag verhindert wird.

Der Gegenstromvergaser kann ein breites Brennstoffspektrum bezüglich der Stückigkeit verarbeiten, insbesondere auch feinkörniges Material. Das Brennstoffbett wirkt aufgrund der Strömungsrichtung des Gases als Filter, welcher den Austrag von kleinen Feststoffpartikeln, die sich vor allem durch die Volumenreduzierung im unteren Bereich des Vergasers bilden, verhindert. Da das Schwachgas am Kopf des Vergasers abgezogen wird, werden langkettige Kohlenwasserstoffe (Teer), die in der Pyrolysezone entstehen, mit dem Gasstrom aus dem Reaktor abgezogen. Bei diesem Vergasertyp entsteht somit ein Schwachgas mit hohem Teer- und geringem Partikelgehalt.

4.1.2 Messdatenerfassung am Gegenstromvergaser

Um aussagekräftige Ergebnisse aus den Versuchen zu erhalten, ist die Anlage mit umfangreicher Messdatenerfassung ausgestattet (Abb. 3).

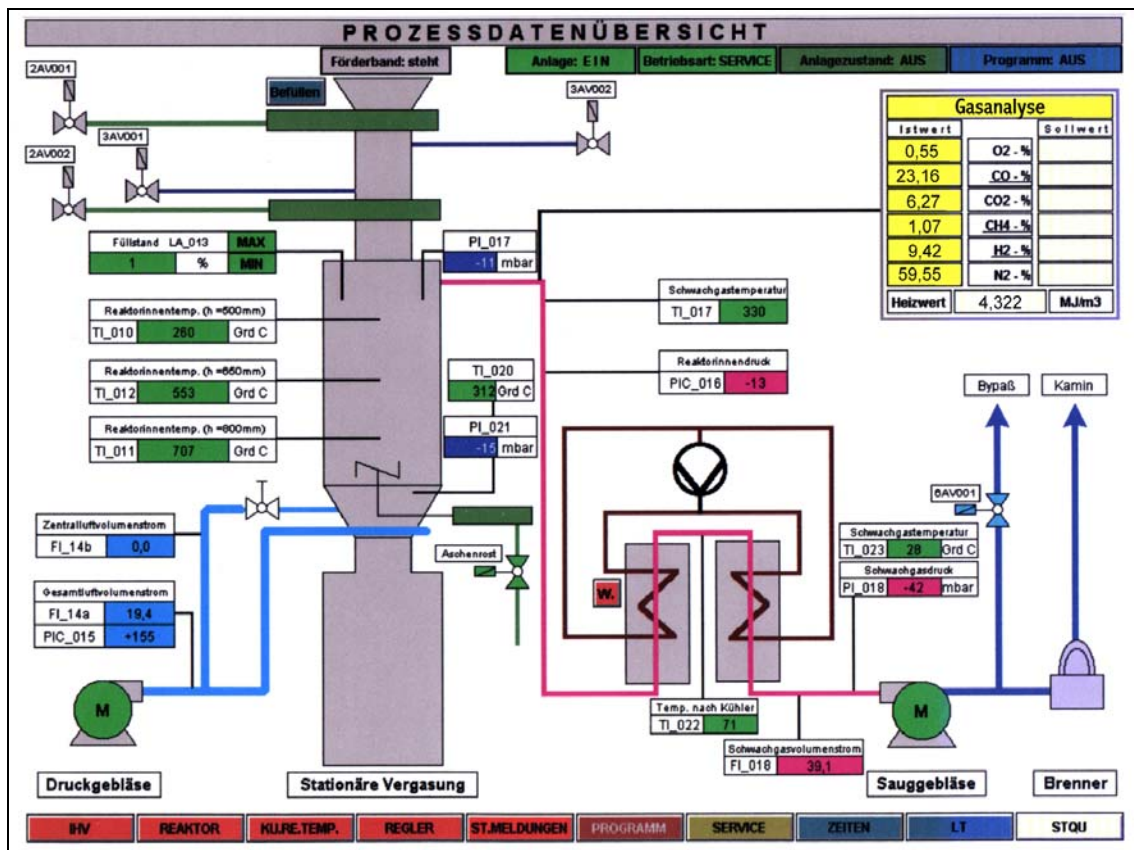


Abb. 3: Anlagenschema und Prozessdatenübersicht des Gegenstromvergaser

Zur Bestimmung des Temperaturprofils im Vergaser wurden 3 Thermoelemente in verschiedenen Höhen in das Brennstoffbett eingebracht. Weitere Thermoelemente befinden sich, zur Darstellung des Temperaturverlaufs, in den verschiedenen Zonen in der Reaktorwand. Für die erforderliche Online-Analytik des Schwachgases wird ein Prozess – Gaschromatograph, ein sogenannter Micro-WLD (WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor), eingesetzt. Mit dem WLD werden die Gaskomponenten H₂, CO, CO₂, CH₄, O₂ und N₂ kontinuierlich bestimmt. Folgende Messwerte können über die SPS-Steuerung kontinuierlich aufgezeichnet und ausgewertet werden:

- Reaktoreingangsdruck
- Reaktorausgangsdruck
- Druck nach der Gasreinigung
- Reaktormanteltemperaturen
- Reaktorinnentemperaturen
- Reaktorausgangstemperatur
- Schwachgasvolumenstrom
- Schwachgaszusammensetzung (CO, CO₂, H₂, N₂, O₂, CH₄).

4.1.3 Typische Gaszusammensetzung, Heizwerte und Prozessdaten des Gegenstromvergasers

Im Folgenden sind typische Daten aus einer im Rahmen des Projektes durchgeführten Versuchsfahrt wiedergegeben und erläutert. Aufgrund der mit dem WLD gemessenen Volumenkonzentration (Abb. 4) der Gase errechnet sich der durchschnittliche Heizwert des Schwachgases über die Dauer aller Versuche auf ca. 4,32 MJ/Nm³. Die Bestimmung der Teeranteile im Schwachgas erfolgte über diskontinuierliche Probenahmen mit anschließender Laboranalytik.

Wie in Abb. 5 deutlich zu erkennen ist, unterliegt der Heizwert Schwankungen, die sich aus der Brennstofffeuchte und der damit verbundenen Fahrweise der Anlage ergeben. Der minimale Heizwert lag bei 2,3 MJ/Nm³ und der maximale Heizwert bei 4,9 MJ/Nm³. Festzuhalten ist bei dem dargestellten Heizwert, dass leicht siedende Kohlenwasserstoffe (C₂ bis C₅ und "Leichtteer"), die gasmotorisch genutzt werden können (Siedepunkt unter 200°C) und einen erheblichen Beitrag zum Heizwert liefern, nicht in die gezeigte Heizwertbestimmung einfließen.

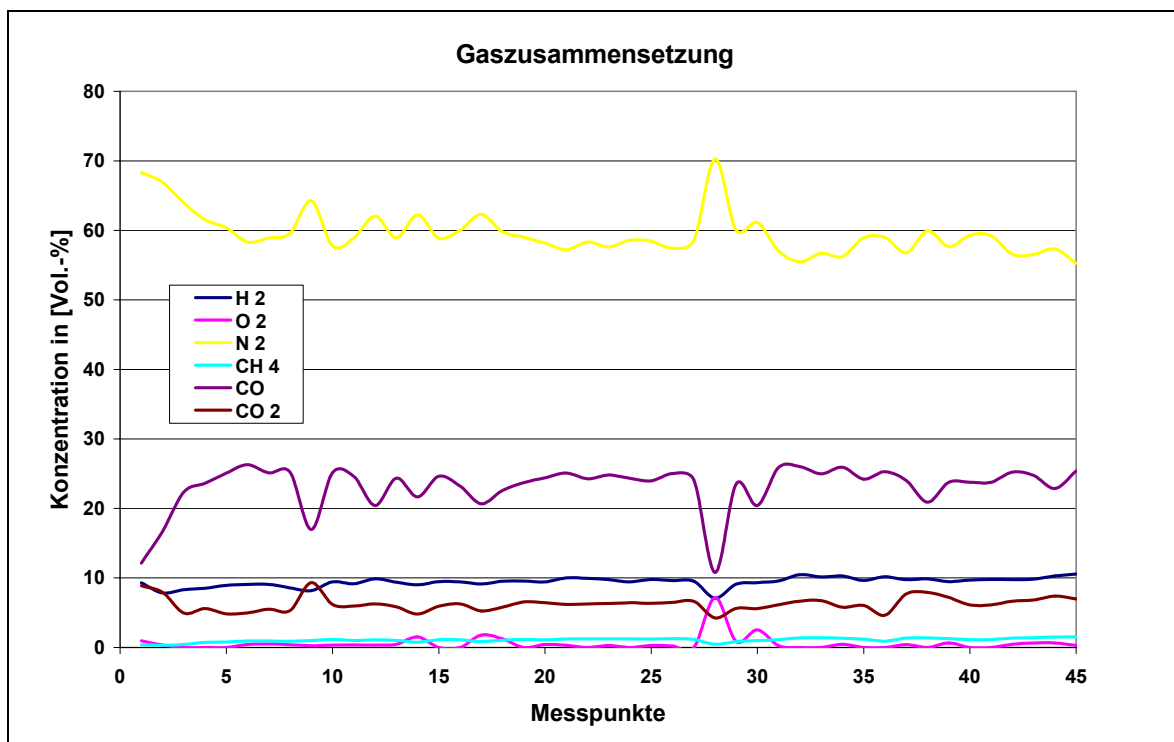


Abb. 4: Typische Gaszusammensetzung des Schwachgases

Eine grobe Abschätzung ergibt eine Heizwertzunahme von ungefähr 420 kJ/m^3 pro 10 g Leichtteer pro m^3 . Der reale Heizwert des Schwachgases wird damit im Durchschnitt deutlich über dem berechneten Heizwert von $4,32 \text{ MJ/Nm}^3$ liegen. In der oben gezeigten Darstellung des Heizwertes ist auch ein Freibrennen der Schwachgasleitung zu erkennen. Da es sich dabei um eine Verbrennung handelt, sinkt in dieser Phase der Heizwert des Schwachgases unter $2,5 \text{ MJ/Nm}^3$. Gleichzeitig enthält das Gas einen relativ hohen Sauerstoffanteil (ca. 8 Vol.-%) und eine geringere CO Konzentration (ca. 10 Vol.-%).

Anhand der Abb. 6 ist zu erkennen, dass der Schwachgas-Normvolumenstrom über dem Vergasungsmittel-Normvolumenstrom liegt. Um einen hohen Heizwert zu erhalten, wurde ein Schwachgas-Normvolumenstrom angestrebt, der mindestens 50% höher ist, als der Vergasungsmittel-Normvolumenstrom. Letzterer wurde während der Versuche im Gegenstromreaktor sowohl unterhalb des Rostes als auch durch den Rüttler im Verhältnis $3:1$ eingebracht.

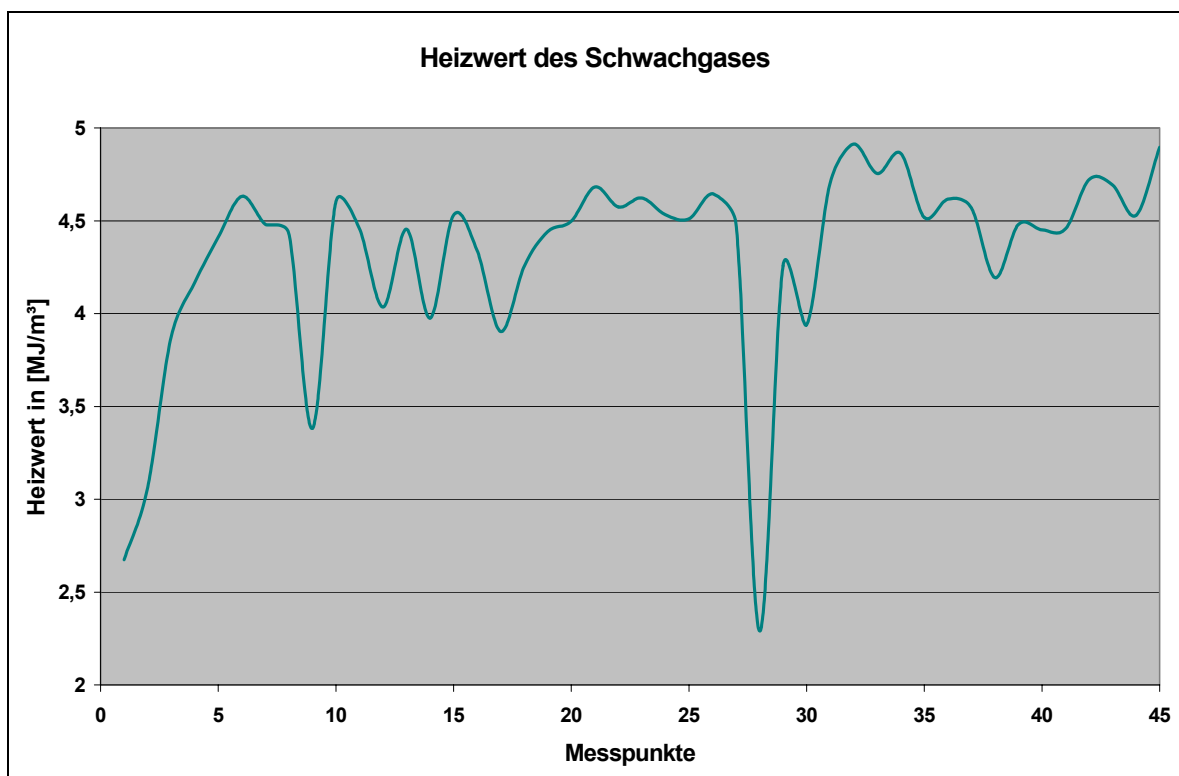


Abb. 5: Heizwert des Schwachgases über einen Versuchslauf

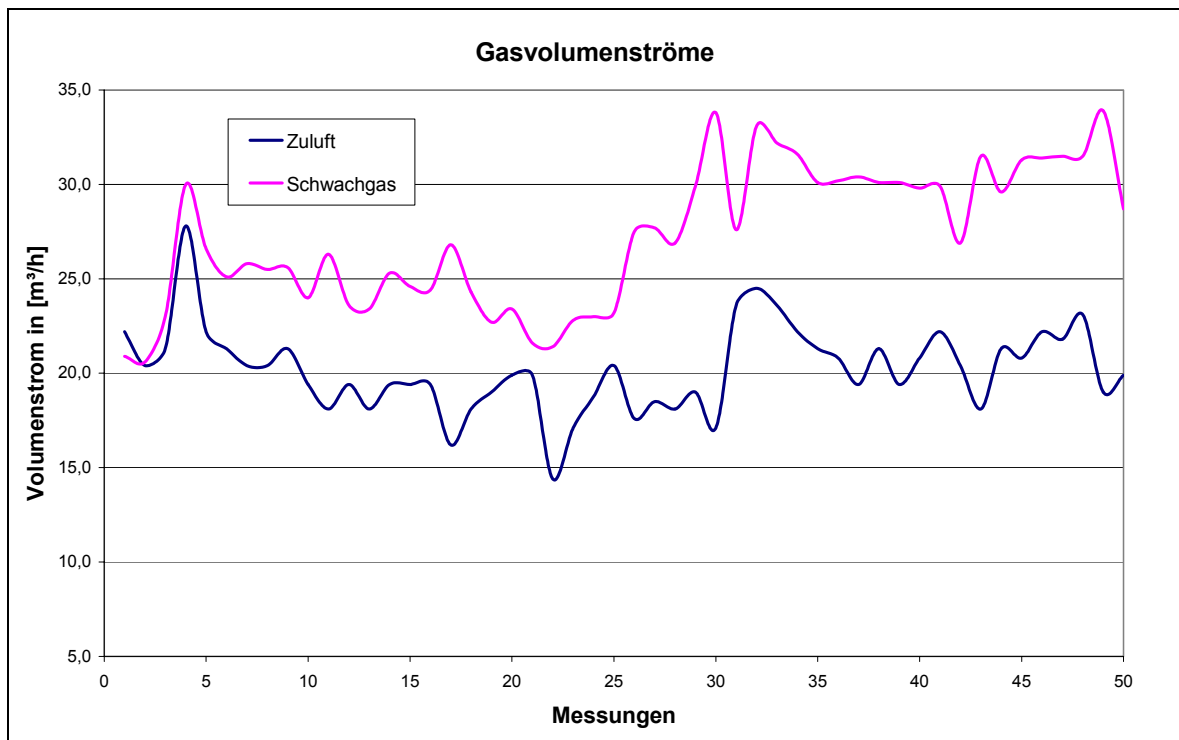


Abb. 6: Volumenströme des Schwachgases und der Zuluft über einen Versuchslauf

In der Darstellung der Temperaturverteilung (Abb. 7) ist die Temperatur im oberen Bereich, die Temperatur im mittleren Bereich sowie die Temperatur im unteren Bereich des Gegenstromreaktors aufgetragen. Im Verlauf der Temperatur sind ausgeprägte Maxima und Minima zu erkennen. Eine hohe Temperatur (über 500°C) im mittleren Bereich des Reaktors deutet auf fehlendes Brennmaterial im oberen Bereich des Vergasers hin. Dadurch kommt es zu einem Aufheizen der Gasphase durch das von unten nachströmende Vergasungsmittel Luft. Nach der Befüllung des Reaktors fällt die Reaktortemperatur auf Grund des eingebrachten kühleren Holzes und der einsetzenden Trocknung und Entgasung des Holzes ab. Die Temperaturen im mittleren und unteren Bereich des Reaktors liegen wesentlich höher als im oberen Bereich.

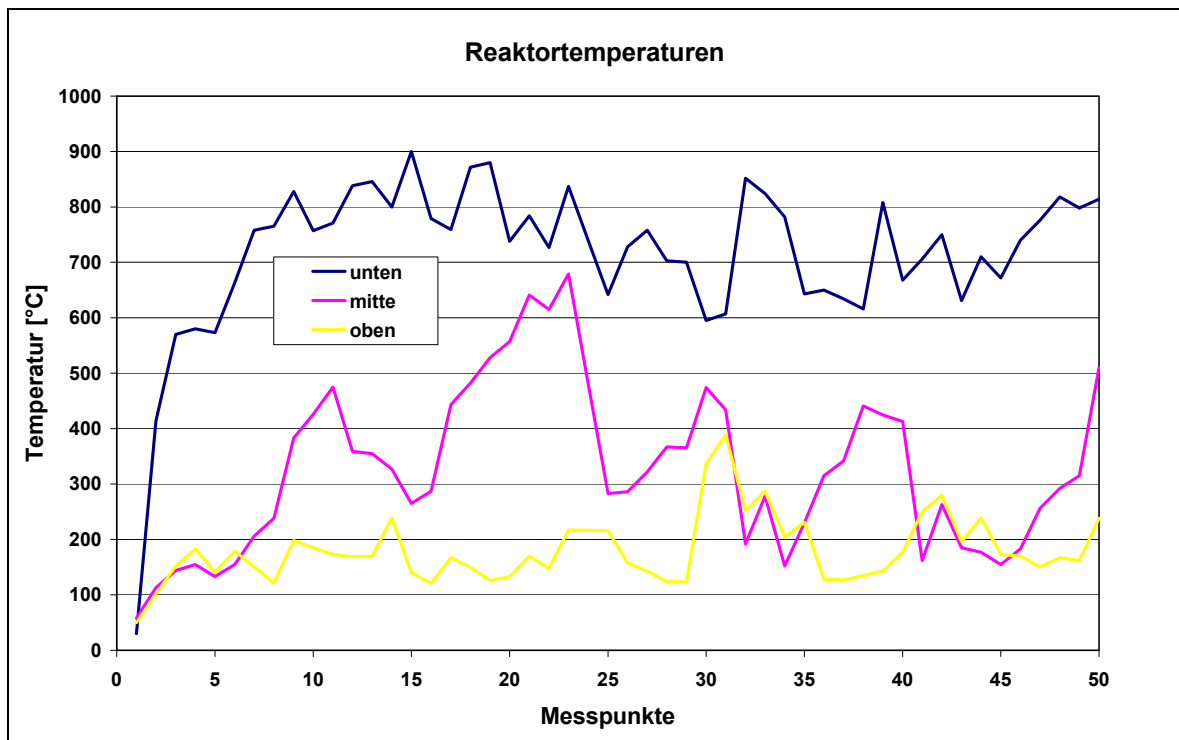


Abb. 7: Temperaturverteilung im Gegenstromreaktor

Das aus dem Gegenstromreaktor austretende Schwachgas wird durch die Schwachgasleitung der Gasreinigung zugeführt. Das Schwachgas tritt aus dem Reaktor mit einer Temperatur zwischen 200°C und 300°C aus und wird anschließend in der Abgasstrecke der Versuchsanlage auf ca. 25 °C abgekühlt.

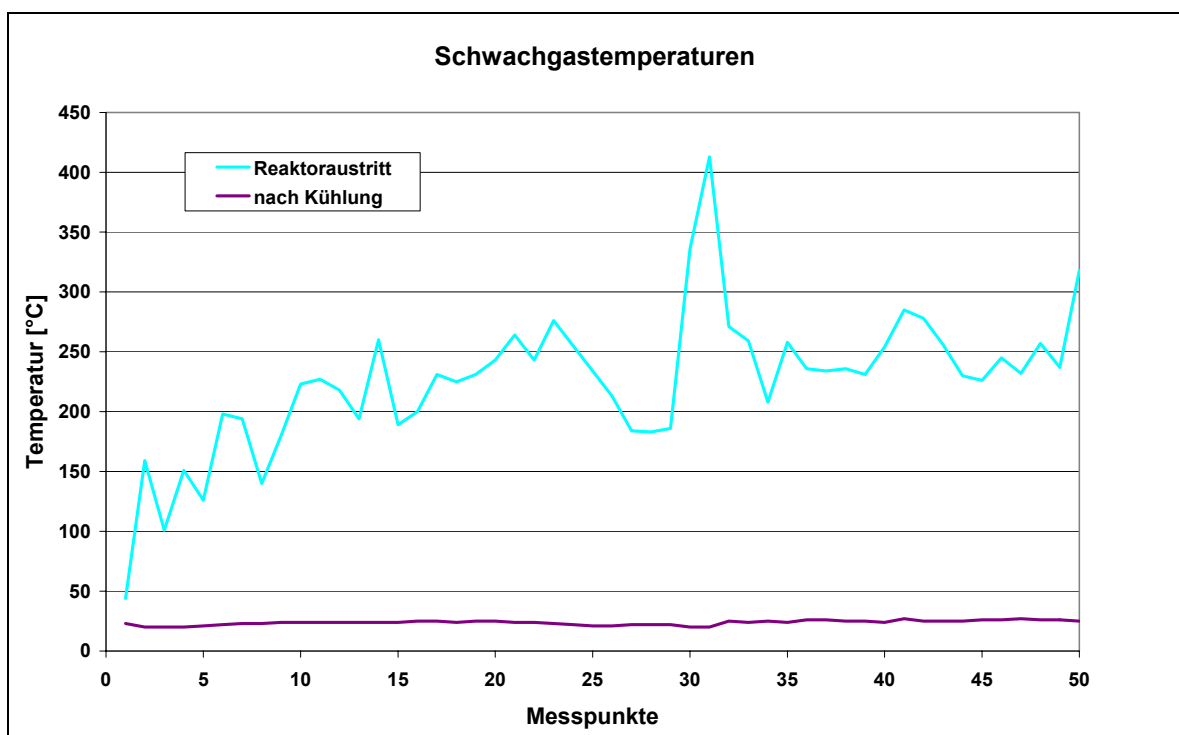


Abb. 8: Gemessene Gastemperaturen des Schwachgases

4.2 Das Feuerfestmaterial

Die Realisierung, die Effizienz sowie die Verfügbarkeit von Anlagen zur Holzvergasung werden maßgeblich durch die Auswahl geeigneter Feuerfestbaustoffe beeinflusst. Hauptaufgabe dieser Werkstoffe ist die Minimierung der Wärmeverluste des Vergasungsreaktors sowie der Schutz der metallischen Bauteile vor Korrosion bei den auftretenden hohen Temperaturen.

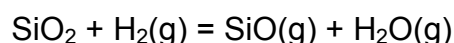
Entscheidend für die Art und Weise der Zustellung sind die in den Anlagen herrschenden Betriebsbedingungen. Neben der Temperatur, die üblicherweise nicht höher als 1200°C (im Rostbereich) ist, bestimmen im wesentlichen drei weitere Parameter die Auswahl des Feuerfestmaterials (FF-Material): die reduzierende Atmosphäre, alkalische Dämpfe sowie die mechanische Beanspruchung durch Abrieb. Berücksichtigt man, dass örtliche Temperaturspitzen >1200°C auftreten können, ist zusätzlich mit dem Auftreten von schmelzflüssigen Schlacken im unteren Bereich des Vergasers zu rechnen.

Diese Aspekte gemeinsam bestimmen letztendlich, welches FF-Material eingesetzt werden muss. Durch die oben aufgeführten Bedingungen ergeben sich direkt die Anforderungen an das FF-Material. Im folgenden werden die Bedingungen näher charakterisiert, um hinsichtlich des FF-Materials eine Auswahl treffen zu können.

4.2.1 Der Einfluss einer reduzierenden Atmosphäre auf FF-Werkstoffe

Im Gegenstromreaktor ist ein Großteil der FF-Auskleidung einer stark reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt, wobei die Komponenten Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) vorherrschen. Weitere Bestandteile der Atmosphäre sind Wasserdampf und Kohlendioxid. Das Verhalten unterschiedlicher FF-Materialien gegenüber H₂ lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

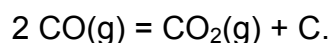
Der Einsatz von SiO₂-reichen Materialien mit silikatbetonter Bindephase in trockener H₂-Atmosphäre mit einem hohen H₂-Gehalt ist bei Prozessen, welche bei erhöhtem Druck ablaufen, auf Temperaturen < 950°C beschränkt, denn ab da wird SiO₂ gemäß



reduziert, wodurch das Gefüge oder auch die Bindematrix zerstört werden kann. Bei geringen SiO₂-Anteilen im FF-Material spielt dieser Effekt allerdings keine Rolle. Mit geringen Anteilen an H₂O in der Atmosphäre wird die Zersetzung zwar deutlich vermindert, jedoch nicht vollständig gestoppt /9/. Aus diesem Grund wird unter diesen Bedingungen der Einsatz von tonerdereichen Feuerbetonen empfohlen /6/.

Neben der Zerstörung des FF-Materials kann es durch die Ablagerung von Kondensationsprodukten an kälteren Stellen zu Betriebsstörungen (unterschiedliche Wärmeausdehnungen) kommen /8/. AlPO₄-gebundene Korundreparaturmassen haben sich in Anlagen zur Kohlevergasung (Stadtgaserzeugung) bewährt /10/, was vermutlich auf die dort herrschende wasserdampfreiche Atmosphäre zurückzuführen ist. Sind jedoch sehr hohe H₂-Gehalte in der Atmosphäre, wird diese Bindephase bereits bei niedrigen Temperaturen (260°C) stark angegriffen /11/, /12/. Diese Zersetzung ist vor allem bei Temperaturen problematisch, bei denen sich noch keine keramische Bindung ausbilden kann (<1100°C). Die Folge ist ein erheblicher Festigkeitsabfall der Reparaturmassen.

Ein anderer wesentlicher Bestandteil der Atmosphäre bei der Holzvergasung ist CO. Der negative Einfluss dieser Komponente auf die Stabilität von feuerfesten Werkstoffen ist ein seit langem bekanntes Problem. Dabei kommt es im Temperaturbereich zwischen 400° und 700°C unter dem katalytischen Einfluss insbesondere von Fe₂O₃, welches als Verunreinigung im Stein vorliegen kann, zu der Ausscheidung von elementarem Kohlenstoff gemäß der Boudouard-Reaktion /6/:



Durch die Treibwirkung des abgeschiedenen Kohlenstoffes können große Spannungen im Gefüge des FF-Materials entstehen, welche zum Bruch und schließlich zu einer vollständigen Zerstörung der Auskleidung führen können. Die Zersetzung schreitet um so schneller fort, je größer die offene Porosität und je geringer der Grad der Verfestigung ist /16/.

Ebenfalls negativ auf die Festigkeit des FF-Materials soll die Anwesenheit von Wasserdampf und H₂ wirken /6/, was insbesondere auch für die Verhältnisse in der

Holzkohlevergasung bedeutsam ist. Hinsichtlich der FF-Auswahl ist zu bemerken, dass kein fester Grenzwert für Fe_2O_3 im FF-Material vorgegeben werden kann, denn letztendlich bestimmt die Verteilung des Fe_2O_3 im Gefüge (Matrix oder Grobkorn) welche Gehalte vertretbar sind /7/.

Die Prüfung der CO-Beständigkeit feuerfester Produkte erfolgt in der Regel gemäß ASTM-C-288. Dabei werden die Proben 200 h bei 500°C mit CO umströmt und anschließend makroskopisch beurteilt. Dabei ergeben sich die folgenden vier Klassen:

- A ohne erkennbaren Angriff
- B Absprengungen <13 mm
- C Absprengungen >13 mm oder Risse oder beides
- D zerbrochener Probekörper oder so starke Schädigung, dass der Probekörper mit der Hand zu durchbrechen ist

4.2.2 Der Alkalidampfangriff

Neben den reduzierenden Komponenten in der Atmosphäre müssen auch Alkalidämpfe bei der Auswahl eines geeigneten FF-Materials berücksichtigt werden. Holzasche besteht bis zu etwa 40% aus K_2O /18/. In Folge des korrosiven Angriffs von Alkalien auf Al_2O_3 -reiche Materialien ist ab 950°C mit der Entstehung von $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Leucit und Kaliophililit zu rechnen, wodurch es zu einer erheblichen Volumenzunahme und somit zu einer starken Rissbildung in der Auskleidung kommt /4/. Ausgangspunkt der Zerstörung von SiO_2 -haltigen Baustoffen ist die Reaktion von K_2O mit der Glasphase und der anschließenden Reaktion mit Mullit zu Kaliophililit /5/. Als geeignete Baustoffe für den Einsatz in alkalihaltiger Atmosphäre bei Temperaturen bis 1250°C werden Andalusit- und Sillimanitsteine vorgeschlagen /17/.

4.2.3 Die mechanische Beanspruchung durch Abrieb

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die FF-Auswahl war die Beständigkeit gegenüber der mechanischen Beanspruchung durch die zu vergasenden Holzstücke. Für eine grobe Beurteilung der Abriebfestigkeit können die zwischen Porosität, Kaltdruck- und Kaltbiegefestigkeit bestehen Zusammenhänge herangezogen werden. Mit einem starken

Anstieg ist beispielsweise zu rechnen, wenn ein gewisser Schwellenwert der Kaltdruckfestigkeit von etwa 60 – 100 N/mm² unterschritten wird. Allerdings reichen Voraussagen aus der Festigkeit nicht aus, da der Gefügebau, insbesondere die Bindephase der feuerfesten Werkstoffe, einen starken Einfluss auf den Abrieb haben. Beispielsweise kann bei gebrannten Steinen, welche bei hohen Temperaturen eine zähplastische Oberfläche ausbilden, der Abrieb auf Null absinken. Im praktischen Einsatz kann durch Korrosion oder Ansatzbildung das Abriebverhalten der FF-Auskleidung grundlegend verändert werden.

4.2.4 Der Schlackenangriff

Wie bereits geschildert, muss bei Betrieb des Gegenstromvergaser zumindest kurzfristig mit dem Auftreten von schmelzflüssigen Schlacken gerechnet werden. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen verschiedener Schlacken aus Holzabfallverbrennungsanlagen zusammengestellt /15/.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass bei der Verbrennung unterschiedlicher Hölzer in verschiedenen Anlagen mit der Entstehung unterschiedlicher Schlacken zu rechnen ist. Die Tabelle 1 zeigt die große Bandbreite der auftretenden Verbindungen z.B. SiO₂ von ca. 20 bis 50 Gew.-%. Neben den chemischen Eigenschaften der Schlacken bestimmen deren Viskosität und die Benetzungsverhältnisse am FF-Material den Verschleiß. Einen wichtigen Parameter stellt die Porosität des eingesetzten FF-Materials dar. Geringe Porositäten sowie kleine Poren wirken sich dabei verschleißreduzierend aus.

Tabelle 1: Schlacken aus Holzabfallverbrennungsanlagen in Gew.-% /15/

		Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Schlacke 1	22,3	1,2	0,1	14,6	40,2	2,7	0,3	3,3
Schlacke 2	47,3	20,0	1,6	3,0	17,5	2,7	0,9	6,5
Schlacke 3	52,3	-	2,3	2,5	23,0	3,7	1,2	-

4.2.5 Die Hinterkorrosion

Ein weiterer Verschleißfaktor, der die Standzeiten von Vergasungsanlagen drastisch reduzieren kann, ist die sogenannte Hinterkorrosion. Wie man aus dieser Bezeichnung schließen kann, verbirgt sich darin der Verschleiß hinter einer zunächst intakten FF-Auskleidung. Dieses Phänomen, welches verstärkt z. B. in Müllverwertungsanlagen auftritt, wird vermutlich hauptsächlich von chlorhaltigen, gasförmigen Komponenten ausgelöst. Diese gelangen durch das Feuerfestmaterial an die metallischen Bauteile (Aufhängungen, Haltestifte, Kesselwand) und greifen diese an. Es kommt zu Volumenänderungen, wodurch letztendlich auch das Feuerfestmaterial geschädigt wird /20/. Die Korrosion der metallischen Bauteile steht also im engen Zusammenhang mit den Eigenschaften der FF-Werkstoffe. Das FF-Material sollte daher eine möglichst geringe Porosität und Gasdurchlässigkeit besitzen.

4.3 Auswahl der FF-Materialien

Die Aufgaben des DIFK in diesem Forschungsprojekt betreffen die Zustellung des Reaktorinnenraumes mit geeigneten feuerfesten Werkstoffen. Dadurch soll ein weitgehend störungsfreier und kontinuierlicher Anlagenbetrieb gewährleistet werden.

Für die feuerfeste Zustellung des Festbettreaktors sind Werkstoffe ausgewählt worden, die spezielle Eigenschaften für den Betrieb aufweisen müssen. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die

- Eignung für den Einsatz im Temperaturbereich zwischen etwa 280 und 1200°C,
- Stabilität in reduzierender bzw. oxidierender Atmosphäre,
- CO-Beständigkeit,
- Resistenz gegen alkalihaltige Gase,
- ausreichende Festigkeit gegen Abriebbeanspruchung und
- chemische Schlackenbeständigkeit.

Diese Werkstoffe werden durch drei geformte Produkte und zwei Betone auf Basis tonerreicher Rohstoffe repräsentiert, die von den Feuerfestherstellern RHI Dinaris GmbH, Wiesbaden und Plibrico GmbH, Neuwied zur Verfügung gestellt und in den Vergasungsreaktor eingebaut wurden.

4.3.1 Wichtige Kennwerte der ausgesuchten FF-Materialien

In der folgenden Tabelle 2 ist die chemische Zusammensetzung der ausgewählten Alumosilikatwerkstoffe aufgelistet:

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Alumosilikatwerkstoffe

	Stein 1	Stein 2	Stein 3	Beton1	Beton 2
Al_2O_3	45	59	78,5	68	45
SiO_2	49,5	36	15,5	26	36
Fe_2O_3	0,9	0,9	1,7	1	0,9

Tabelle 3: Physikalische Kennwerte der ausgewählten, gebrannten Alumosilikatwerkstoffe

Physikalische Kennwerte	Stein 1	Stein 2	Stein 3
Rohdichte g/cm ²	2,33	2,56	2,73
Porosität Vol.-%	15,5	15	20
Kaltdruckfestigkeit N/mm ²	75	80	85
CO-beständig nach DIN	ja	ja	nein

Die fünf Feuerfestkeramiksarten lagen als NF2-Formate (250x124x64 mm³) vor bzw. wurden so aus den Betonen gefertigt, dass sie als Segmente in den Reaktor eingebaut werden konnten. Die Rohdichten der Materialien lagen zwischen 2,3 und 2,7 g/cm², bei einer Porosität zwischen 15 – 20 Vol.-%. Wegen der Atmosphäre im Vergasungsreaktor müssen die keramischen Werkstoffe CO-beständig sein. Das Steinmaterial 3, ein als nicht CO-beständig eingestuftes Material, ist zu Vergleichszwecken eingesetzt worden.

Bohrungen im oberen Drittel des Vergasungsreaktors erlaubten es, jeweils drei gleiche Segmente des FF-Materials untereinander auf einer Länge von 755mm aufzuhängen. Zwischen den Reaktormantel und der Zustellung (FF-Material, Steine und Beton) wurde ein 2 mm-Faserpapier gelegt. Dieser Faserwerkstoff entfiel bei der Betonsorte 2, da es sich hierbei um einen isolierenden Leichtbeton handelt. Die Horizontalfugen zwischen den Segmenten blieben offen, um die maximale Wärmedehnung von 0,8-1,1% kompensieren zu können.

Die Werkstoffe werden bei den folgenden Betrachtungen gemäß ihrer Positionierung mit Stein 1, Stein 2, Stein 3 sowie Beton 1 und Beton 2 bezeichnet.

4.3.2 Positionierung der FF-Materialien im Gegenstromvergaser

In der Darstellung (Abb. 9) sind mit Blick von unten in den Reaktorraum hinein die Positionen der feuerfesten Werkstoffe gezeigt. Dabei sind jeweils drei Segmente in den

Formaten NF2 (250x124x64 mm³) übereinander über die gesamte Reaktorhöhe angebracht worden.

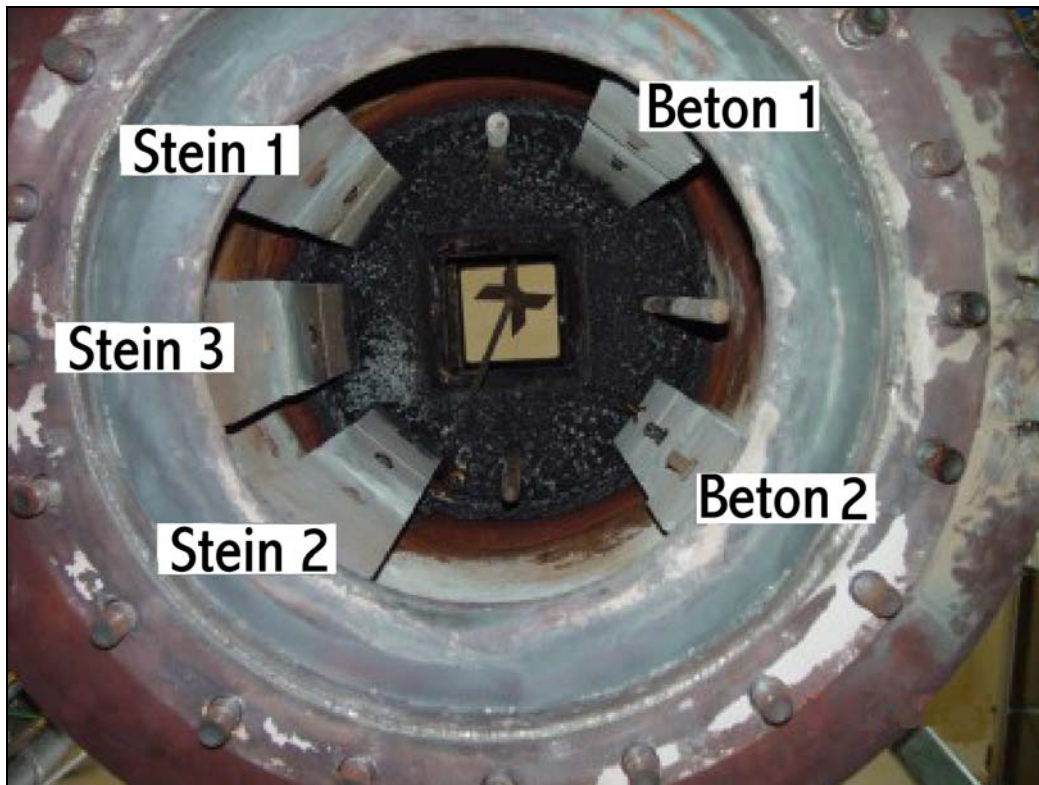


Abb. 9: Einbau des FF-Materials im Gegenstromvergaser

Die im Reaktor ablaufenden Prozesse lassen vielfältige Vergasungs- und Zersetzungsprodukte in gasförmiger, flüssiger und fester Form entstehen. Sie kommen noch am Ort ihrer Bildung oder nach einem gewissen Transportweg mit der feuerfesten keramischen Auskleidung in Kontakt. Dabei werden auf jeden Fall die oberflächennahen Bereiche und die offenen Poren einer reaktiven, möglicherweise auch korrodierenden Beeinflussung ausgesetzt. Infiltrations- und Kondensationseffekte können nicht ausgeschlossen werden.

4.4 Betrieb des Gegenstromvergasers

Um die FF-Materialien unter realen Bedingungen zu testen und für die Validierung des Simulationsprogramms reale Messwerte zur Verfügung zu stellen, wurde der am IUTA installierte Gegenstromvergaser (Anlagenschema siehe Abb. 3) mit einer Feuerungswärmeleistung von 100 kW betrieben. In Rahmen des Projektes wurden insgesamt Versuchsfahrten von über 500 Betriebsstunden, die teilweise im Mehrschichtenbetrieb durchgeführt wurden, ausgewertet. Durch den Einbau der FF-

Materialien konnte kein signifikanter Unterschied zu früheren Messwerten ohne FF-Material festgestellt werden. Während der Versuche wurden die Prozessdaten und die Gaszusammensetzung des Schwachgases durch kontinuierlich messende Geräte aufgezeichnet und dem Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik GmbH (DIFK) zur Begutachtung der FF-Materialien sowie dem Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT) der Universität Siegen für die Entwicklung des Simulationsprogramms zur Verfügung gestellt.

4.5 Untersuchungen, Analysen und Prüfungen der FF-Materialien (DIFK)

4.5.1 Probenahme

Um die Einflüsse des Versuchsbetriebes auf die Keramik beurteilen zu können und mögliche Kontaktreaktionen zu erkennen, sind jeweils nach dem Ablauf einer gewissen Reaktorlaufzeit Proben von der Oberfläche und aus dem darunter liegenden Gefüge entnommen und untersucht worden. Der Reaktor wurde dabei in drei Reaktorbereiche

Oben (Bereich zwischen 0 und 250 mm, Temperatur etwa 200 bis 300°C),
Mitte (Bereich zwischen 250 und 500 mm, Temperatur etwa 500 bis 700°C),
Unten (Bereich zwischen 500 und 750 mm, Temperatur etwa 800 bis 900°C)
aufgeteilt.

Sehr wichtig zur Beurteilung des FF-Materials ist auch die Kenntnis der Aschezusammensetzung, da diese im Kontakt zum Feuerfestmaterial steht und direkte Kontaktreaktionen eingehen kann.

4.5.2 Ascheanalysen

Von der Asche sind besonders aus der Anfangsphase (Asche 1) und zum Ende der Versuchsläufe hin (Asche 2) Proben entnommen und chemisch untersucht worden. Die Zusammensetzung der Asche ist primär vom Einsatzmaterial und von den Reaktionsbedingungen im Reaktor abhängig. Für die Versuche wurden deshalb von Waldrestholz bis Holzhackschnitzel eine große Bandbreite an Biomasse eingesetzt.

Die untersuchten Aschen haben eine kalksilikatische Zusammensetzung mit etwa 6-9 Gew.-% Alkalioxid. Der hohe Glühverlust ist auf einen deutlichen Restanteil feinsten Holzkohlestaubes im Gemenge zurückzuführen und hängt im konkreten Fall neben der Fahrweise des Reaktors auch von der Probenvorbereitung, z.B. der Siebung, ab. Deshalb wurde die Zerkleinerung bzw. Siebung der Proben immer gleich durchgeführt.

Die Bestandteile im Spurenbereich bestehen beispielsweise aus SnO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO und CuO . Die auffällig hohen Fe_2O_3 - und Mn_3O_4 -Gehalte, die in Proben aus der Endphase des Betriebs enthalten sind (Asche 2), deuten auf einen gewissen Abrieb des stählernen Reaktorbehälters bzw. der Aufhängung des Feuerfestmaterials hin.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Aschen
(Einsatzmaterial Holzhackschnitzel)

Bestandteil [Gew.-%]	Asche 1	Asche 2
Al₂O₃	4,10	3,20
SiO₂	20,78	17,17
Fe₂O₃	7,71	24,09
TiO₂	0,30	0,36
CaO	47,42	31,49
MgO	4,14	4,59
K₂O	5,61	7,86
Na₂O	0,45	0,76
Mn₃O₄	0,31	2,21
P₂O₅	6,69	5,69
SO₃	1,57	1,50
ZnO	0,93	0,12
Glühverlust (1025°C)	42,00	38,42

Anlässlich der Revisionen ist besonders auf Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit, auf Spuren mechanischer Beanspruchung durch das Aufgabegut und auf partielle Verglasungen auf dem Feuerfestmaterial geachtet worden. Bei den regelmäßigen Kontrollen der Zustellung im Projektzeitraum sind auch am Vergleichsmaterial Stein 3, einem nicht CO-beständigen Werkstoff, keine Auffälligkeiten festgestellt worden. Daher wurde entschieden, diese Steine im Reaktor zu belassen, den Betrieb fortzusetzen und die Zustellung erst nach einer längeren Betriebszeit zu untersuchen.

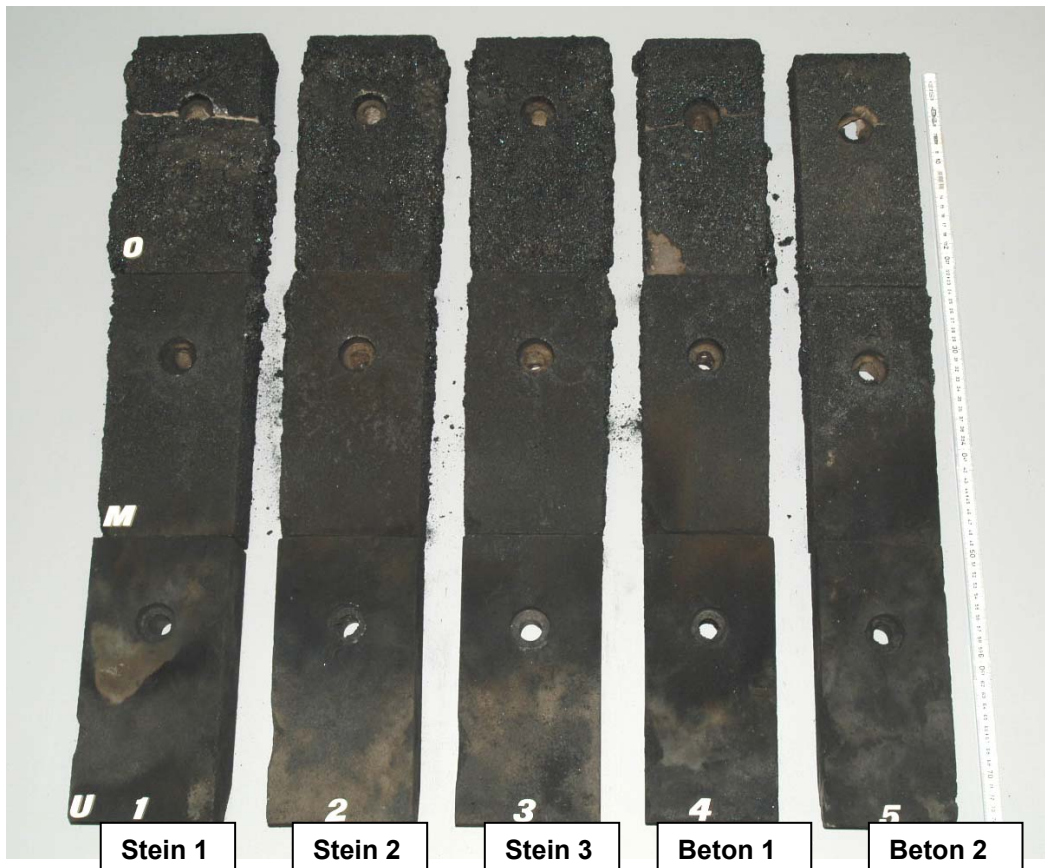


Abb. 10: Die ausgebauten Feuerfestmaterialien (O = oben, M = mitte, U = unten)

Nach Ablauf der umfangreichen Versuchsläufe sind die eingesetzten Testsegmente zur Prüfung und Untersuchung entnommen worden. Abb. 10 zeigt, dass kein Werkstoff bemerkenswerte Veränderungen oder Ausfallerscheinungen aufweist. Beschädigungen und Risse kommen nicht vor. Die Geometrie der Segmente ist konstant geblieben.

Alle Werkstoffe sind im kalten und im Übergangsbereich von Ablagerungen bzw. Kondensationsprodukten überzogen und dunkel verfärbt, wobei insbesondere im relativ kalten, oberen Bereich des Beton 2 geringe Ablagerungen zu erkennen sind.

4.5.3 Makroskopische Beschreibung

Anhand von Gefügescheiben lassen sich Veränderungen an den Werkstoffen durch Ablagerung, Infiltration, Abriebbeanspruchung und Temperatureinwirkung makroskopisch erkennen.

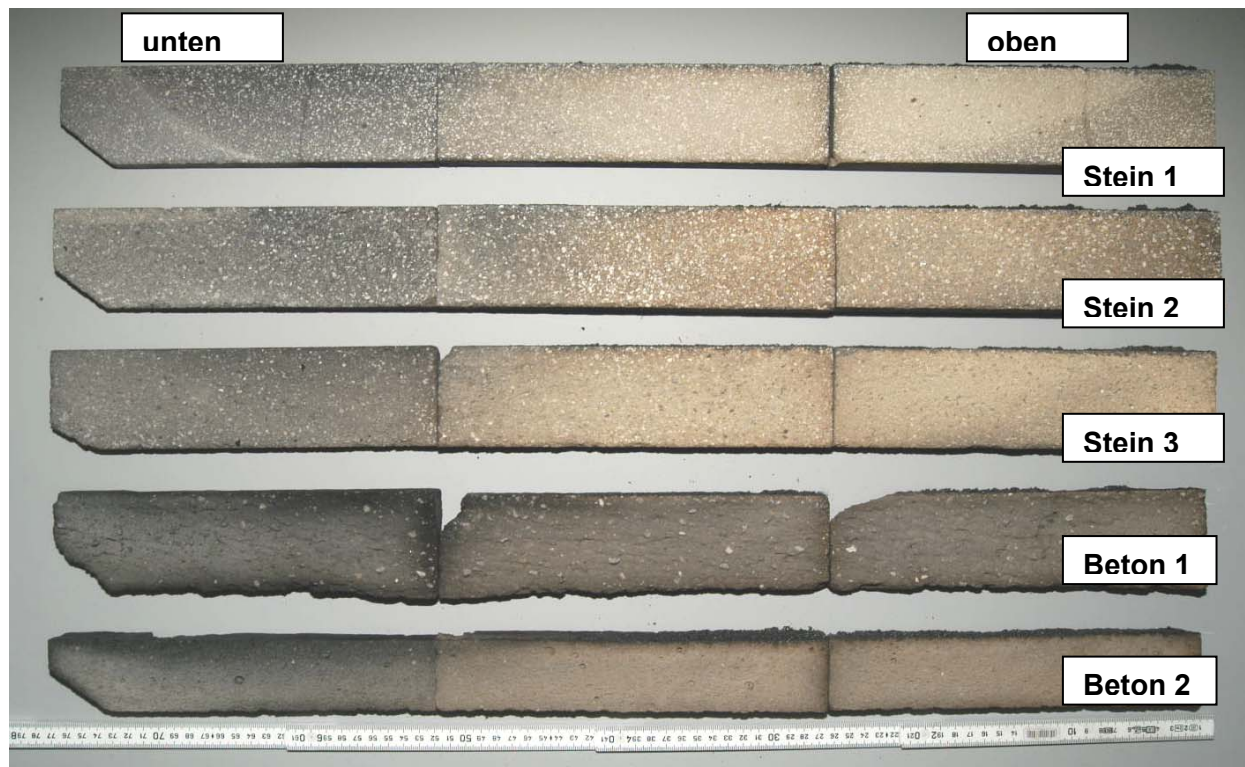


Abb. 11: Längsschnitte durch die Segmente von unten (heiß, links) nach oben (kalt, rechts)

Auf der Oberfläche von Segmenten, die im kalten und im Übergangsbereich (Mitte) eingesetzt sind, werden über die Reaktorhöhe von 750 mm unterschiedlich starke, verfestigte kohlenstoffhaltige Ablagerungen festgestellt (z.B. Stein 2 oben).

Tabelle 5: Kondensationsprodukte an den einzelnen Versuchskörpern Stein und Beton

<i>Schichtdicke der Kondensatablagerung</i>	<i>Ausdehnung der Kondensatablagerung</i>	
	<i>am Stein</i>	<i>am Beton</i>
> 1 mm	0-420 mm	0-360 mm
< 1 mm	420-520 mm	360-500 mm
keine	520-750 mm	500-750 mm

Am Stein ist eine größere Menge der Kondensationsprodukte abgeschieden als auf den Betonoberflächen. Im Übergangsbereich (Mitte, 250-500mm) ist die Schichtdicke der

Kondensatablagerungen der Steine deutlich größer als die Schichtdicke der Kondensatablagerungen an den Betonen.

Die Gefüge der Segmente haben durch Infiltration des Kondensats von der Oberfläche her, abgesehen von der kalten Zone, einen dunklen Randbereich erhalten. Seine Tiefe beträgt bis zu 5mm bei den Steinsorten, aber nur bis zu etwa 2 mm bei den Betonen.

Tabelle 6: Infiltrationstiefen in Steinen und Betonen

Reaktor		Werkstoff				
Zone	Bereich mm	Stein 1	Stein 2	Stein 3	Beton 1	Beton 2
oben (kalt)	0-250	5 mm	5 mm	3 mm	1 mm	1-2 mm
mitte	250-500	5 mm	< 5 mm	3 mm	1 mm	1-2 mm
unten (heiß)	500-750	< 1 mm	< 1 mm	< 1 mm	-	-

An den Segmenten aus gepressten und gesinterten Feuerfestwerkstoffen (1 bis 3) ist unterhalb einer Temperatur von etwa 600-700°C durch die Anlagerung von Kondensationsprodukten und die Infiltration bis in eine Tiefe von etwa 5 mm ein Bereich entstanden, der durch eine Art Teer getränkt erscheint. Diese Schicht erzeugt eine Barrierewirkung gegen weitere Infiltrationen und passiviert das keramische Material. Die Kondensatablagerungen auf der rauen Oberfläche nehmen naturgemäß im Laufe der Betriebszeit an Stärke zu.

Die aus feuerfesten Betonen abgeformten Segmente (4 und 5) sind auch von Kondensat bedeckt, jedoch deutlich geringer infiltriert. Dies kann auf das Gefügedesign des Betons zurückgeführt werden, das im Gegensatz zum gepressten Produkt weniger aus verzweigten Poren in einer abgestuften grobkeramischen Umgebung als vielmehr aus einer Vielzahl geschlossener Poren in einem Werkstoff mit merklichem Feinanteil besteht.

4.5.4 Gefügekundliche und mikroanalytische Untersuchungen an den Steinen

Die gebrannten Steinprodukte wurden nach ihrem Einsatz gefügekundlich beurteilt sowie im Kontaktbereich zwischen Feuerfestwerkstoff und Vergasungsgut mikroanalytisch untersucht.

4.5.4.1 Stein 1 (45 Gew.-% Al_2O_3)

Im kalten Bereich findet sich unter einem hellen, grau-braunen Belag ein Kontaktbereich im Stein mit deutlichen Ablagerungen neuer Bestandteile wie K, Na, Ca, P und S. Auch in einer Tiefe von etwa 5 mm unter der Oberfläche sind K und P noch deutlich nachzuweisen.

Der Übergangsbereich ähnelt bezüglich der Verteilung der Infiltrationen dem kalten Bereich. Es sind jedoch insgesamt höhere Anteile der Elemente K, Na, Ca, P und S im oberflächennahen Kontaktbereich angereichert. K und P sind wiederum auch weit unter der Oberfläche im Steingefüge zu finden.

Ein feiner gelblicher Belag auf der heißen Segmentoberfläche verdeckt das oberflächliche Gefüge mit leichter violetter Färbung. In diesem Kontaktbereich lassen sich höhere Anteile von K, Ca, Na, P und S als im oberen Bereich finden. In tieferen Zonen liegen, wie auch im mittleren Bereich, noch K und P vor (s. Abb. 12).

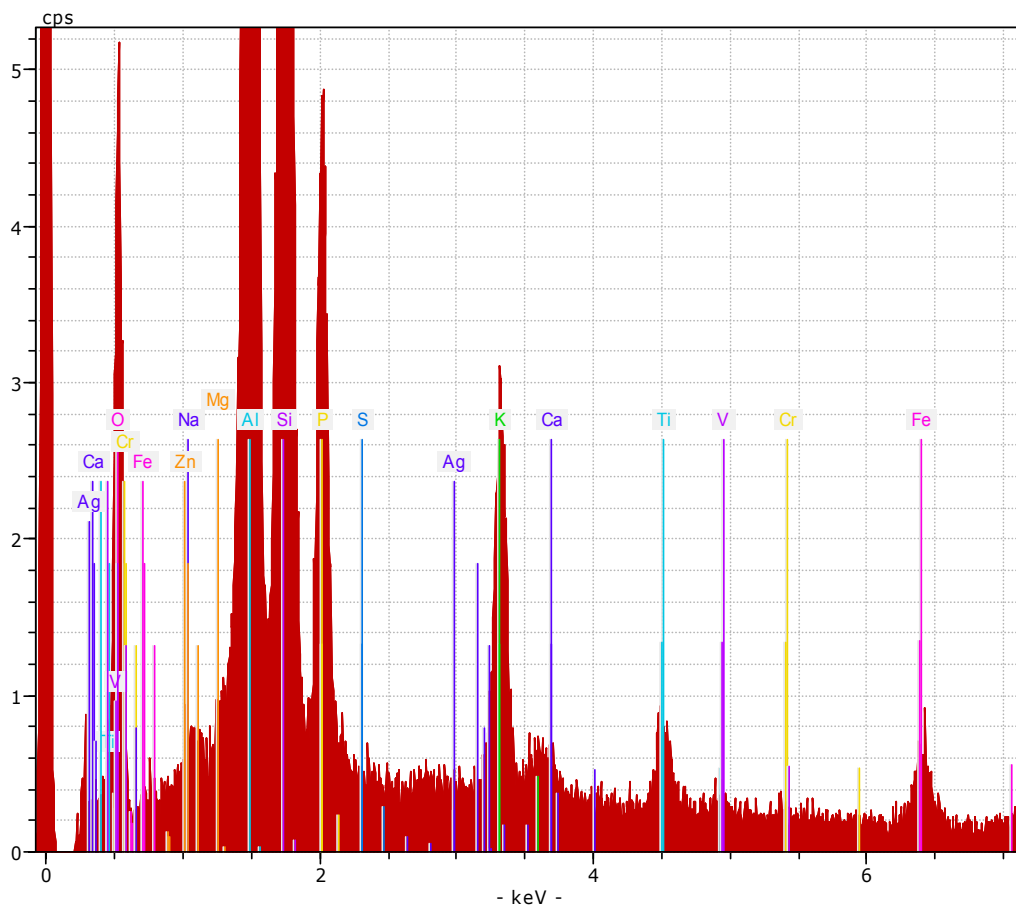


Abb. 12: Elementverteilungsspektrum von Stein 1, heiße Zone, weit unter der Oberfläche

4.5.4.2 Stein 2 (59 Gew.-% Al_2O_3)

Ein etwa 5 mm breiter und dunkler Randbereich bedeckt das hellbraune Steingefüge im kalten Bereich. Auf der Oberfläche der Feuerfest-Keramik finden sich hohe Konzentrationen von K, Ca, Na, P und S. Im Gefüge darunter lassen sich die gleichen Bestandteile nachweisen, jedoch in geringeren Anteilen.

Die Infiltrationen neuer Bestandteile in das graue Gefüge im Übergangsbereich ähneln den im kalten Bereich bestimmten. Der Schwefelgehalt ist höher als der P-Gehalt.

Im unteren Kontaktbereich sind rötliche und leicht bräunliche eisenhaltige Flecken auf der Oberfläche abgelagert. Es bedeckt ein hellgrauer Belag das Material. Qualitativ und quantitativ sind vergleichbare Bestandteile wie im oberen und mittleren Bereich zu finden.

4.5.4.3 Stein 3 (78,5 Gew.-% Al_2O_3)

Auf dem Steinmaterial dieser Vergleichssorte ist im kalten Bereich eine hellgraue Ablagerung zu finden, in der K, Na, Ca, S und P angereichert sind. Darunter schließt sich das Steingefüge an, in dem nur geringe Mengen an K und P nachzuweisen sind.

Im Übergangsbereich ist das Material oberflächlich grau verfärbt, darunter tritt eine 1-2 mm breite dunkelgraue Randzone auf. In der Oberflächenschicht sind höhere Konzentrationen an K, Ca, Na, P und S zu finden, von denen aber nur wenig in tiefere Bereiche infiltriert sind.

Im unteren Bereich fällt eine graue Verfärbung des Feuerfestmaterials auf. Oberflächlich sind die gleichen chemischen Bestandteile infiltriert wie im mittleren Bereich. Unter der Oberfläche im tieferen Gefüge ist nur noch K, Ca und P zu finden.

In diesem Bereich der heißen Zone wurde ein sehr hoher Gehalt an K, Ca und P in den tieferen Steinbereichen gefunden.

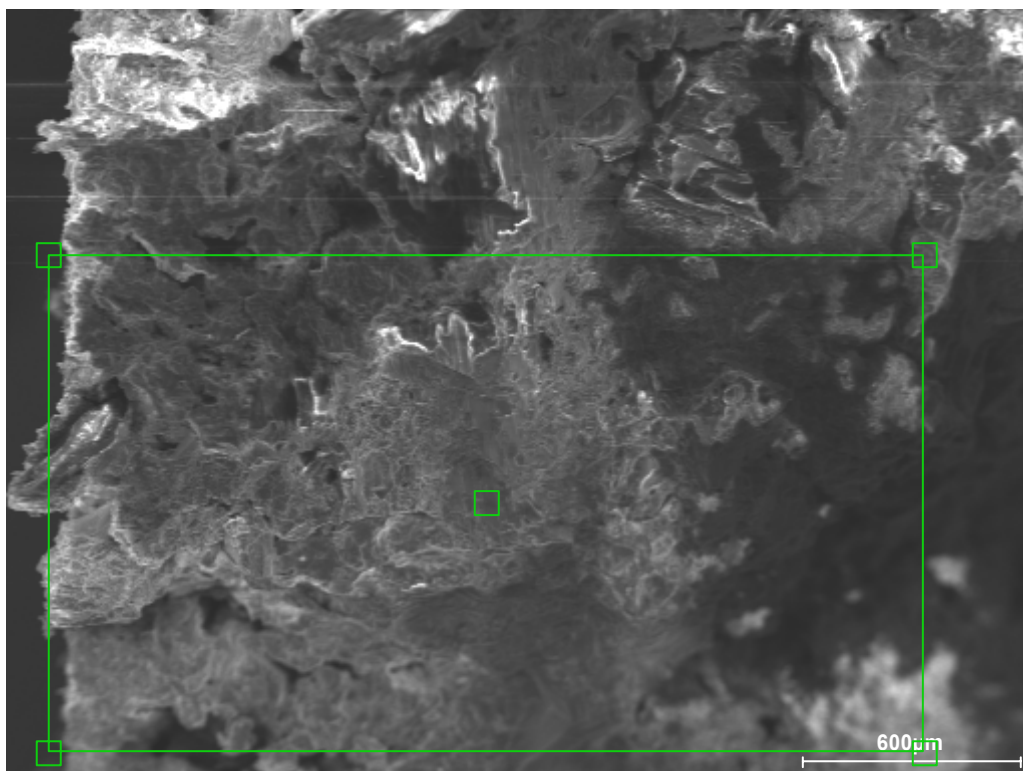


Abb. 13: Sekundär Elektronenbild einer Bruchfläche von der Steinoberfläche (links) ins Gefüge hinein, REM, 20kV.

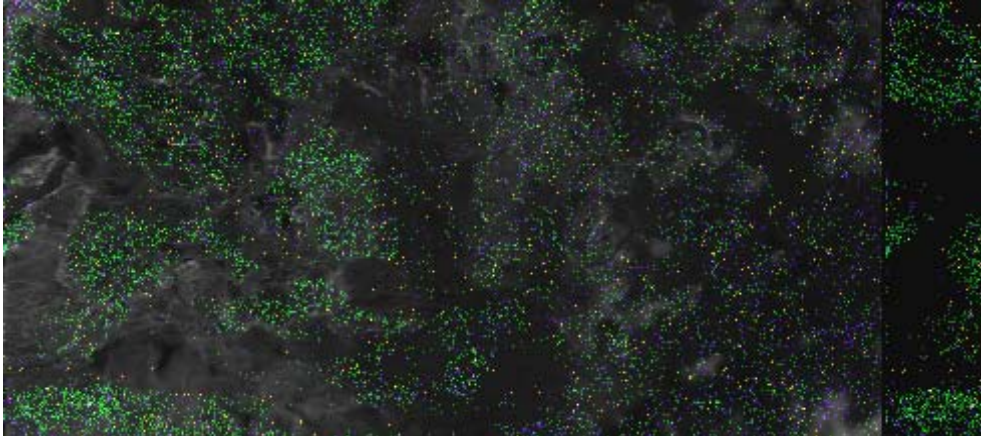


Abb. 14: Elementverteilungsbild zu Abb. 13

Die Darstellung (Abb. 14) zeigt in einer Überlagerung die Oberfläche und die Elementverteilung zu dem obigen markierten Gefügebereich (Abb. 13) mit den Elementen K in grün, Ca in blau und Zn in orange. Nicht farbig ausgefüllte Stellen bestehen aus den Elementen der originalen Feuerfestkeramik und Poren.

Genaue Angaben über den Konzentrationsverlauf von Kohlenstoff in den Kontaktzonen können nicht gemacht werden, da die Asche einen großen Anteil an feinem Kohlenstoff enthält und nicht eindeutig festzustellen ist, welche Mengen in den oberflächennahen Poren abgelagert wurden bzw. in tiefere Zonen eingedrungen sind.

Um festzustellen, welche chemischen Veränderungen in den Segmenten im besonders reaktiven heißen Bereich stattgefunden haben, ist Probenmaterial aus tieferen Zonen (Bereich unter der beanspruchten Oberfläche) entnommen und analysiert worden.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der Segmente im heißen Reaktorbereich im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Bestandteil [Gew.-%]	TDB Stein 1	Stein 1 <i>heiß</i>	TDB Stein 2	Stein 2 <i>heiß</i>	TDB Stein 3	Stein 3 <i>heiß</i>
Al₂O₃	45,0	46,96	59,0	58,31	78,5	79,03
SiO₂	49,5	48,01	36,0	36,48	15,5	14,92
Fe₂O₃	0,9	0,92	0,9	0,83	1,7	1,86
TiO₂	1,8	1,83		0,68	2,9	2,80
CaO	0,2	0,11		0,19		0,32
MgO		<0,01		0,16		0,15
K₂O+Na₂O		0,16		0,47		0,24
Cr₂O₃		0,09		1,00		0,07
P₂O₅	2,0	1,86	1,7	1,45		0,39
Glühverlust (1025°C)		0,08		0,07		0,13

*(TDB = Technisches Datenblatt)

Wie aus den in Tabelle 7 zusammengestellten Daten zu erkennen ist, sind es vor allem mobile Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die temperaturbedingt die Segmente im heißen Reaktorbereich infiltriert haben.

Aus den zusätzlich durchgeführten Mineralanalysen nach dem Ende der Betriebszeit der FF-Materialien können jedoch keine Hinweise auf die Neubildungen von mineralischen Strukturen entnommen werden.

Ergänzend zu diesen Untersuchungen sind ausgewählte physikalische Kennwerte ermittelt worden.

Tabelle 8: Physikalische Eigenschaftswerte der Steine nach dem Einsatz

Stein	Rohdichte g/cm³	Offene Porosität Vol.-%	Kaltdruckfestigkeit MPa
1 oben (kalt)	2,331	15,4	54,2
1 mitte	2,321	15,7	45,3
1 unten (heiß)	2,329	15,0	42,1
2 oben (kalt)	2,558	15,0	57,0
2 Übergang	2,545	15,1	46,3
2 unten (heiß)	2,558	15,0	41,7
3 oben (kalt)	2,701	21,0	64,9
3 Übergang	2,694	21,1	61,7
3 unten (heiß)	2,711	20,3	50,9

Rohdichte und Porosität haben durch den Einsatz im Festbettvergaser keine Veränderungen erfahren. Die Kaltdruckfestigkeit ist gegenüber dem Ausgangsmaterial zwar etwas reduziert worden, liegt aber immer noch auf dem recht hohen Niveau von über 40MPa.

4.5.5 Gefügekundliche und mikroanalytische Untersuchungen an den Betonen

Die Betonsegmente wurden im einzelnen einer Gefügebeurteilung sowie Analysen und Messungen im Kontaktbereich zwischen Feuerfestwerkstoff und Vergasungsgut unterzogen.

4.5.5.1 Beton 1 (68 Gew.-% Al₂O₃)

Die Oberfläche dieses feinporigen Betons ist im kalten Bereich netzwerkartig aufgerissen und mit einem dünnen grau-gelben Belag bedeckt. Hierin lassen sich zusätzlich zu den originären Werkstoffbestandteilen noch K, Na und S finden. Darunter liegt ein etwa 1-2 mm breiter heller Rand auf dem ansonsten mittelgrauen Gefüge, in dem neben Na, K, auch Cl gefunden wurde.

Direkt auf der Oberfläche des Werkstoffes aus dem Übergangsbereich sind feste bräunliche Ablagerungen zu finden. Unter etwa 1 mm hellem Rand liegen 2-3 mm dunkelgraue Zone, hierauf folgt das mittelgraue Werkstoffgefüge.

Die Gehalte an K, Na und S sind in diesem Bereich deutlich höher als im kalten Bereich.

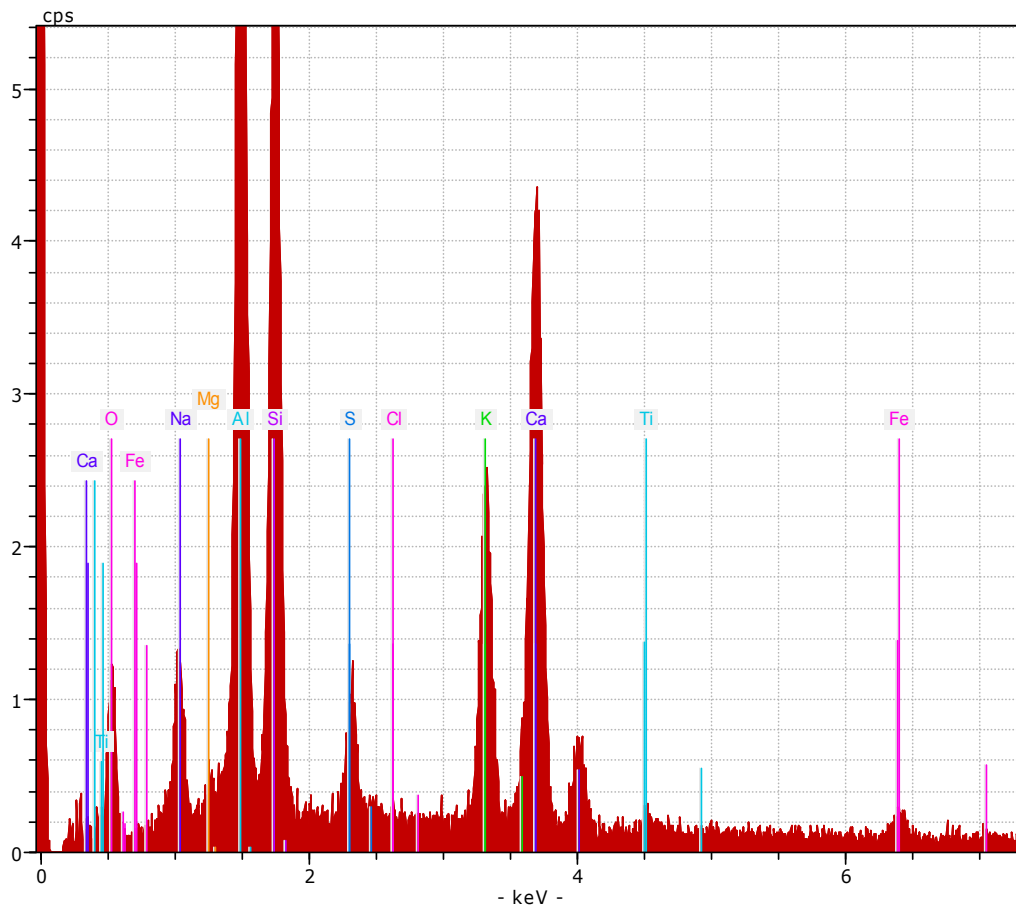


Abb. 15: Elementspektrum von Beton 1 im Übergangsbereich unter der Oberfläche

Die Gefügeausbildung und die Infiltration neuer Bestandteile im heißen Bereich ähnelten dem Material aus dem Übergangsbereich.

Um die infiltrierten Alkalien in der Kontaktzone zu lokalisieren, ist mit Hilfe des Elementverteilungsverfahrens im REM eine Bruchfläche von der Oberfläche bis in eine Materialtiefe von etwa 3500 µm mikroanalytisch analysiert worden.

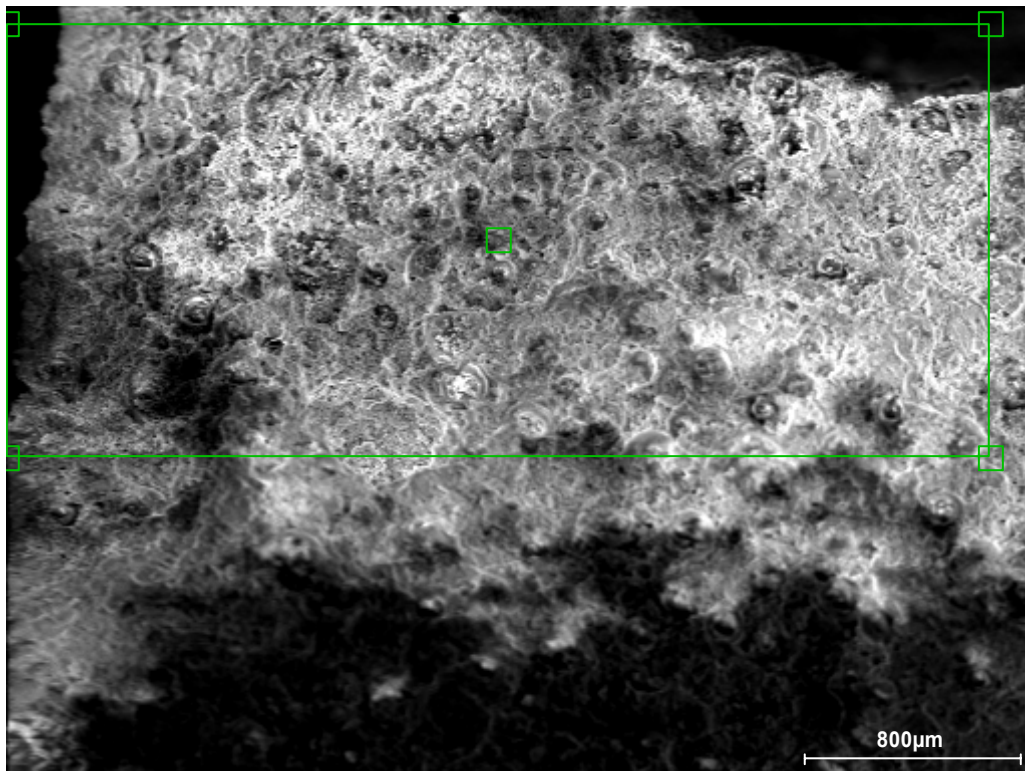


Abb. 16: Morphologie einer Bruchfläche von Beton 1 im heißen Bereich, REM, 20kV

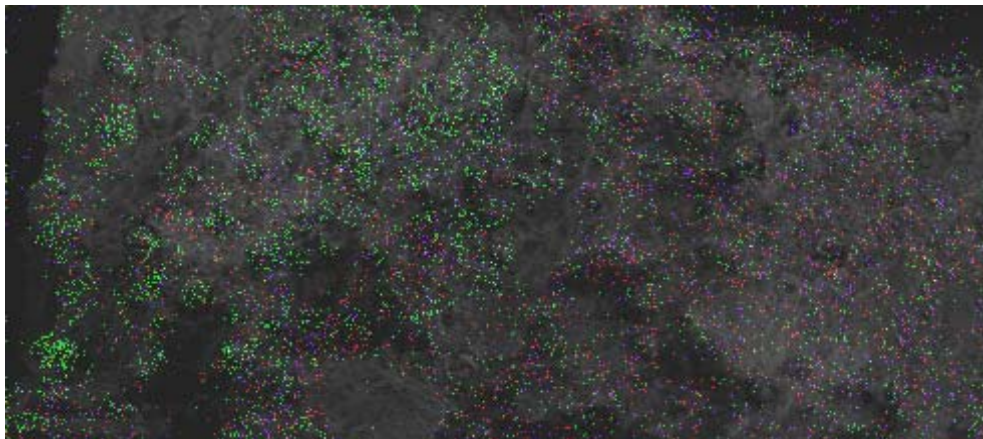


Abb. 17: Elementverteilungsbild zu Abb. 16 mit Na in blau, K in grün, Cl in rot

Natrium und Chlor haben das Gefüge in dem markierten Bereich vollständig, Kalium in höheren Konzentrationen bis in eine Tiefe von 2000 μm infiltriert.

4.5.5.2 Beton 2 (45 Gew.-% Al_2O_3)

An der Werkstoffoberfläche sind im kalten Bereich unter einem leicht grau-gelben Belag vor allem K, Na und S nachgewiesen worden. Darunter schließt sich eine etwa 1 mm dicke hellgraue Randzone und das weitere dunkelgraue Gefüge dieses feuerfesten Betons ohne größere Infiltrationen an.

Die hellgraue Zone im Übergangsbereich unter der Oberfläche ist mit deutlich höheren Anteilen an K, Na, S und P als im oberen Bereich infiltriert und auf etwa 3-4 mm verbreitert. Die Materialoberfläche im heißen Bereich ist netzwerkartig mit feiner Struktur aufgerissen und bedeckt die darunter liegende etwa 5 mm dicke Randzone. Hierin sind wiederum recht hohe Konzentrationen an K, Na, S und P gefunden worden. Das tiefer liegende und fast schwarz gefärbte Gefüge enthält nur noch sehr geringe Mengen dieser neuen Bestandteile.

Um festzustellen, welche chemischen Veränderungen in den Segmenten im besonders reaktiven, heißen Bereich stattgefunden haben, ist Probenmaterial aus dem Bereich unter der Oberfläche des Beton 2 entnommen und analysiert worden.

Wie aus der Tabelle 9 zu entnehmen ist, sind nach dem Einsatz keine signifikanten Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Betone festzustellen.

Die zur Ergänzung durchgeführten röntgenographischen Mineralbestimmungen lassen Spuren eines Kaliumaluminats und von Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in Beton 1 erkennen sowie Spuren von Kalsilit KAlSiO_4 in Beton 2. Die Konzentrationen beider sind jedoch so gering, dass nicht eindeutig entschieden werden kann, ob sie Primärbestandteile darstellen oder durch Kontaktreaktionen neu gebildet wurden.

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Herstellerangaben (TDB) und der Materialanalysen nach dem Einsatz

Bestandteil [Gew.-%]	TDB Beton 1	Beton 1 heiß	TDB Beton 2	Beton 2 heiß
Al₂O₃	68	66,77	45	45,16
SiO₂	26	27,32	36	35,99
Fe₂O₃	1	1,02	0,9	0,56
TiO₂		1,52		1,01
CaO	2,7	2,95	16	15,57
MgO		0,05		0,33
K₂O+Na₂O		0,17	1,3	1,21
Cr₂O₃		<0,01		0,04
P₂O₅		0,11		0,06
Glühverlust (1025°C)		1,10		5,44

(TDB = Technisches Datenblatt)

Die wichtigen physikalischen Eigenschaften wie Rohdichte, offene Porosität und Kaltdruckfestigkeit wurden nach dem Einsatz überprüft und sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Physikalische Eigenschaftswerte der Betone nach dem Einsatz

Beton	Rohdichte g/cm³	Offene Porosität Vol.-%	Kaltdruckfestigkeit KDF MPa
1 oben (kalt)	2,272	27,3	6,83
1 mitte	2,271	27,0	7,04
1 unten (heiß)	2,277	26,8	8,89
2 oben (kalt)	0,749	38,1	2,84
2 mitte	0,758	47,3	3,01
2 unten (heiß)	0,746	55,5	3,96

Die Betonsorte 1 hat über alle Beanspruchungsbereiche des Reaktors ihre Materialeigenschaften erhalten. Der Anstieg in der Druckfestigkeit resultiert aus der Temperatureinwirkung auf das Materialgefüge im heißen Bereich des Reaktors.

Die Zunahme der Festigkeit bei Betonsorte 2 ist auch auf die Einwirkung der höheren Temperatur zurückzuführen. Damit ist eine leichte Zunahme der offenen Porosität verbunden. Diese beiden Eigenschaftsentwicklungen wirken sich jedoch nicht negativ auf die Geometrie und die Formbeständigkeit aus.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die beiden verwendeten Betone trotz ihrer konzeptionellen und werkstoffbedingten Unterschiede im Vergleich zu den Steinsorten ausreichende Festigkeiten, einen hohen Infiltrationswiderstand und große mechanische Resistenz aufweisen.

4.6 Auswertungen der Untersuchungen am FF-Material

Die Zustellung des Reaktionsraumes von Festbettvergasern erfolgt üblicherweise mit feuerfesten Werkstoffen, da diese den besonderen thermischen, mechanischen, chemischen und atmosphärischen Anforderungen mit ausgesprochen guter Langzeitstabilität entsprechen.

Während des Betriebes wirken Temperaturen zwischen etwa 200°C und fast 1000°C mit oxidierender und reduzierender Atmosphäre auf die Feuerfestwerkstoffe. Aschen und Kondensate aus dem Vergasungsgut kommen in Kontakt mit der Zustellung, können Ansätze bilden, infiltrieren und reagieren.

Wie aus den dargestellten Ergebnissen zu sehen ist, treffen im unteren, heißen Bereich des Reaktors mobile und als Flussmittel wirkende Aschen- und Gasbestandteile auf die Steine und Betone. Diese Aschen- und Gasbestandteile infiltrieren mehrere mm-tief das Gefüge. Da die Steine im Gegensatz zu den Betonen über ein offenes und verzweigtes Porensystem verfügen, werden auch in weit unter der Oberfläche liegenden Gefügebereichen neue Substanzen eingebaut.

Flussmittel greifen unter oxidierenden Bedingungen die Materialbestandteile und die Bindephase an. Dadurch kann die mechanische Festigkeit wie die KDF beeinflusst werden und chemische Korrosion zu unerwünschten Umbildungsreaktionen führen. Bei starkem

und andauerndem Angriff ist die einseitige Verglasung und ein Abplatzen ganzer Steinlagen, das sogenannte bursting, die Folge.

Im Reaktor sind keramische Werkstoffe auf Basis tonerdereicher Rohstoffe verwendet worden, die im Kontakt mit kalksilikatischen, alkalihaltigen Aschen stehen.

Nach langen Laufzeiten können Alkaliverbindungen in das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gelangen, die beim Erreichen höherer Konzentrationen Kontaktreaktionen beschleunigen.

Die erste Schmelze kann bereits ab einer Temperatur von etwa 1020°C gebildet werden.

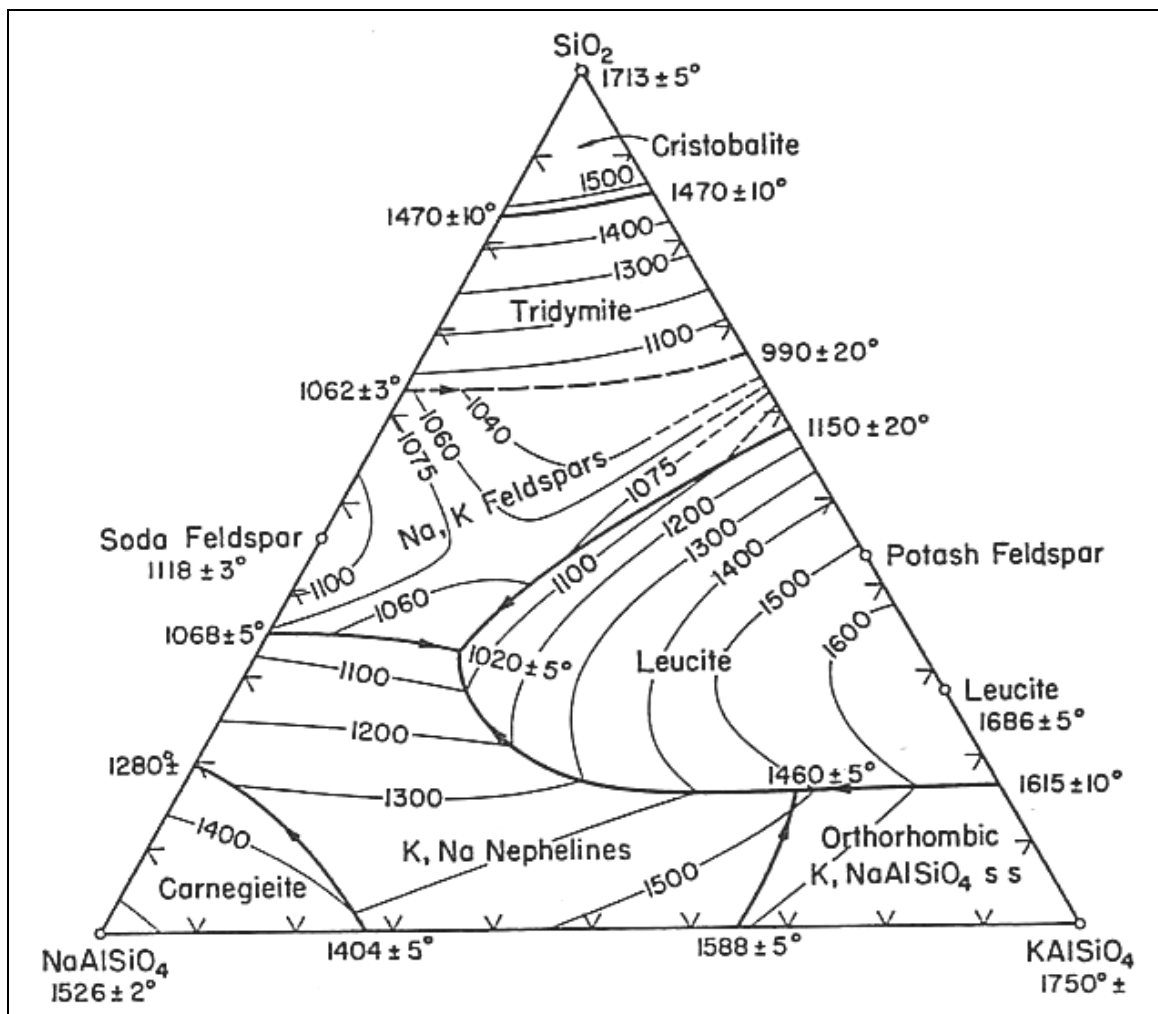


Abb. 18: Das System $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, nach J. F. Schairer

Gelangt durch die Asche zusätzlich CaO in das System, so wird die erste Schmelze bei etwa 1078°C gebildet.

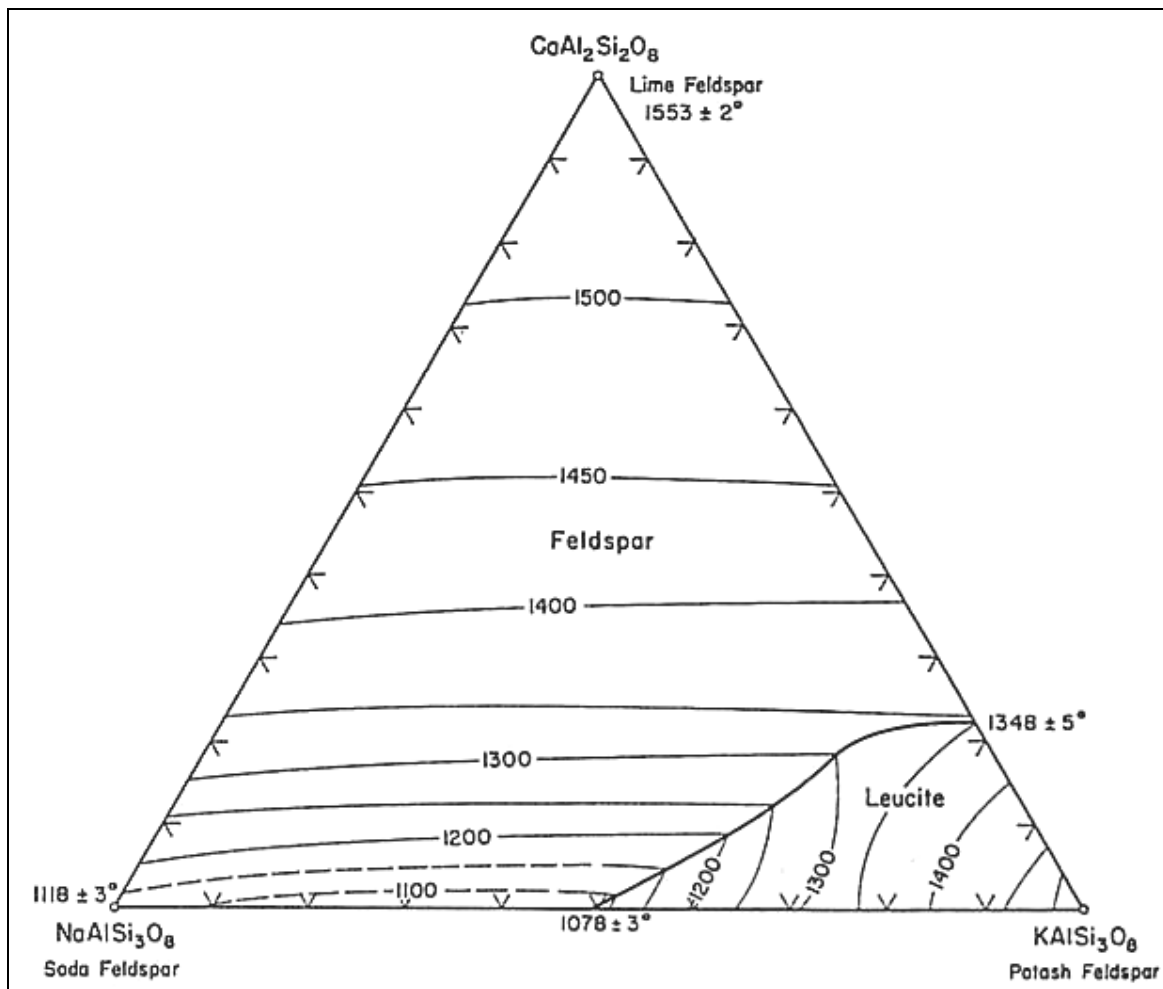


Abb. 19: Das System K_2O - Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 , nach R. R. Franco und J. F. Schairer

Die weiteren in der Asche vorhandenen Elemente führen auch bei Temperaturen unter 1100°C zu keiner weiteren Bildung von Schmelzphasen.

Beim Eindringen von Erdalkalielelementen werden bevorzugt die mehrphasigen Anteile im Feuerfestmaterial angegriffen, während tonerdehaltige Materialien und Korund aufgrund ihrer chemischen Resistenz erst zu späteren Zeitpunkten, respektive bei höheren Temperaturen Veränderungen erfahren.

Wenn eine neue Schmelzphase auftritt, so entsteht diese bevorzugt punktuell im Gefüge und nicht großflächig.

Unter dem Einfluss von Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H_2 kann besonders im Übergangsbereich des Reaktors, unterhalb 950°C , SiO_2 zu SiO reduziert werden. Dadurch wird die Bindephase des Werkstoffes geschwächt und die Festigkeit verringert.

Kohlenmonoxid reagiert unter dem katalytischen Einfluss von Fe_2O_3 zu CO_2 und elementarem Kohlenstoff, der sich fein dispergiert im Werkstoffgefüge ablagert. Das Material wird dadurch dunkel verfärbt, der Kristallisationsdruck des sich ausscheidenden Kohlenstoffs kann die Matrixphase schädigen.

Mit abnehmender Temperatur und zunehmender reduzierender Atmosphäre lagern sich unterhalb etwa 700°C Kondensationsprodukte auf der Oberfläche der Zustellung ab. Offene Poren erlauben den zuerst auftretenden und niedrig viskosen Kondensaten ein recht tiefes Infiltrieren. Weitergehende Kondensation am FF-Material führt zum anwachsen von Ablagerungen auf den Werkstoffen.

Durch letztere Vorgänge werden die beanspruchten Flächen in gewisser Weise geschützt und passiviert. Korrosionsauslösende Stoffe und die reduzierende Atmosphäre gelangen nicht mehr an den Werkstoff.

Da die Porosität der Betone zwar größer als die der Steine, die Porenstruktur aber überwiegend geschlossen ist, eignet sich diese Werkstoffgruppe ebenfalls gut für den Einsatz im Vergasungsreaktor.

Die Infiltrate verursachen, wie aus den Analysen abzuleiten ist, an den Betonen keine Korrosion. Das wurde durch chemische und mineralogische Untersuchungen nachgewiesen. Die Veränderungen in den Festigkeitswerten bleiben gering und führten zu keinem Ausfall.

Die Ergebnisse der Versuche und Untersuchungen zeigen, dass die ausgewählten Werkstoffe aus dem System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit alumosilikatischer und tonerdereicher Rohstoffbasis zwar graduelle Unterschiede zeigen, es aber keine merkliche Schädigung und auch keinen Ausfall gegeben hat. Somit hat sich diese Werkstoffauswahl als richtig und das Material als geeignet erwiesen.

4.7 Beurteilung der eingesetzten feuerfesten Zustellung

Die für die Zustellung des Festbettreaktors ausgewählten feuerfesten Werkstoffe, zwei Betone und drei geformte Produkte auf Basis tonerdehaltiger und aluminosilikatischer Rohstoffe (siehe Kapitel 4.3 Auswahl der FF-Materialien, Tabelle 2), zeigten keinerlei Störungen oder Ausfälle. Dadurch konnte die Versuchsanlage weitgehend störungsfrei und kontinuierlich betrieben werden. Die gewählten FF-Werkstoffe decken einen Temperaturbereich ab, der zwischen ca. 280°C und 1200°C liegt und können sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre eingesetzt werden.

Anzeichen für eine mechanische oder eine chemische Korrosion sind nicht zu finden. Es erfolgte keine wesentliche Bildung von Schlackenschichten auf den Werkstoffoberflächen.

Oxidierende Atmosphäre und Flussmittel in Form von Alkaliverbindungen und CaO treten im Reaktorraum nur in geringen Konzentrationen auf, sodass sie nicht in der Lage sind das Feuerfestmaterial zu korrodieren bzw. nachhaltig zu schädigen.

Solange keine oxidische Schlacke auftritt welche das FF-Material infiltriert und sich ein Pelz auf dem Feuerfestmaterial bilden kann, ist auch kein Abplatzen von Material an der Oberfläche, dass sogenannte bursting zu befürchten.

Aufgrund der reduzierenden Atmosphäre ist Kohlenstoff gebildet worden, der im Werkstoffgefüge abgeschieden wurde. Die im Vergleich zum Steinmaterial recht dichte Oberfläche der beiden eingesetzten Betone und ihre geringe Porosität lässt nur wenig Infiltration und geringe Infiltrationstiefen zu. Geschlossene Poren im Beton verhalten sich mineralogisch inert.

Aus den Ergebnissen ist zu sehen, dass auch mit den Betonen problemlos Fertigbauteile abgeformt werden können und auch anspruchsvolle Geometrien im Reaktorbereich damit zuzustellen sind. Die gepressten und gebrannten Steine schützen große Reaktorflächen, ihre hohe Festigkeit macht sie geeignet für großdimensionierte Konstruktionen.

Die Auswahl und Erprobung der in diesem Projekt eingesetzten feuerfesten Produkte auf Basis tonerdereicher Rohstoffe war erfolgreich. Die Anforderungen an die Werkstoffe werden sowohl von den Steinprodukten als auch von den Betonen hinreichend erfüllt. Die

Materialien haben sich als beständig erwiesen. Dadurch eröffnen sich speziell für die Betone auch die Anwendung in Biomassevergasungsanlagen.

4.8 Ein mathematisches Modell zur Beschreibung eines Festbettvergasers (LEUVT)

Bei der Planung verfahrenstechnischer Anlagen werden heute zunehmend mathematische Modelle eingesetzt, da sie die Möglichkeit bieten, das Verhalten einer Anlage bei Änderung eines Prozessparameters, bei Eintreten eines Störfalls oder bei Änderung der Anlagenkonfiguration vor der Inbetriebnahme am Rechner zu untersuchen. Ferner ist die Prozessoptimierung ein wichtiger Faktor beim Aufbau derartiger Anlagen. Hierfür ist die Verfügbarkeit eines realitätsnahen Simulationsprogramms hilfreich. Dadurch kann die Anzahl der Versuchsschritte reduziert, die Optimierung zielgerichtet betrieben und ein späteres Scale-Up erleichtert werden. Die durch ein mathematisches Modell berechneten Betriebsdaten, insbesondere Temperaturen und Gaszusammensetzungen im Reaktor, stellen zugleich auch ein Werkzeug zur Auswahl der Feuerfest-Baustoffe dar. Um die oben genannten Ziele zu erreichen, wurde vom Institut für Energietechnik der Universität Siegen ein Simulationsprogramm zur Berechnung der Gaszusammensetzung und des Temperaturfelds in einem Gegenstromvergasers bei der Ent- und Vergasung verschiedener organischer Stoffe entwickelt. Dabei sind insbesondere die im Reaktor ablaufenden Vorgänge und die instationäre Beschreibung der Gaszusammensetzung und des Temperaturverlaufs von Interesse. Der Gesamtvorgang der Vergasung wird in einzelne Vorgänge zerlegt und jeweils ein physikalisches Modell erstellt. Die Implementierung des Modells erfolgt mittels moderner Software auf einem handelsüblichen PC.

4.8.1 Grundlagen des mathematischen Modells

Das Temperaturfeld eines Festbetts ist bestimmt durch Quell- und Senkenterme, die z.B. durch chemische Reaktionen, Verdampfung oder Kondensation hervorgerufen werden können sowie durch Wärmetransport, der konduktiver oder konvektiver Natur sein kann oder eine entsprechende Überlagerung. Bei einem Festbett kann auf keinen Fall von einer homogenen Temperatur in allen Raumrichtungen ausgegangen werden. Wird für die weitere Betrachtung ein zylindrischer Reaktor betrachtet, der im Gegenstrom betrieben werden soll, muss mindestens ein zweidimensionales Modell erstellt werden. Im vorliegenden Fall standen Untersuchungen im Vordergrund, die grundsätzliche Aussagen über Temperaturfeld und Gaszusammensetzung ermöglichen. Es wurde daher ein zweidimensionales Modell erstellt und angenommen, dass die Randbedingungen über den Umfang konstant sind. Um Änderungen in der Produktgaszusammensetzung als Antwort

auf Änderungen der Input-Massenströme berechnen zu können, wurde ein instationäres Modell erstellt. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde das Modell unter Verwendung eines marktüblichen Compilers berechnet. Als Betriebssystem wurde ein Microsoft Windows Produkt gewählt, da dafür eine besonders breite Palette an wissenschaftlicher Software zur Verfügung steht. Als Programmiersprache wurde mit C++ eine moderne, objektorientierte Programmiersprache benutzt. Als Besonderheit werden die Eingabedaten für das Modell in einer Datenbank abgelegt, auf die das Programm mittels einer ODBC-Schnittstelle zugreift. Damit wird es möglich, über eine zu implementierende Benutzerschnittstelle z.B. Stoffdaten unabhängig vom mathematischen Modell zu pflegen. Ferner werden die Ergebnisse direkt in Dateien einer marktgängigen Tabellenkalkulation abgelegt. Dadurch wird der Aufwand bei der graphischen Ausarbeitung der Ergebnisse deutlich reduziert.

4.8.2 Beschreibung des mathematischen Modells

Bei der Festbettvergasung organischer Stoffe sind die Trocknung des Materials und die ablaufenden chemischen Reaktionen von Bedeutung. Damit diese Vorgänge beginnen können, ist die Wärmeübertragung an und in den Reaktor, im Festbett und im Partikel sowie im Freiraum oberhalb des Festbetts von Bedeutung. Dabei ist sowohl konduktiver und konvektiver Wärmetransport als auch Wärmeübertragung durch Strahlung zu berücksichtigen. Ferner sind sämtliche Transportvorgänge im makroskopischen Bereich (Strömungsmechanik, Feststoffströmung) und im mikroskopischen Bereich (Diffusion) von Bedeutung.

Allgemein kann das Temperaturfeld der Wärmeleitung unter Vernachlässigung von Reibungsverlusten sowie kinetischer und potenzieller Energiedifferenzen mit der Fourier'schen Differenzialgleichung

Gleichung 4.1:

$$\rho \cdot c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \underline{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot \lambda \nabla T + \phi$$

ρ	= Dichte	[kg/m ³]
c_p	= Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/(kg K)]
t	= Zeit	[s]
T	= Temperatur	[K]
$\underline{u}$	= Geschwindigkeitsvektor	[m/s]
λ	= Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]
ϕ	= Quell-/Senkenterm	[W/m ³]
∇	= Nabla-Operator	[-]

beschrieben werden. Für das Konzentrationsfeld der auftretenden Stoffe gilt unter Verwendung des Fick'schen Gesetzes analog

Gleichung 4.2:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \underline{u} \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D_i \cdot \nabla c_i) + \phi$$

c_i	= Konzentration der Stoffe	[mol/m ³]
D	= Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
$\underline{u}$	= Geschwindigkeitsvektor	[m/s]
t	= Zeit	[s]
∇	= Nabla-Operator	[-]
ϕ	= Quell-/Senkenterm	[W/m ³]

Beschränkt man sich bei den auftretenden Energiequellen bzw. –senken auf chemische Reaktionen ergibt sich bei Berücksichtigung M chemischer Reaktionen, wobei die Trocknung als chemische Reaktion betrachtet wird:

Gleichung 4.3:

$$\rho \cdot c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \underline{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot \lambda \nabla T + \sum_{j=1}^M r_{v,j} \cdot (-\Delta H_{R,j})$$

ΔH_R	= Reaktionsenthalpie	[J/mol]
r_v	= volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(m ³ s)]
ρ	= Dichte	[kg/m ³]
c_p	= Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/(kg K)]
t	= Zeit	[s]
T	= Temperatur	[K]
$\underline{u}$	= Geschwindigkeitsvektor	[m/s]
λ	= Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]
∇	= Nabla-Operator	[-]

Gleichung 4.4:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \underline{u} \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D_i \cdot \nabla c_i) + \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot r_{v,j}$$

c_i	= Konzentration der Stoffe	[mol/m ³]
t	= Zeit	[s]
$\underline{u}$	= Geschwindigkeitsvektor	[m/s]
∇	= Nabla-Operator	[-]
D	= Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
v	= Stöchiometriefaktor	[-]
r_v	= volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(m ³ s)]

Die Lösung der Gleichungen in dieser Form ist sehr aufwendig und nicht praktikabel. Daher wird eine Entkopplung der einzelnen auftretenden Phänomene durchgeführt und die „Vergasung im Festbett“ wird in die einzelnen Vorgänge:

- Wärmeübertragung,
- chemische Reaktion,
- Trocknung und
- Massefluss

unterteilt. Die einzelnen Vorgänge werden auf der Zeitachse parallel und in Reihe angeordnet, was graphisch in Abb. 20 dargestellt ist. Damit entsteht ein instationäres Modell eines Festbettvergasers, bestehend aus einzelnen Teilmodellen, die im folgenden beschrieben werden.

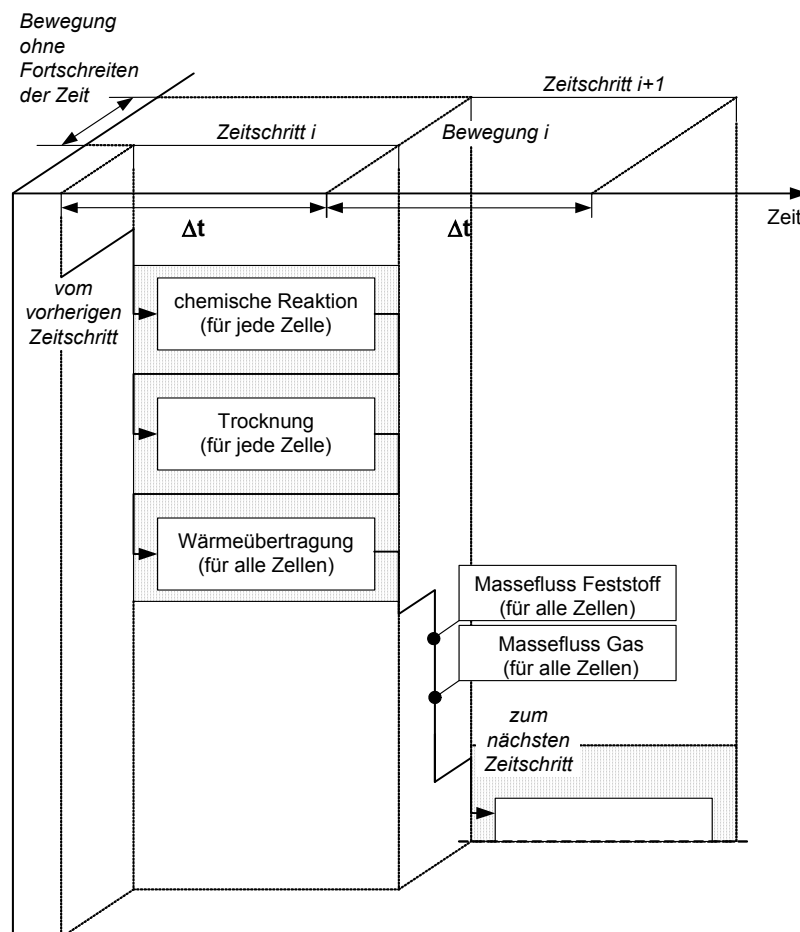


Abb. 20: Zerlegung der kontinuierlichen Vorgänge in ruhende Beschreibung von chemischer Reaktion, Trocknung und Temperaturfeldberechnung sowie Bewegung

4.8.3 Geometrie und Diskretisierung

Betrachtet werden sollen zylindrische Reaktoren unter axialsymmetrischen Bedingungen. Damit kann eine geometrische Reduktion der Berechnung auf ein zweidimensionales Modell erfolgen. Da die Berechnung des Temperaturfelds in der Schüttung mittels eines Finite-Differenzen-Verfahrens erfolgen soll, ist es für die Stabilität der Berechnung vorteilhaft, wenn die einzelnen Ringelemente vergleichbare Volumina beinhalten. Daher werden die Elemente in Richtung der Radialkoordinaten mit variabler Gitterbreite formuliert, siehe Abb. 21. Zur Formulierung von Randbedingungen der dritten Art für die Wärmeübertragung ist es vorteilhaft, wenn die Gitterpunkte auf den Außenflächen der geometrischen Struktur liegen. Daher werden die Gitterpunkte der Elemente an den Ober- und Symmetrieflächen außerhalb des Schwerpunkts der Elemente so angenommen, dass die Gitterpunkte auf den jeweiligen Ebenen liegen. Diese Elemente haben damit ein halb so großes Volumen wie innere Elemente. An den Schnittkanten ergeben sich Elemente mit einem Viertel des Volumens der inneren Elemente, siehe Abb. 22. Dabei entspricht das Volumen eines jeden Elements dem zugehörigen Ringelement gemäß Abb. 23.

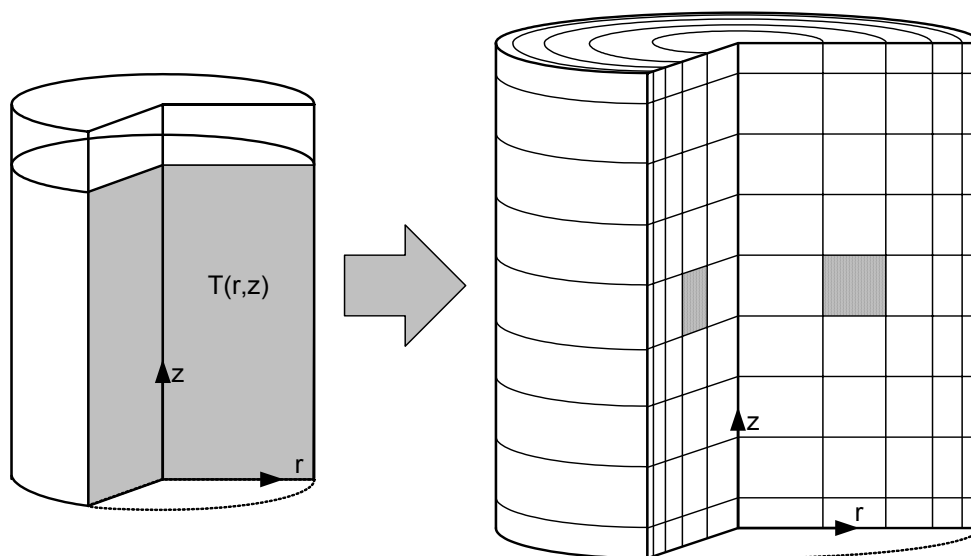


Abb. 21: Übergang vom Bilanzraum zur Diskretisierung des Bilanzraums in einzelne Zellen

Die Biomasse wird mit festgesetzter Porosität von oben so in den Reaktor eingefüllt, dass das Festbett eine horizontale Oberfläche hat. Über dem Festbett befindet sich der Freiraum. Damit gibt es Zellen, die Feststoff und Gas enthalten sowie Zellen die nur gasförmige Komponenten enthalten.

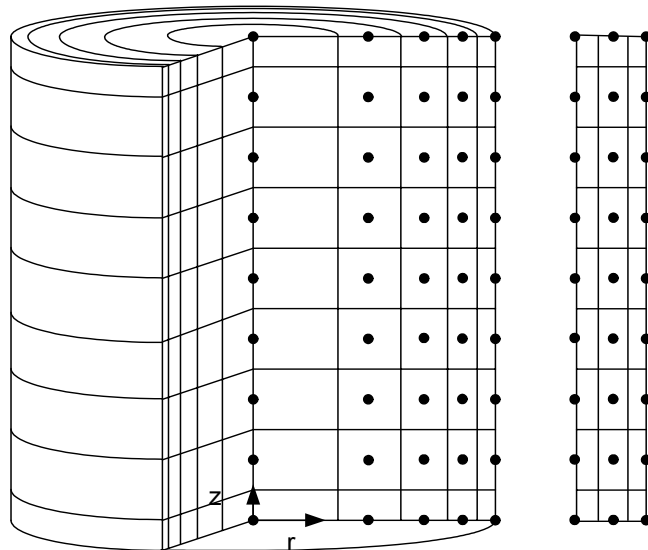


Abb. 22: Charakterisierung der Elemente durch ihren Schwerpunkt

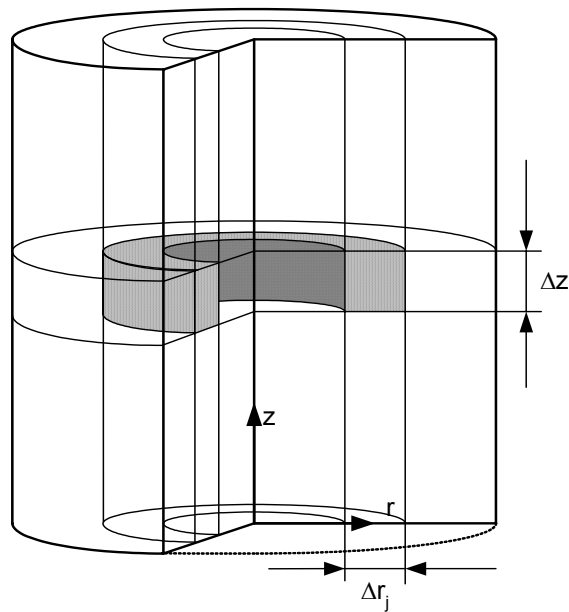


Abb. 23: Dreidimensionale Darstellung eines Volumenelementes

4.8.4 Chemische Reaktion

Für die Beschreibung der ablaufenden chemischen Reaktionen wird ein gemischter Ansatz verwendet: Die Pyrolyse fester Biomasse in Koks und gasförmige Komponenten, wie z.B. Methan, wird über die Reaktionskinetik erfasst. Für die anschließend ablaufenden homogenen und heterogenen Reaktionen wird chemisches Gleichgewicht angenommen. In die Berechnungen des chemischen Gleichgewichtes fließen die Mengen des

entstandenen Kokes, das Pyrolysegas und das Vergasungsmittel ein. Für die Berechnung des chemischen Gleichgewichtes wird ein Lösungsalgorithmus benutzt, der nach dem Verfahren der Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie arbeitet. Für die Berechnung des chemischen Gleichgewichtes werden die Komponenten C_{fest} , CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 und H_2O berücksichtigt. Eine Beschreibung des verwendeten Algorithmus erfolgt in /3/. Da die Reaktionen in einer separaten Datenbank abgelegt sind, können Anzahl und Art der berücksichtigten Reaktionen sowie ihre reaktionskinetischen Daten bzw. Gleichgewichtsdaten leicht geändert oder ergänzt werden. Für jeden Zeitschritt der instationären Rechnung wird für jede Zelle des betrachteten Bilanzraums das sich durch die Reaktionen ergebende Gleichungssystem zur Kalkulation des Umsatzes berechnet.

4.8.5 Wärmeübertragung im Festbett

Zur Beschreibung des Temperaturfelds gilt die Fourier'sche Differentialgleichung der Wärmeübertragung, formuliert für Zylinderkoordinaten. Die Symmetriefläche $r = 0$ wird dadurch realisiert, dass der Wärmeübergangskoeffizient zu Null gesetzt wird. Die Wärmeübergangskoeffizienten an den weiteren Oberflächen können beliebig gesetzt oder durch weitere Teilmodelle berechnet werden. Die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Festbetts wird nach /1/ berechnet. Damit kann das Temperaturfeld numerisch berechnet werden. Im vorliegenden Fall wird dafür das ADIP-Verfahren (Alternating Direction Implicit Procedure) nach /2/ verwendet. Für die Berechnung des Temperaturfeldes werden folgende Annahmen getroffen:

- Das Festbett besteht aus einer festen und einer gasförmigen Phase. Die feste und die gasförmige Phase werden als Kontinua betrachtet, die via Wärmeleitung Energie übertragen.
- Das Temperaturfeld der festen Phase sei eine Funktion der Höhe und des Radius des Festbetts. Es sei unabhängig von der Umfangskoordinate.
- Die Temperatur der festen Phase zum Zeitpunkt t_0 sei homogen.
- Die durch chemische Reaktion freigesetzte oder benötigte Energie wird als Quell- oder Senkenterm bei der Berechnung des Temperaturfelds des Festbetts berücksichtigt und für die Berechnung des Temperaturfelds als bekannt vorausgesetzt.

Das Festbett besteht aus einem Kontinuum konstanter Porosität. Spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit sind Funktionen der Temperatur, die Dichten werden als konstant angenommen:

Gleichung 4.5:

$$c_p = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot \frac{1}{T^2} + a_3 \cdot T^2$$

Gleichung 4.6:

$$\lambda = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2$$

- Alle gasförmigen Stoffe werden als ideale Gase betrachtet. Dies gilt auch für Wasserdampf bei Siedebedingungen. Damit werden die Dichten mittels des idealen Gasgesetzes berechnet, für die spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit gelten die Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6.
- Die Temperatur der gasförmigen Phase zum Zeitpunkt t_0 sei homogen und gleich der Temperatur der festen Phase.
- Die Berechnungen des Temperaturfelds für den Feststoffanteil und den Gasanteil des Reaktors erfolgt getrennt. Eine Kopplung findet durch Wärmeleitung zwischen den Phasen statt.

4.8.6 Beschreibung des Masseflusses

Während der chemischen Reaktion verändert sich in jeder Zelle der Inhalt an Feststoff. Ferner kann sich die Molmenge und damit das Volumen der gasförmigen Komponenten durch die chemischen Reaktion und durch die Trocknung verändern. Dazu kommt die Dichteänderung, insbesondere der gasförmigen Komponenten, durch Temperaturänderungen. Dies führt dazu, dass nach Abschluss dieser Vorgänge der Inhalt einer Zelle des geometrischen Modells ein neues, fiktives Volumen einnimmt, das sich vom tatsächlichen Volumen der Zelle unterscheiden kann. Aufgabe der Teilmodelle zur Beschreibung der Massenflüsse ist die Korrektur dieses fiktiven Volumens. Dies erfolgt in zwei Phasen: In der ersten Phase fließt der Feststoff als Kolbenströmung nach unten (Abb. 24), in der zweiten Phase strömen die gasförmigen Komponenten als Kolbenströmung nach oben.

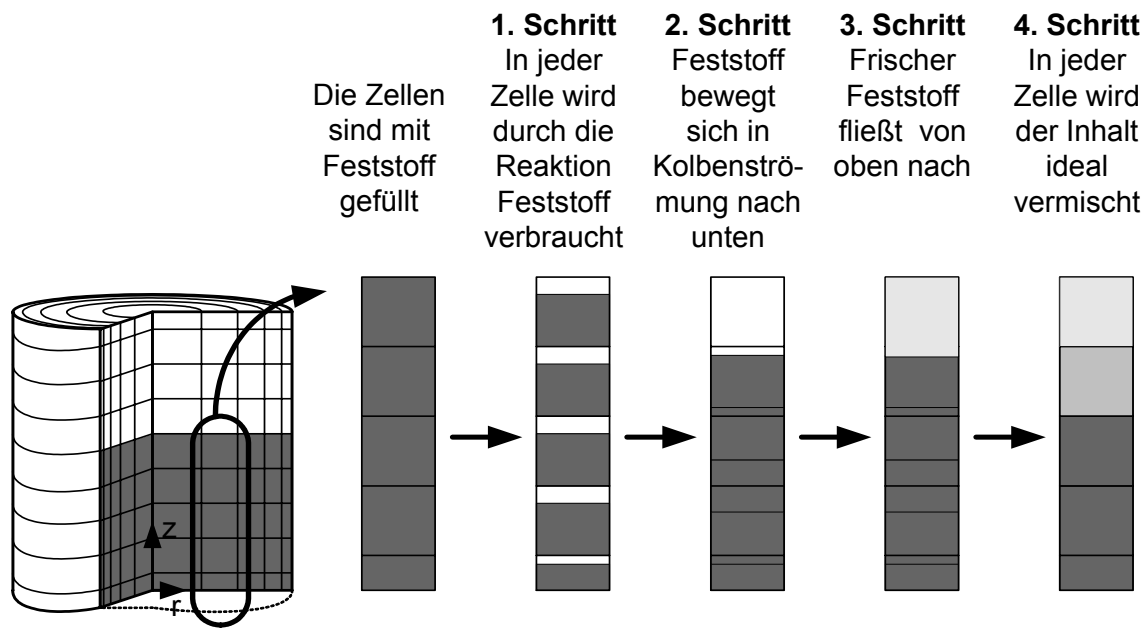


Abb. 24: Darstellung des Masseflusses „Feststoff“.

4.9 Kombination zu einem Gesamtmodell

Das Gesamtmodell besteht aus den Teilmodellen „chemische Reaktion“, „Trocknung“, „Wärmeübertragung im ruhenden Festbett“, „Massefluss Feststoff“, „Massefluss Gas“. Ergänzt wird das Modell durch Berechnungsroutinen für Stoffwerte. Zur Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Temperaturen und der Konzentrationen der einzelnen auftretenden Stoffe werden für ein Zeitintervall Δt für eine *ruhende* Schüttung die Teilmodelle „chemische Reaktion“, „Trocknung“ und „Wärmeübertragung“ ausgeführt. Danach werden die Teilmodelle für die Massenflüsse ausgeführt. Die kontinuierlichen Vorgänge werden also in Form einer „Treppenfunktion“ angenähert: Während des Zeitintervalls Δt wird ein ruhendes Festbett betrachtet, dann wird eine Strecke Δs zurückgelegt, die sich aus dem Zeitintervall Δt und der jeweiligen Geschwindigkeit u , z.B. des Feststoffs oder des Gases, ergibt (Abb. 20). Alle Differenzenverfahren zur Lösung der Fourier'schen Differentialgleichung der Wärmeleitung beruhen auf einer Diskretisierung der kontinuierlichen Koordinaten, die durch Knotenpunkte in finite Differenzen unterteilt werden. Für kartesische Koordinaten werden die kontinuierlichen Koordinaten x , y , z in Δx , Δy , und Δz unterteilt, für Zylinderkoordinaten die Koordinaten z , r und φ in Δz , Δr und $\Delta \varphi$. Der betrachtete Körper wird dadurch in ein mehrdimensionales Netz aus einzelnen Gitterpunkten zerlegt. Ebenso wird die Zeitachse in Inkremente Δt unterteilt. Damit ergibt sich für das entwickelte mathematische Modell, der in Abb. 25 dargestellte Programmablaufplan.

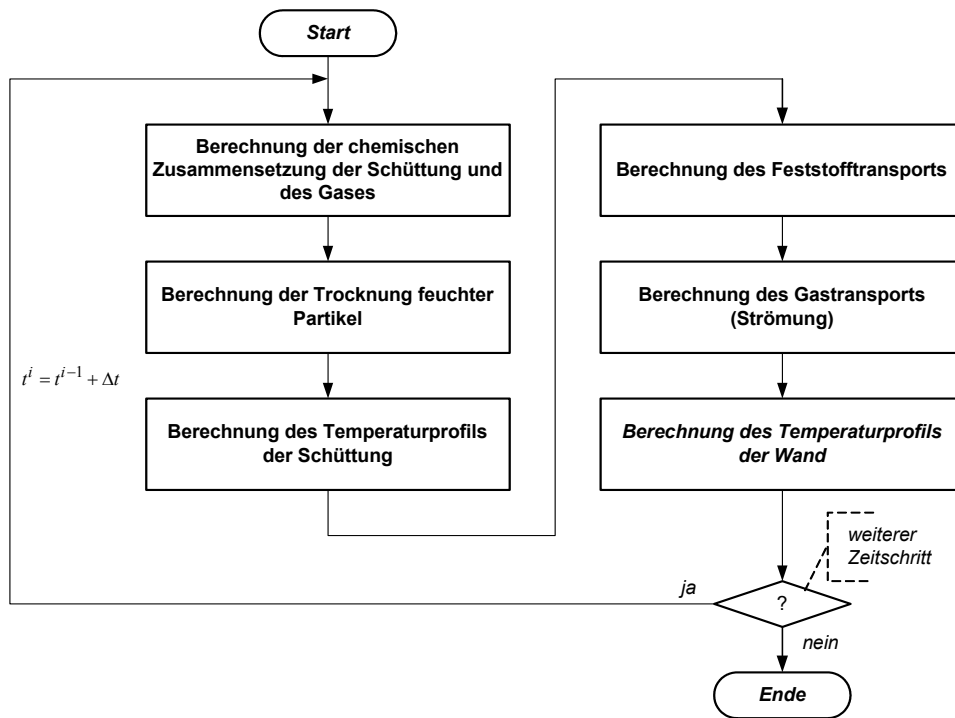


Abb. 25: Programmablaufplan

4.10 Berechnungsergebnisse mit dem Simulationsmodell

4.10.1 Gaskonzentration am Reaktoraustritt

Der Vergasungsreaktor hat einen Durchmesser von 0,6 m und eine Höhe von 0,9 m und wird von oben mit Holz befüllt. Die Temperatur des eingebrachten Brennstoffs beträgt 293,15 K. Für die Zusammensetzung des Brennstoffs wurde die Elementaranalyse aus Tabelle 11 zugrunde gelegt, ferner sind hier die Betriebsbedingungen für den Standardfall angegeben. Bei dem eingesetzten Brennstoff handelt es sich um Restholz in Form von Holzhackschnitzeln, als Vergasungsmittel dient Luft. Dieser Berechnungsfall wird als Standardfall betrachtet.

Im folgenden wird die mit dem Simulationsmodell berechnete Gaskonzentration, das Produktgasvolumen und die Temperatur des Produktgases über der Zeit dargestellt. Dabei werden nur die ersten 6.500 Sekunden betrachtet, da bei den gewählten Betriebsparametern bis dahin ein nahezu stationärer Betrieb gewährleistet ist und sich die Gaskonzentrationen und Temperaturen kaum noch ändern.

Tabelle 11: Für die Simulationsrechnungen angenommene Betriebsbedingungen (Standardfall) und Zusammensetzung des Einsatzstoffes Holz (waf).

Bezeichnung	Wert	Einheit
Brennstoffmassenstrom	13,7	kg/h
Vergasungsluftvolumenstrom	0,008	m ³ /s
Temperatur Vergasungsluft	293,15	K
Temperatur Brennstoff	293,15	K
Brennstofffeuchte	10	Gew.-%
Aschegehalt	1	Gew.-%

	Gew.-% (waf)
C	48,37
H	6,25
S	0,00
O	45,35
N	0,012

In Abb. 26 erkennt man, dass unter den vorgegebenen Betriebsparametern erst nach rd. 5.000 Sekunden ein annähernd stationärer Betrieb des Vergasers erreicht wird. Eine wichtige Einflussgröße auf die Zusammensetzung des Produktgases ist die Temperatur. Abb. 27 zeigt die berechnete Produktgastemperatur am Reaktoraustritt. Es wird deutlich, dass der CO- und H₂- Anteil bei niedrigen Temperaturen gering ist und erst mit zunehmender Simulationsdauer und einhergehenden höheren Temperaturen ansteigt. Der Wasserdampfanteil im Produktgas nimmt aufgrund der Koksvergasung bei höheren Temperaturen ab. Die Methankonzentration im stationären Vergasungsbetrieb ist relativ gering und beträgt rd. 1,3 %. Der H₂-Anteil beträgt rd. 8 % und der CO-Anteil rd. 6 %. In den Verläufen der Gaskonzentration und der Temperatur über die Zeit erkennt man, dass die Zusammensetzung des Produktgases eng an den Verlauf der Produktgastemperatur gekoppelt ist. Die CO₂- Konzentration im Produktgas ist während des Vergasungsvorgangs nahezu konstant bei rd. 16 %.

Abb. 28 zeigt den berechneten Gasvolumenstrom am Austritt des Reaktors. Dort erkennt man die zunehmende Umsetzung der Biomasse mit zunehmender Simulationszeit in ein Produktgas. Der Gasvolumenstrom steigt nach etwa 2.000 Sekunden an und erreicht bei 6.000 Sekunden schließlich einen stationären Wert.

Gaskonzentration in mol/mol

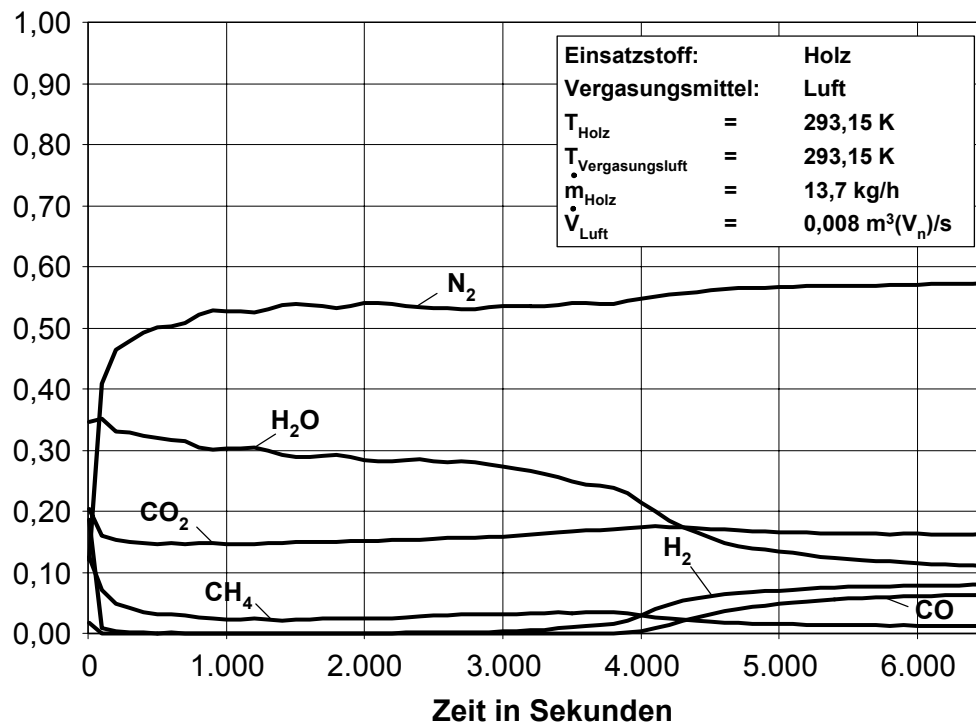


Abb. 26: Berechnete Zusammensetzung des Produktgases am Rektorausgang

Temperatur Produktgas in K

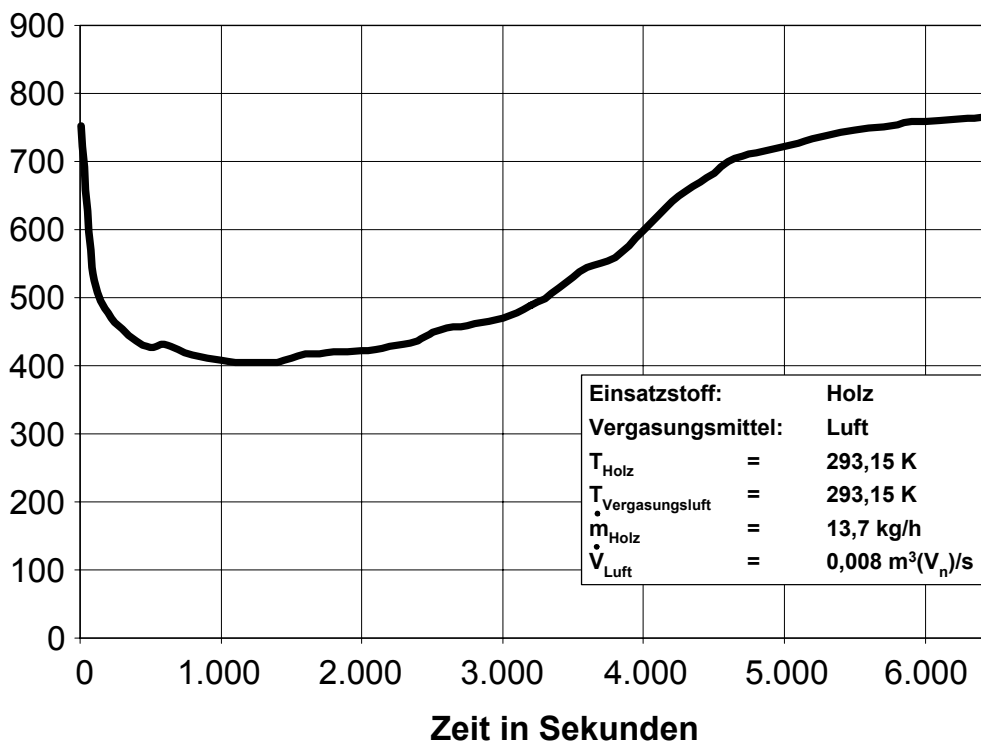


Abb. 27: Berechnete Temperatur des Produktgases am Rektorausgang

Gasvolumenstrom am Reaktorausritt in m³/s

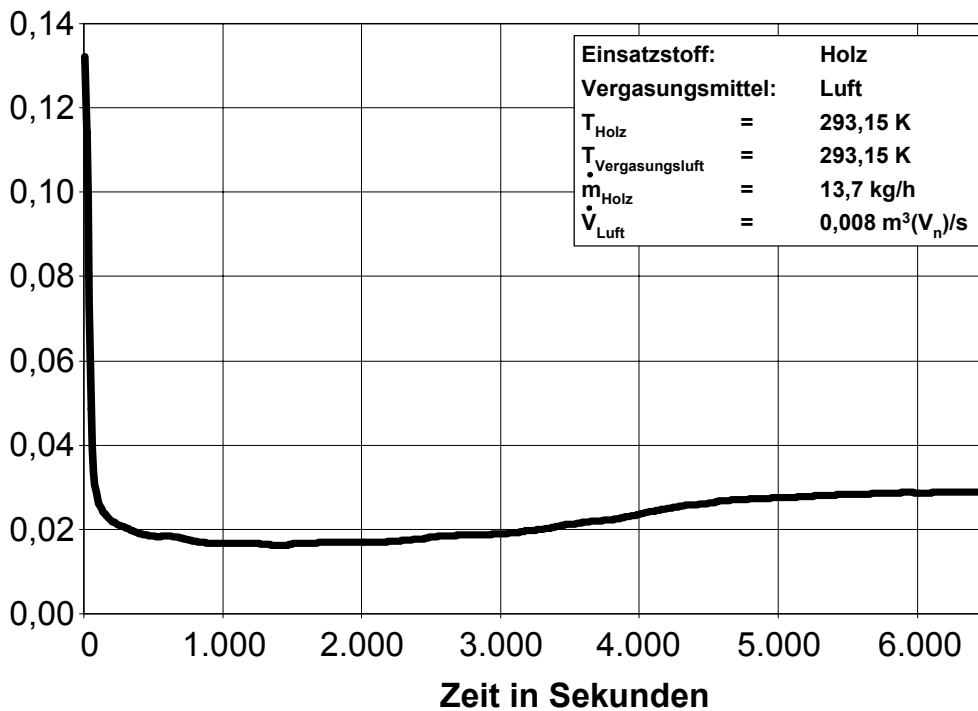


Abb. 28: Berechneter Gasvolumenstrom am Reaktorausritt bei der Reaktortemperatur am Vergaseraustritt

4.10.2 Heizwert des berechneten Produktgases

Zur Berechnung des Heizwertes des Gases wird der Heizwert als Funktion der Volumenanteile der einzelnen Komponenten des Gases angegeben. Die Angaben beruhen auf den Reaktionsenthalpien der Verbrennungsreaktionen. Für die Heizwertrechnung werden die Gaskomponenten H₂, CO, und CH₄, berücksichtigt. Für den berechneten Simulationsfall ergibt sich der in Abb. 29 dargestellte zeitliche Verlauf des Heizwertes über der Simulationszeit.

Berechneter Heizwert des trockenen Produktgases in $\text{kJ/m}^3(V_n)$

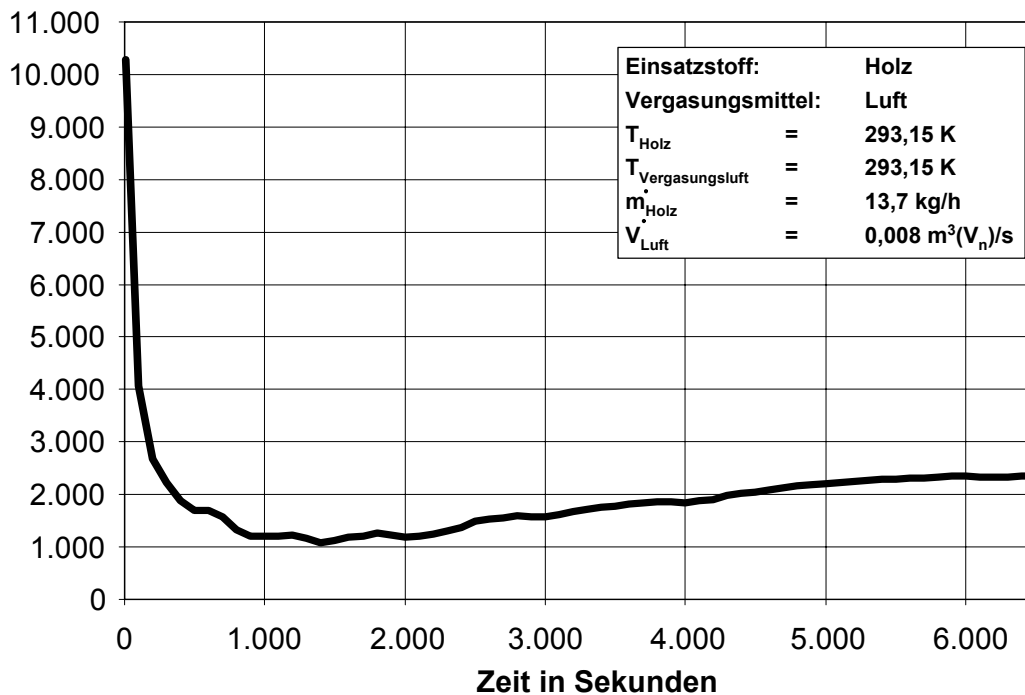


Abb. 29: Berechneter Heizwert des trockenen Produktgases am Reaktorausgang

4.10.3 Berechnungsergebnisse in verschiedenen Reaktorzellen

Durch die Einteilung des Vergasungsreaktors in einzelne Zellen in axialer und radialer Richtung ermöglicht das Simulationsprogramm die Ausgabe der Berechnungsergebnisse über einer bestimmten Reaktorhöhe. Im folgenden sind die Berechnungsergebnisse der 5. axialen Zellenebene des Reaktors dargestellt, was für die vorliegende Vergasergeometrie einer Höhe von rd. 0,3 m vom Reaktorboden entspricht.

Abb. 30 zeigt den berechneten Temperaturverlauf der Gas- und Feststoffphase in der fünften Zelle als Funktion der Simulationszeit. Man erkennt eine geringfügig höhere Temperatur der Gasphase gegenüber der Feststoffphase.

Abb. 31 zeigt die berechneten Feststoffanteile für die betrachtete Zelle. Es wird deutlich, dass die Biomasse im Laufe der Vergasung zunehmend in Koks umgewandelt wird. Nach etwa 4.500 Sekunden ist die Biomasse vollständig in Koks umgewandelt. Durch die stattfindende Koksvergasung geht die Konzentration des Wasserdampfs gegen Null, siehe Abb. 32. Die steigenden Temperaturen während des Vergasungsverlaufs bewirken einen Anstieg der CO-Konzentration. Dies ist auf die Verschiebung der Lage des Boudouard-

Gleichgewichts auf die Seite des CO zurückzuführen. Neben dem Anstieg der CO-Konzentration erkennt man deutlich eine Verminderung der CO₂-Konzentration auf rd. 3 %. Die Methankonzentration ist fast Null und der Wasserstoffgehalt erreicht rd. 9%. In der betrachteten Reaktorebene stellt sich eine mittlere Temperatur von rd. 920 K ein.

Berechnete Feststoff- und Gastemperatur in K

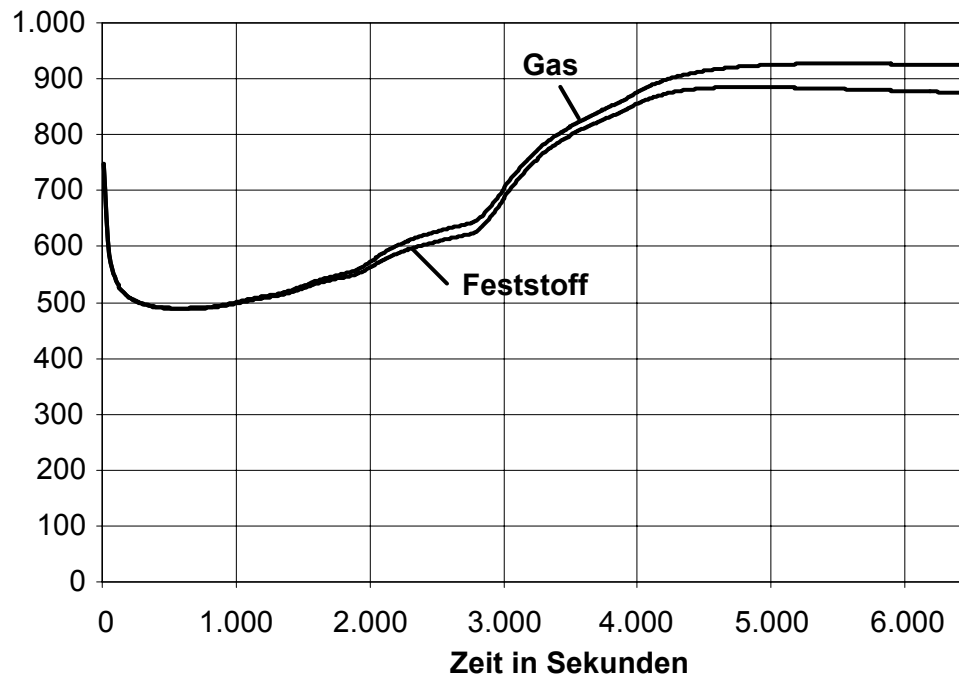


Abb. 30: Berechnete Temperatur der Feststoff- und Gasphase in rd. 0,3 m Reaktorhöhe

Im Vergleich dazu zeigt Abb. 33 die berechnete Gaskonzentration für die 10. axiale Zelle, also in 0,6 m Reaktorhöhe. Die CO-Konzentration in dieser Zelle ist deutlich niedriger als in der 5. Zelle, der H₂O- Anteil und der CO₂-Anteil in der betrachteten Ebene steigen an. Die Temperatur im unteren Teil ist aufgrund der exothermen Oxidationsreaktionen höher als im oberen Reaktorteil.

Berechnete Zusammensetzung des Feststoffinhalts in mol-Anteil

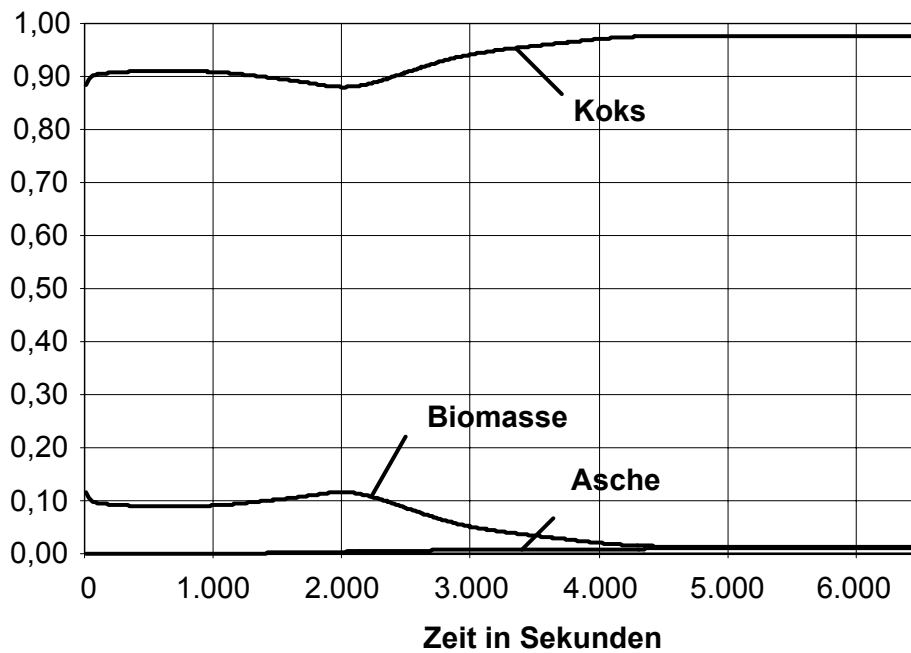


Abb. 31: Berechnete Zusammensetzung des Feststoffinhalts

Berechnete Gaskonzentration in mol/mol

Temperatur in K

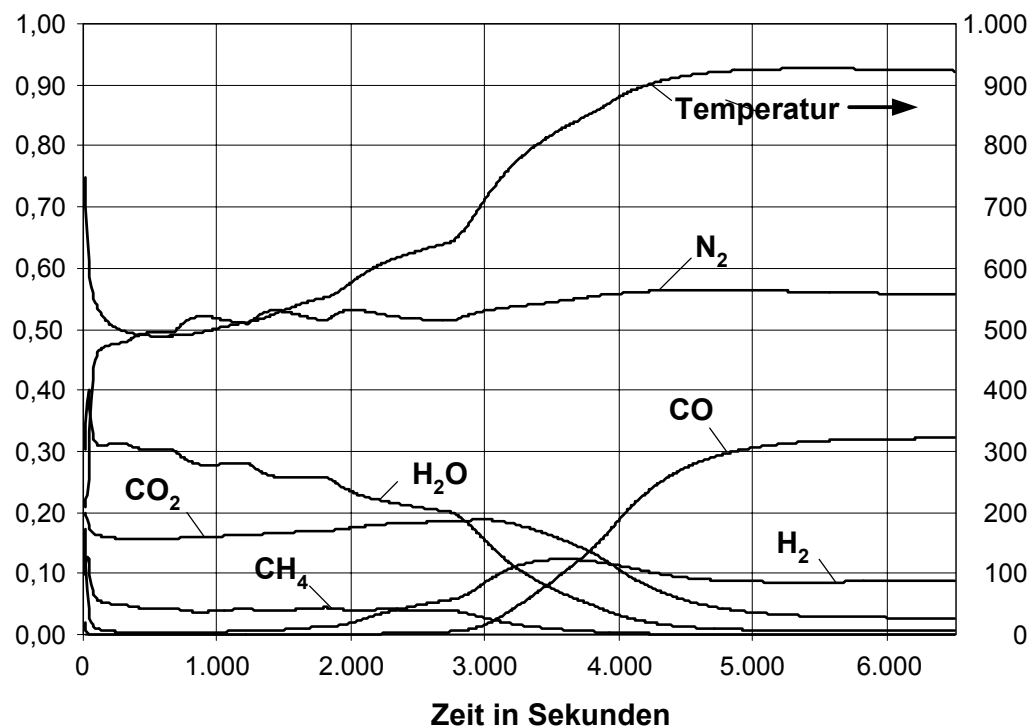


Abb. 32: Berechnete Zusammensetzung der Gaskonzentration und Temperatur in 0,3 m Reaktorhöhe

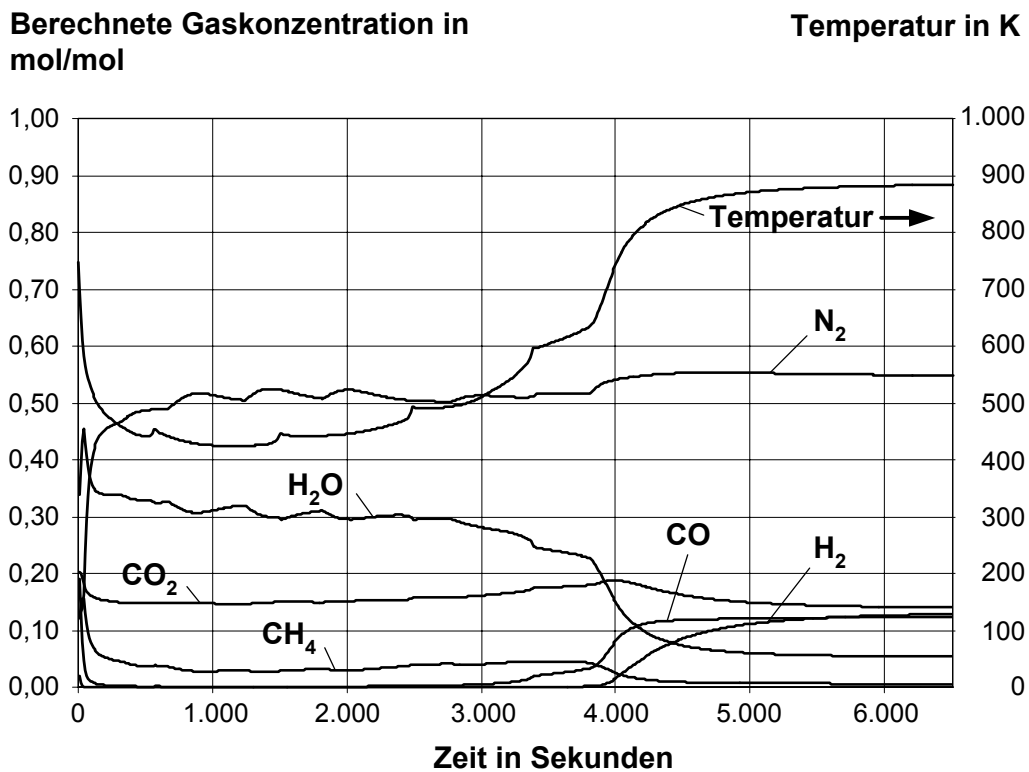
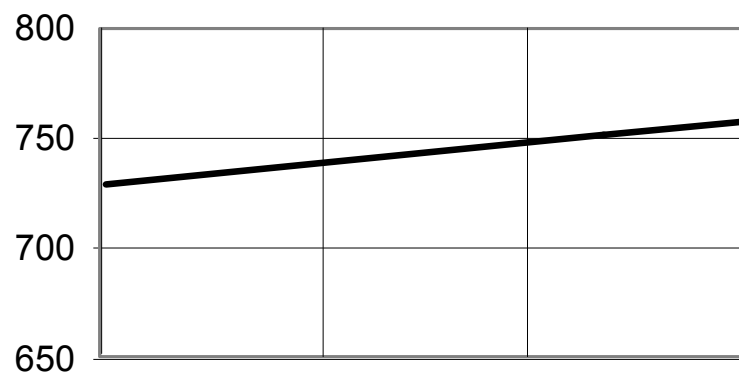


Abb. 33: Berechnete Zusammensetzung der Gaskonzentration und Temperatur in 0,6 m Reaktorhöhe

4.10.4 Temperaturfeld innerhalb des Reaktors

Für die Betriebsweise des Vergasers und die Auswahl geeigneter Werkstoffe zur Feuerfestausmauerung des Reaktors ist die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors von Interesse. Dabei müssen auch die Wärmeübertragungsvorgänge über die Reaktorwand berücksichtigt werden. Im Simulationsprogramm wurde daher die Reaktorwand mit Feuerfestzustellung implementiert. Als Widerstand bezüglich des Wärmetransports aus dem Reaktorinneren an die Umgebung wirkt die Wärmeleitfähigkeit, eine materialspezifische Größe des Feuerfestmaterials. Weiterhin hat neben dem Wärmeleitkoeffizienten die Dicke des Feuerfestmaterials Einfluss auf den Widerstand. Im folgenden wird der Einfluss der Dicke der Feuerfestzustellung auf die Produktgastemperatur und die Produktgaszusammensetzung dargestellt. Die Zustelldicke des FF-Materials wurde dabei zwischen 0,0 m und 0,15 m variiert und ein Wärmeleitkoeffizient von 1,5 W/mK angenommen.

**Berechnete
Produktgas-
temperatur in K**



**Zusammensetzung
Gas in mol/mol**

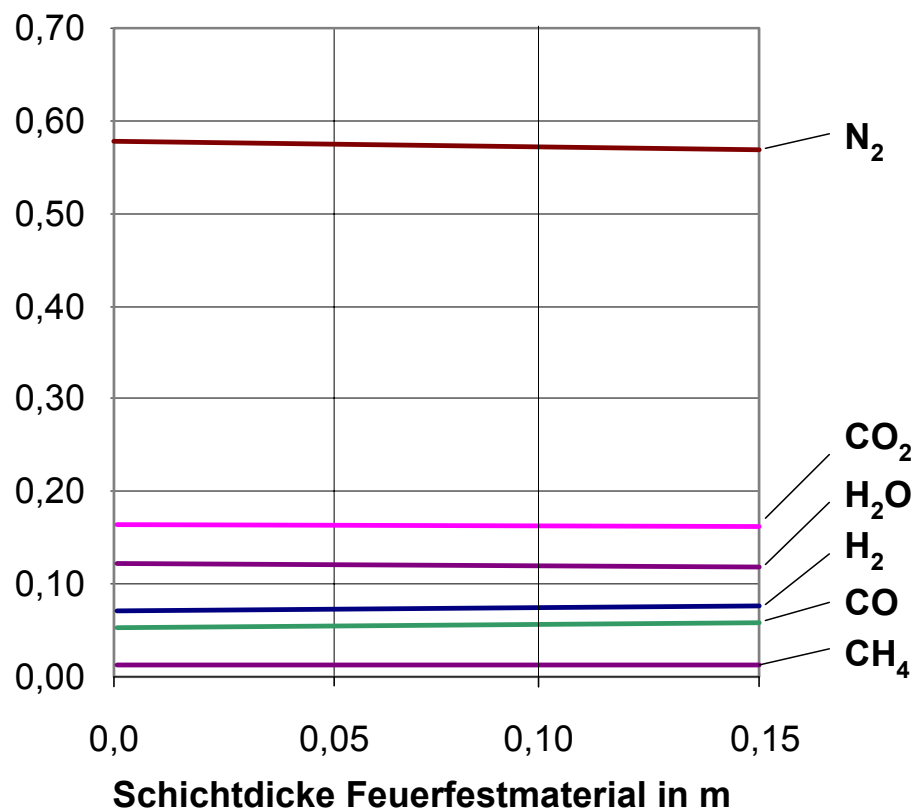


Abb. 34: Berechnete Produktgastemperatur und Produktgaszusammensetzung bei unterschiedlicher Schichtdicke des Feuerfestmaterials

Aus Abb. 34 wird deutlich, dass sich durch die Feuerfestzustellung innerhalb des Reaktors keine wesentlichen Veränderungen hinsichtlich der Gaszusammensetzung ergeben. Durch

den leichte Anstieg der Produktgastemperatur ist ein leichter Anstieg der CO- und H₂-Konzentrationen zu erkennen. Der Verlauf des Temperaturprofils an der Reaktorwand für verschiedene Schichtdicken ist in Abb. 35 dargestellt. Es zeigt sich, dass insbesondere im unteren Reaktorbereich eine Temperaturerhöhung mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten ist. Diese geringfügige Reduzierung des Wärmestroms durch die Reaktorwand hat aber, wie bereits in Abb. 34 gezeigt wurde nur einen sehr geringen Einfluss auf den Gesamtvergasungsprozess.

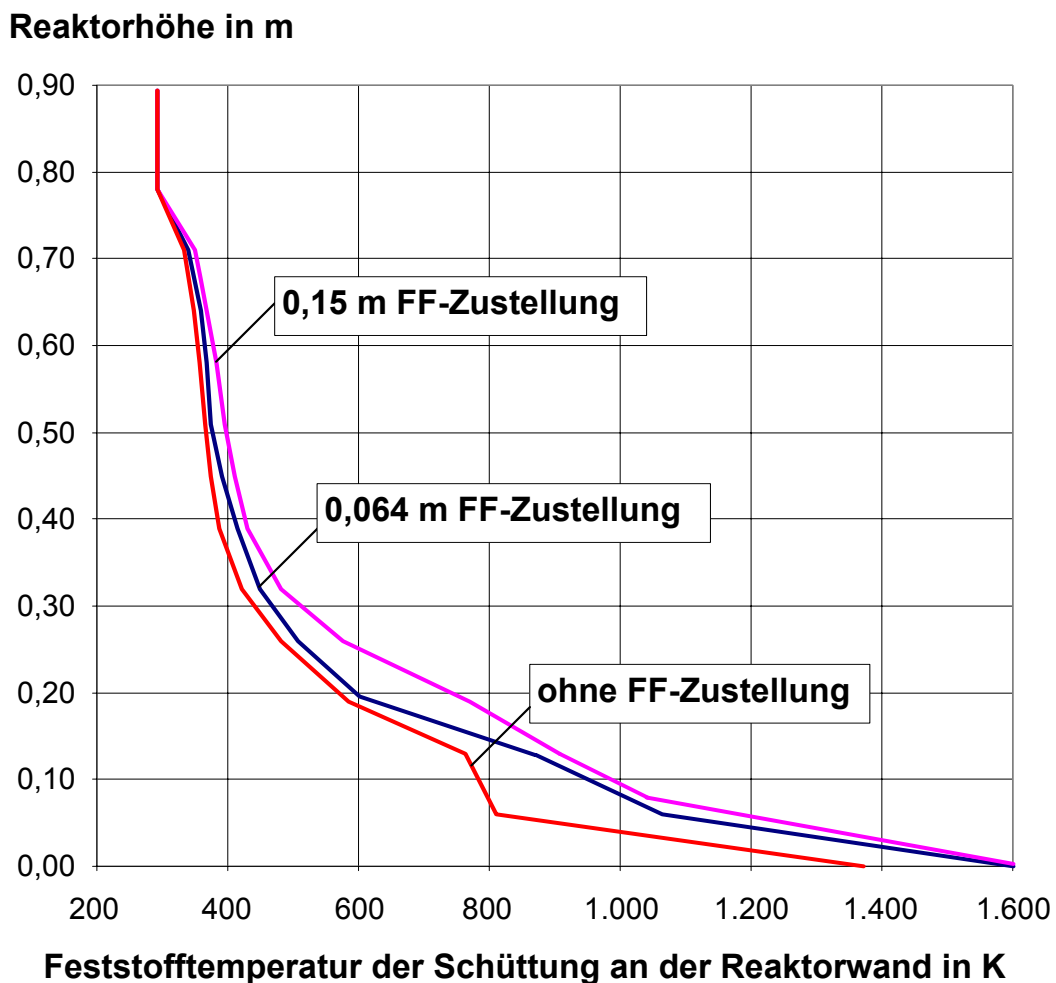


Abb. 35: Berechnete Feststofftemperatur der Schüttung im Inneren der Reaktorwand für verschiedene Schichtdicken des Feuerfestmaterials

Im folgenden ist das berechnete Temperaturprofil im Vergasungsreaktor für den Feststoff sowie für die Gasphase dargestellt. Die Simulationsparameter entsprechen denen des

Standardfalls mit einer Schichtdicke der Feuerfestzustellung von 0,064 m nach einer Simulationszeit von 4.800 Sekunden.

Abb. 36 zeigt das Temperaturfeld des Feststoffs über der Reaktorhöhe und dem Reaktordurchmesser im Vergasungsreaktor. Die berechnete Temperatur des Feststoffs erreicht im unteren Bereich des Reaktors, in der Oxidationszone für den hier berechneten Fall, eine Temperatur von bis zu 1.900 K in der Reaktormitte. Die Temperatur nimmt in radialer Richtung zur Reaktorwand hin ab und beträgt an der Reaktorwand rd. 1500 K. Über der Reaktorhöhe kühlt sich die Schüttung aufgrund der Trocknungs- und Pyrolyseprozesse ab. Die Temperatur im oberen Teil der Schüttung beträgt 293,15 K analog zur Temperatur des eingebrachten Brennstoffs.

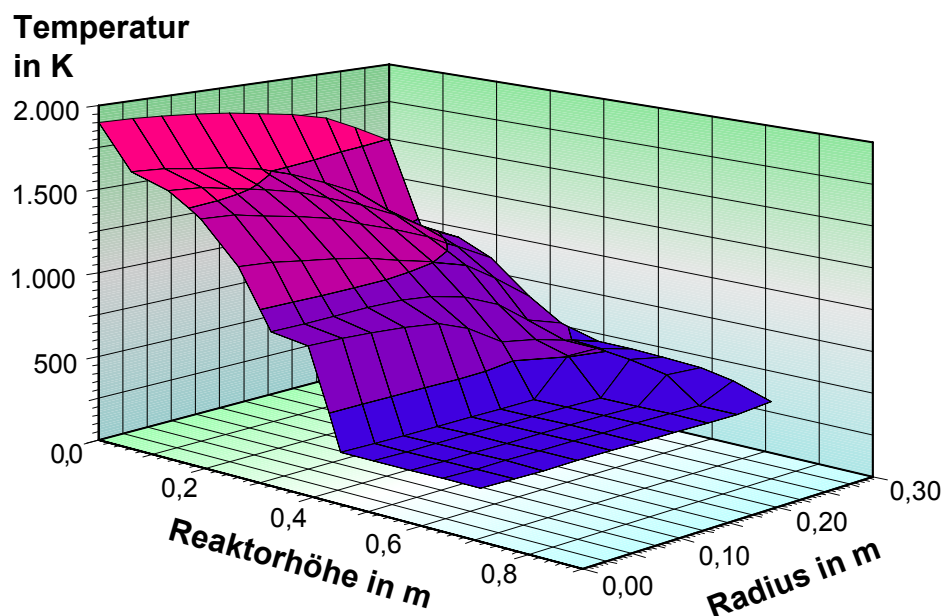


Abb. 36: Berechnetes Temperaturfeld des Feststoffs im Vergasungsreaktor in Abhängigkeit vom Reaktorradius und von der Reaktorhöhe nach einer Simulationszeit von 4.800 Sekunden

Abb. 37 zeigt die Temperaturverteilung der Gasphase über der Reaktorhöhe und dem Reaktordurchmesser. Man erkennt über der Reaktorhöhe zunächst einen Temperaturanstieg. Die Vergasungsluft wird in der Oxidationszone des Reaktors aufgeheizt und erreicht ihr Maximum bei rd. 1.650 K. Danach sinkt die Temperatur des

Gases aufgrund der Trocknungs- und Pyrolysevorgänge mit zunehmender Reaktorhöhe bis zum Austritt aus dem Reaktor weiter ab.

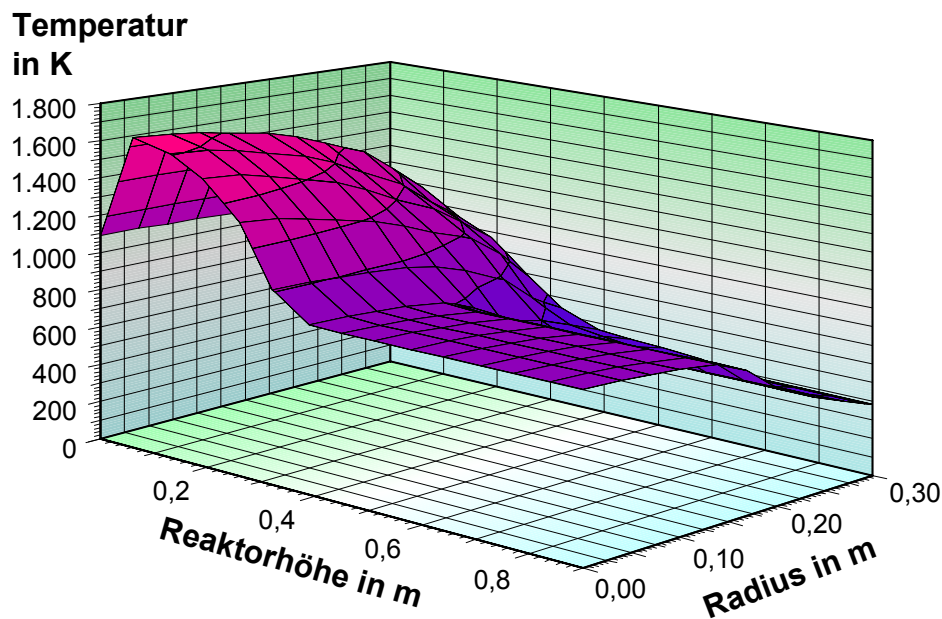


Abb. 37: Berechnetes Temperaturfeld des Gases im Reaktor in Abhängigkeit vom Reaktorradius und von der Reaktorhöhe nach einer Simulationszeit von 4.800 Sekunden

4.11 Vergleich der Berechnungsergebnisse mit experimentellen Daten

Zur Validierung des mathematischen Simulationsmodells wurden gemessene Versuchsdaten des Gegenstromvergaser verwendet, der am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. betrieben wurde. Der Vergaser wurde dabei über einen längeren Zeitraum mit Holzhackschnitzeln als Einsatzstoff betrieben. Im Anlagenbetrieb wurden folgende Messwerte kontinuierlich aufgezeichnet:

- Vergasungsmittelvolumenstrom,
- Temperaturen im Reaktor,
- Temperatur des Produktgases,
- Reaktordruck am Ein- und Ausgang
- sowie die Schwachgaszusammensetzung.

4.11.1 Gemessene Produktgaskonzumensatzung

Abb. 38 zeigt die gemessene Produktgaskonzentration über der Betriebszeit für einen Zeitraum von 7 Stunden. Man erkennt, dass sich nahezu stationäre Gaskonzentrationen während des Vergasungsbetriebs einstellen.

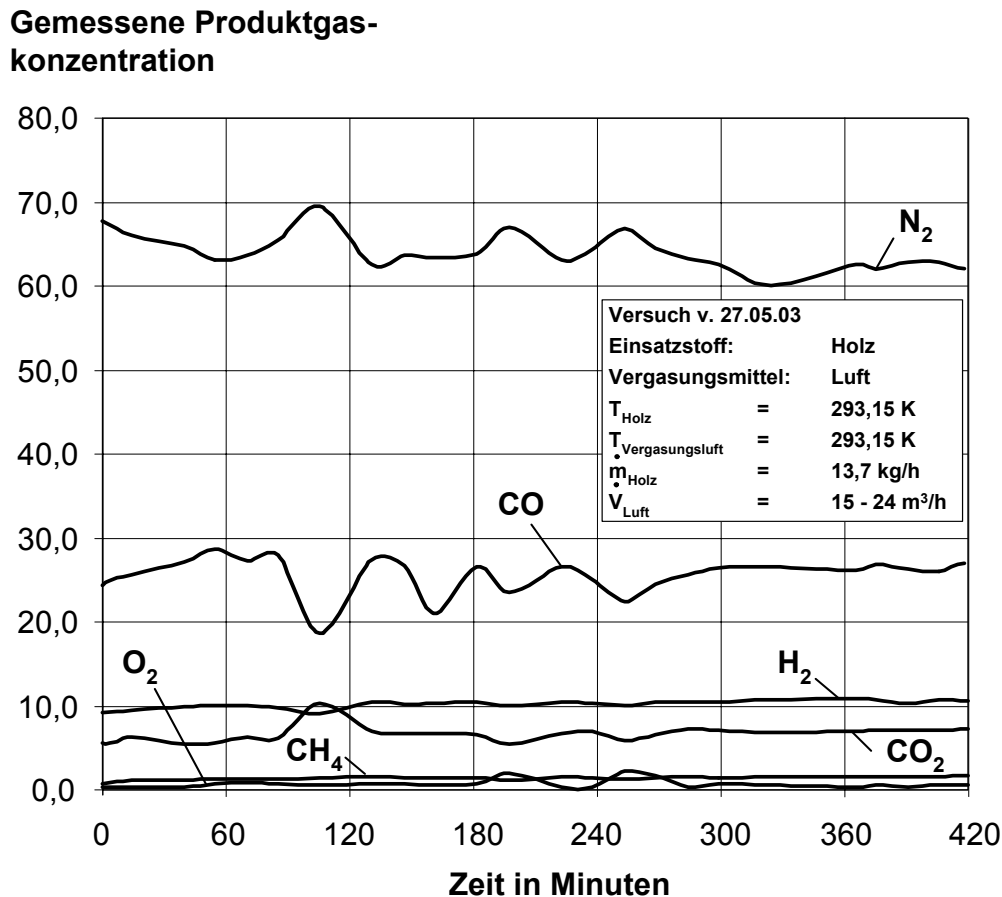


Abb. 38: Gemessene Produktgaskonzumensatzung über die Zeit des Gegenstromvergaser

Beim Vergleich der Gaskonzumensatzung zwischen Simulationsmodell und den Messwerten in Abb. 39 fällt auf, dass der Wasserstoffgehalt und der berechnete Methangehalt gut mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Für das Kohlenmonoxid hingegen werden geringere Konzentrationen berechnet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im realen Vergasungsprozess das im unteren Reaktorbereich gebildete CO nicht in den nachfolgenden Zonen entsprechend dem chemischen Gleichgewicht bei den relativ niedrigen Temperaturen in CO₂ umgewandelt wird. Dies wird auch anhand der höheren CO₂-Konzentration in der Berechnung deutlich. Der N₂- Gehalt im Produktgas stimmt gut mit den gemessenen Werten überein.

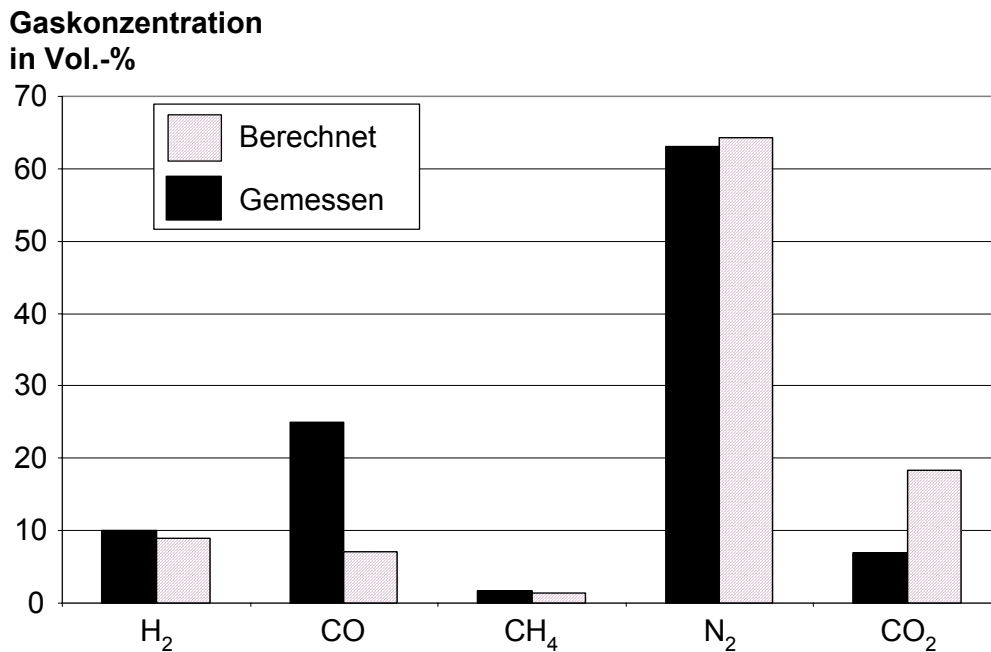


Abb. 39: Vergleich der gemessenen und berechneten Produktgaszusammensetzung für den Standardfall

Im stationären Versuchsbetrieb wurde im unteren Teil des Vergasers eine Temperatur von bis zu 850°C gemessen. In der Reaktormitte rd. 700°C und im oberen Teil des Reaktors rd. 200°C. Die gemessenen Temperaturen stimmen in etwa mit den vom Simulationsmodell berechneten Temperaturen überein, vergl. Bild 3.9 und Bild 3.10.

4.11.2 Einfluss verschiedener Betriebsparameter

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich verschiedene Betriebsparameter auf den Anlagenbetrieb auswirken. Die Auswirkung einer Erhöhung der Menge des zugeführten Vergasungsmittels auf die Produktgaskonzentration ist in Abb. 40 für eine Simulationszeit von 3.000 Sekunden und in Abb. 41 für 6.000 Sekunden dargestellt. Dabei wurde der Vergasungsluftvolumenstrom im Bereich von 0,006 m³/s bis 0,0105 m³/s variiert. Mit zunehmender Luftzufuhr in den Vergaser steigt die Produktgastemperatur an und führt zu einer Erhöhung der CO und H₂-Konzentration, bei gleichzeitiger Abnahme der CH₄-Konzentration. Gleichzeitig steigt der Gesamtkohlenstoffumsatz durch die Verbrennungsreaktionen des Kokes und durch die aufgrund der höheren Temperatur verstärkt ablaufenden Koksvergasungsreaktionen an.

**Zusammensetzung
Gas in Vol.-%**

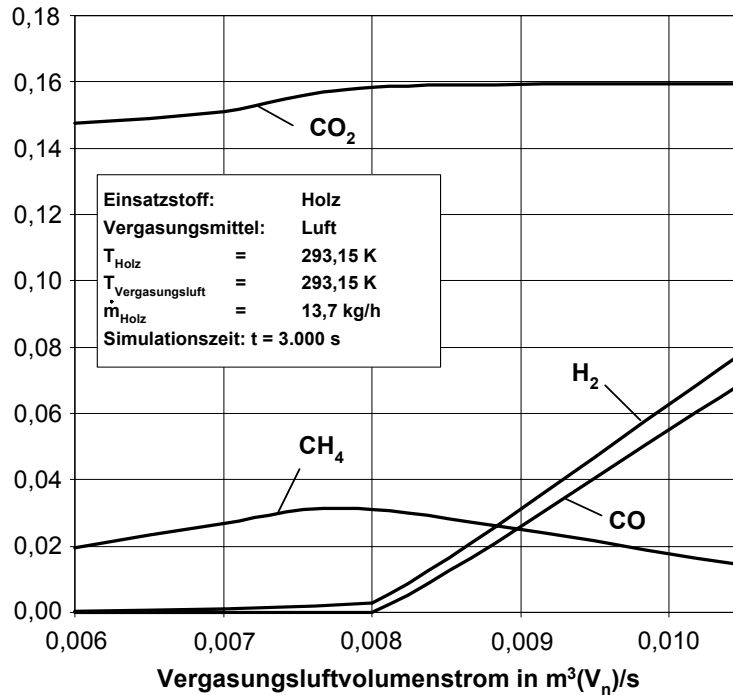


Abb. 40: Einfluss des Vergasungsluftvolumenstromes auf die Konzentration der Gaskomponenten CO_2 , CH_4 , H_2 und CO im Produktgas nach einer Simulationszeit von 3.000 Sekunden (instationäre Betriebsphase)

**Zusammensetzung
Gas in Vol.-%**

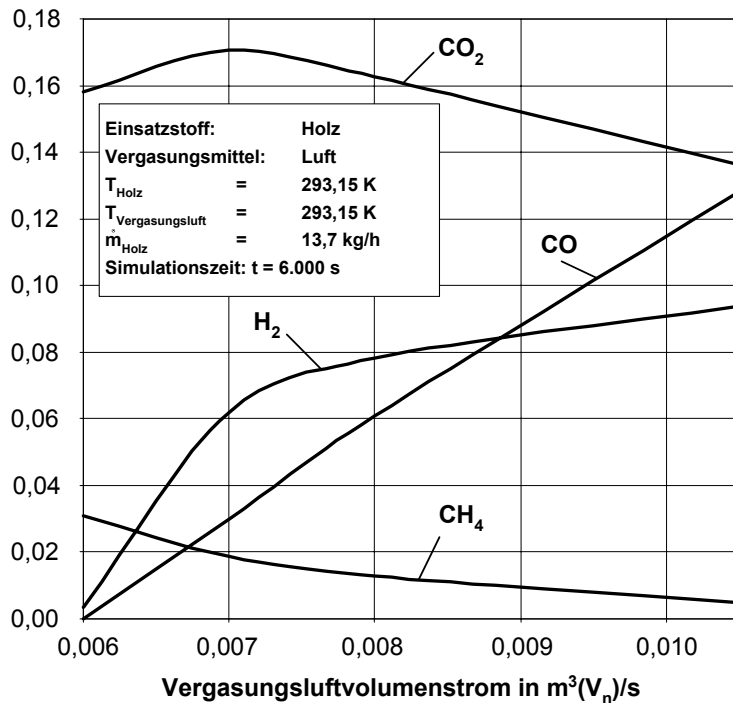


Abb. 41: Einfluss des Vergasungsluftvolumenstromes auf die Konzentration der Gaskomponenten CO_2 , CH_4 , H_2 und CO im Produktgas nach einer Simulationszeit von 6.000 Sekunden (stationäre Betriebsphase)

Abb. 42 zeigt den Verlauf der Gastemperatur und der Gaskonzentration am Reaktorausgang wenn die Vergasungsmitteltemperatur gegenüber dem Standardfall auf 693,15 K erhöht wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Erhöhung der Vergasungsmitteltemperatur bereits bei einer Simulationszeit von 3.600 Sekunden ein stationärer Anlagenbetrieb möglich ist. Für den Vergaserbetrieb sollte daher versucht werden, die Vergasungsluft etwas vorzuheizen, um den stationären Anlagenbetriebspunkt schneller zu erreichen.

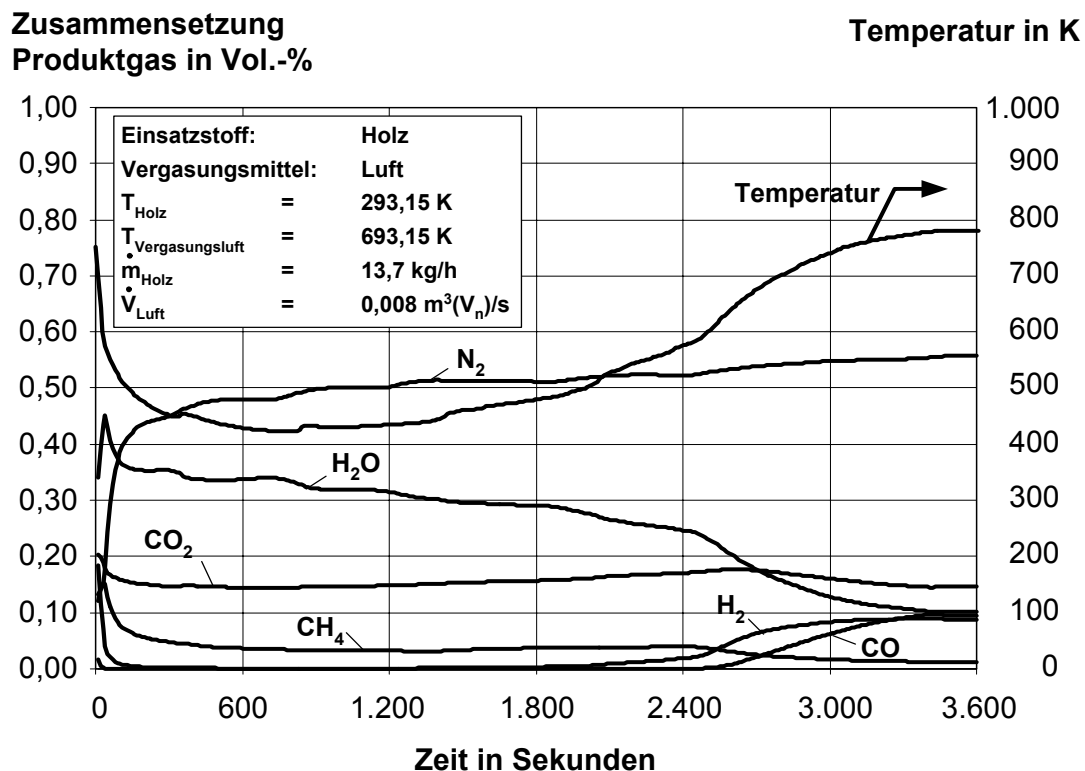


Abb. 42: Berechnete Temperatur und Zusammensetzung der Gaskomponenten am Reaktorausgang bei einer Erhöhung der Vergasungslufttemperatur gegenüber dem Standardfall

4.12 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe des mathematischen Modells werden die komplexen thermochemischen Vorgänge in einem Gegenstrom Festbettvergasungsreaktor berechnet. Unter Verwendung der vorgegebenen Betriebsparameter konnte gezeigt werden, dass sich das Betriebsverhalten des bei der IUTA Duisburg betriebenen Gegenstromvergasers mit dem entwickelten Simulationsprogramm beschreiben lässt. Das Modell ermöglicht die Berechnung der Produktgaskonzentration am Reaktorausgang, die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors sowie die resultierenden Massenströme. Weiterhin können

verschiedene Feuerfestmaterialien mit unterschiedlichen Schichtstärken im Modell berücksichtigt werden.

Durch die Möglichkeit zur Variation der geometrischen Größen des Reaktors sind Scale-Up Berechnungen für verschiedene Reaktorgeometrien mit dem erstellten Simulationsprogramm möglich. Mit Hilfe des Simulationsprogramms ergeben sich Anpassungskriterien für den Betrieb des Vergasers hinsichtlich der Gaszusammensetzung und der Temperaturverteilung im Vergaser. Aufgrund des berechneten Temperaturprofils innerhalb des Reaktors und des Ascheschmelzpunktes von Holzasche bei rd. 1.400°C ist eine Verschlackung im Bereich der Vergasungszone nicht auszuschließen.

Ein Nachteil des erstellten mathematischen Modells ist die hohe Rechenzeit. Für eine Simulationsrechnung mit einer Zellendiskretisierung von 10 Zellen in radialer Richtung und 15 Zellen in axialer Richtung und einer gewählten Zeitschrittweite von 0,025 Sekunden ergibt sich eine Berechnungsdauer von rd. 30 Stunden pro Stunde Simulationszeit bei der Verwendung eines AMD Athlon 1400 CPU. Eine Optimierung des erstellten Programms hinsichtlich der Rechenzeit ist nach genauer Analyse der rechen- und speicherintensiven Programmteile möglich und wird in der weiteren Modellentwicklung durchgeführt.

Für die Anwendung des Simulationsprogramms bedeutet dies, das für Simulationsrechnungen möglichst leistungsstarke Rechner eingesetzt werden müssen. Die Auswertung der Berechnungsergebnisse erfolgt über Standard Software der Fa. Microsoft. Die Berechnungsergebnisse werden in Excel-Dateien abgelegt und können mit vordefinierten Makros in Form von Diagrammen für den Temperaturverlauf und die Gaskonzentrationen, Volumen- und Massenströme vom Benutzer anschaulich dargestellt werden. Die Nutzung der Standardsoftware ermöglicht weiterhin die individuelle Formatierung der Diagramme nach den Wünschen des Nutzers.

Bei dem von der IUTA betriebenen Versuchsreaktor wurde nur ein enger Bereich der Betriebsparameter betrachtet. Zur breiteren Modellvalidierung sind zusätzliche Versuche bei verschiedenen Betriebsbedingungen notwendig. Dabei sind für die Bewertung des berechneten Temperaturprofils im Reaktor zusätzliche Messwerte für unterschiedliche axiale und radiale Positionen im Reaktor zwingend erforderlich. Mit der erneuerten Messwerterfassung könnte auch die Vermessung des Reaktors beim Einsatz weiterer

Biomassen durchgeführt und das Programm daraufhin detailliert erweitert werden. Um das mathematische Modell allgemeingültiger zu machen und somit die Übertragbarkeit auf andere Vergasungsreaktoren sicher zu stellen, sollte das Modell einer breiten Validierung mit weiteren experimentellen Daten unterzogen werden.

Mit Hilfe der experimentellen Daten können evtl. weitere Modellveränderungen charakterisiert werden. Ein Problem der mathematischen Modellbildung ist das Auffinden geeigneter Korrelationen zur Beschreibung der Teerbildung während des Vergasungsprozesses. Hier ist es sinnvoll Korrelationen aus einer Vielzahl von Messdaten zu erstellen, die in diesem Projekt nicht ermittelt werden konnten. Daher wurden für die mit dem Simulationsmodell durchgeführten Berechnungen ohne Berücksichtigung der Teerbildung durchgeführt.

Für die weitere Modellentwicklung ist geplant ein neues Partikelmodell im Modell zu implementieren, um insbesondere die Trocknungs- und Pyrolysevorgänge im Reaktor besser beschreiben zu können.

5 Wirtschaftliche Bedeutung

Auf der Grundlage der während der Projektlaufzeit gewonnenen Daten an der Gleichstrom-Anlagen kann die weitere Modifikation der Vergaser-Anlagen erfolgen. Des weiteren wurden Auslegungsdaten für verschiedene Modellanlagen gewonnen (0,5 bis 1 MW). Die Ergebnisse aus den Versuchen und das im Projekt entwickelte Simulationsprogramm verringern das Investitionsrisiko für den Anlagenbauer und Betreiber. Nahziel ist der Aufbau einer Pilotanlage mit einer Feuerungswärmeleistung von 0,5 MW, bei der der Reaktormantel aus kostengünstigem FF-Material zugestellt werden kann. Die Planung soll mit Hilfe des erarbeiteten Simulationsprogrammes erfolgen.

In Anbetracht der ständig steigenden Bedeutung der Energiegewinnung durch Biomasse, liefern die Versuchsergebnisse den Feuerfest-Herstellern nützliche Hinweise für die Entwicklung von FF-Baustoffen für derartige Anlagen. Außerdem besteht die Möglichkeit, praxisnah das FF-Material in dem Reaktor zu untersuchen, wodurch die Anzahl von aufwendigen Laborversuchen eingeschränkt wird.

Durch den Einsatz des Simulationsprogrammes, die Vorausberechnung des Gas- und Vergasungsmittelvolumenstromes, der Gaszusammensetzung sowie der kondensierbaren

Produkte wird das Scale-up vereinfacht und eine erhöhte Auslegungssicherheit gewährleistet. Im weiteren ist es möglich, verfahrenstechnische Änderungen im Vorfeld zu simulieren und somit die Einflüsse auf die Anlage ohne teure Umbauten abzuschätzen.

Für ein funktionierendes und wirtschaftliches Vergasungsverfahren ist ein erhebliches Marktpotential vorhanden, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 MW Leistung.

Besonders für

- Kommunen mit großem Waldbesitz und Restholzanfall,
- Holzverarbeitende Handwerks- und Industrieunternehmen und
- Entsorgungsunternehmen zur Verwertung von Restholz

ist der Aufbau und Betrieb einer Vergasungsanlage von großem Interesse.

Insgesamt stellen diese potentiellen Abnehmer einen sehr großen und interessanten Markt von weit über 10.000 Kunden dar, Skandinavien, Ost-Europa und die Länder Asiens und Südamerikas einbezogen.

6 Beabsichtigte Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes sollen mit Hilfe des projektbegleitenden Ausschusses, der sich aus Vertretern interessierter Unternehmen zusammensetzt, in die Praxis umgesetzt werden. Durch Veröffentlichungen in den einschlägigen Fachzeitschriften und im Internet sowie durch die Vorstellung bei Tagungen und Seminaren sollen die Fortschritte vermittelt werden.

7 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle I

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Bliersheimer Straße 60, 47229 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle

Prof. Dr.-Ing. K.G. Schmidt, Dipl.-Volksw. G. Schöppe

Projektleiter

Dipl.-Ing. R. Goldschmidt

Forschungsstelle II

Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH (DIFK)

An der Elisabethkirche 27, 53113 Bonn

Leiter der Forschungsstelle

Prof. Dr.-Ing. habil. J. Pötschke

Projektleiter

Dipl.-Min. H. Wuthnow

Forschungsstelle III

Universität Siegen, Institut für Energietechnik, Lehrstuhl für Energie- und

Umweltverfahrenstechnik (LEUVT)

Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57068 Siegen

Leiter der Forschungsstelle

Prof. Dr.-Ing. W. Krumm

Projektleiter

Dipl.-Ing. F. Weil

8 Literatur

- /1/ Tsotsas, E.:
Wärmeübergang von einer Heizfläche an ruhende oder mechanisch durchmischte Schüttungen in: VDI-GVC (Hrsg.) VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- /2/ Douglas, Jr., J.; Rachford, H.H.:
On the Numerical Solution of Heat Conduction Problems in Two and Three Space Variables, Trans. Amer. Math. Soc. 82 (1956) S. 421 – 439.
- /3/ Gordon, S.; McBride, B.J.:
Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications. Part I: Analysis; NASA RP 1311, Oct. 1994
- /4/ E. Criado, J.S. Moya, S. de Aza; Alkalines Vapour Attack on a High Alumina Refractory, Ceramics International 7 (1981) 1, 19-21.
- /5/ L. A. M. Scudeller, E. Longo, J. A. Varela; Potassium Vapor Attack in Refractories of the Alumina-Silica System, Journal American Ceramic Society 73 (1990) 5, 1413-1416.
- /6/ Ming-Wei Paul Xu, J. J. Brown Jr.; Mechanism of Iron Catalysis of Carbon Monoxide Decomposition in Refractories, Journal American Ceramic Society 72 (1989) 1, 110-115.
- /7/ M. Schnabel; Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse für den Einsatz unter CO- und Abriebbeanspruchung, Stahl und Eisen Special, 40. Internationales Feuerfest-Kolloquium in Aachen 1997, 185-189.
- /8/ E. Overkott, W. Weßling; Verhalten von Korundsteinen in der Auskleidung von Synthese-Gasanlagen, Interceram, Special Issue on Refractories, XXX Internationale Feuerfest-Kolloquium 1987 in Aachen, 74–75.
- /9/ M. S. Crowley; Hydrogen Silica Reactions in Refractories -- Part II, American Ceramic Bulletin 49 (1970) 5, 527-530.

- /10/ M. S. Crowley; Refractory Problems in Coal Gasification Reactors, American Ceramic Bulletin 54 (1975) 12, 1072-1074.
- /11/ D. W. Lang, D. E. Day; Properties of High Alumina Refractories after Exposure to Steam/H₂ Atmospheres, American Ceramic Bulletin 61 (1982) 4, 475-483.
- /12/ L. Y. Sadler III, N. S. Raymon, K. H. Ivey, H. Heystek; Evaluation of Refractory Liner Materials for Use in Nonslagging, High Btu Coal-Gasifier Reactors, American Ceramic Bulletin 58 (1979) 7, 705-714.
- /13/ W. V. Ballard, D. E. Day; Stability of the Refractory-Bond Phases in High Alumina Refractories in Steam-CO Atmospheres, American Ceramic Bulletin 57 (1978) 7, 660-666.
- /14/ Feuerfeste Werkstoffe, Hrsg.: G. Routscka Vulkan-Verlag Essen, 1996.
- /15/ K. Burgsmüller, W. Klein, J. Knof, K. Wolter, G. Slangen, R. Wiest; Gesichtspunkte zur Auswahl von FF-Baustoffen für Abfallbeseitigungsaggregate bzw. Abfallverwertungsanlagen, Vortrag anlässlich des XXI. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums in Aachen, 1978.
- /16/ R. Krebs, W. Krönert; Haltbarkeitsbeeinflussende Faktoren bei der feuerfesten Zustellung von Anlagen zur Verbrennung von Abfallprodukten aus der chemischen Industrie, Vortrag anlässlich des XXI. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums in Aachen, 1978.
- /17/ P. Dietrichs, W. Krönert, V. Justus; Investigations on the Alkali Restistance of Structural Refractories of the System SiO₂-Al₂O₃, Interceram, Special Issue on Refractories, XXX Internationale Feuerfest-Kolloquium 1987 in Aachen, 66-71.
- /18/ Römp- Chemie-Lexikon,
Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1990.
- /19/ E. K. Tschegg; New Equipment for Fracture Tests on Concrete, Materialprüfung 33 (1991) 338-342.

/20/ M. Bugajski, S. Mulch, H. Kinne; Neue Feuerfestprodukte und -systeme in kommunalen Müllverbrennungsanlage, Stahl und Eisen Special, 40. Internationales Feuerfest-Kolloquium in Aachen 1997,169-173.

9 Anhang

9.1 Eingabedialoge und Einstellungsmöglichkeiten des Simulationsprogramms

Das Simulationsprogramm ist auf einem normalen Arbeitsplatzrechner mit Windows Betriebssystem lauffähig und wird über eine graphische Benutzerschnittstelle gesteuert. Die Eingabe der Simulationsparameter erfolgt über die Fensterklassen von Visual C++. Durch Doppelklick auf das Reaktorsymbol oder im Menü unter Reaktor -> Einstellungen erhält man Zugriff auf die Vergasungsparameter. Die Vergasungsparameter werden aus einer Microsoft Access Datenbank über die ODBC- Schnittstelle ausgelesen und nach deren Veränderung wieder in der Datenbank abgespeichert. Als erster Dialog wird die Eingabemaske *Anfangsbefüllung Feststoff* aufgerufen. Hier wird die Temperatur des Feststoffs zu Beginn der Berechnung festgelegt sowie die Zusammensetzung der Anfangsbefüllung im Reaktor durch die Mengen der einzelnen Komponenten in kg vorgegeben. Als mögliche Komponenten werden hier Biomasse trocken, Wasser, Asche und Koks unterschieden, siehe Abb. 43.

The screenshot shows a Windows-style dialog box titled 'Einstellungen'. It has several tabs: 'Anfangsbefüllung Gas', 'Eintrittsvolumenstrom Gas', 'Reaktorgeometrie', 'Numerik', 'Ausgabe', 'Anfangsbefüllung Feststoff', and 'Eintrittsmassenstrom Feststoff'. The 'Anfangsbefüllung Feststoff' tab is active. Inside, there are two sections: 'Allgemeine Angaben' and 'Zusammensetzung'. In 'Allgemeine Angaben', the 'Temperatur (in K)' is set to 573.15. In 'Zusammensetzung', there are four rows: 'Biomasse (trocken) (in kg)' with value 0, 'Wasser (in kg)' with value 0, 'Asche (in kg)' with value 25, and 'Koks (in kg)' with value 25. At the bottom are 'OK', 'Abbrechen', and 'Übernehmen' buttons.

Allgemeine Angaben	
Temperatur	(in K) 573.15

Zusammensetzung	
Biomasse (trocken)	(in kg) 0
Wasser	(in kg) 0
Asche	(in kg) 25
Koks	(in kg) 25

Abb. 43: Eingabedialog Anfangsbefüllung Feststoff

Im nächsten Eingabedialog wird der Eintrittsmassenstrom des Feststoffs in kg/h und die zugehörige Temperatur in K definiert. Die Zusammensetzung des Brennstoffs wird direkt in der Datenbank eingegeben. Im selben Dialogfenster können unterschiedliche

Füllstandsberechnungsoptionen zur Regulierung des Reaktorfüllstands eingestellt werden. Das Simulationsprogramm kann dabei zwischen folgenden Füllstandsregelungsarten unterscheiden:

- keine Füllstandsregelung
- konstante Füllstandsregelung pro Periode
- konstanter Füllstand für alle Perioden
- konstanter Austrittsmassenstrom als prozentualer Wert des Eintrittsmassenstroms.

Bei der Einstellung "keine Füllstandsregelung" ist darauf zu achten, dass der Reaktor überlaufen kann. Für die in diesem Bericht zugrunde liegenden Berechnungen wurde ein konstanter Füllstand für alle Perioden angenommen.

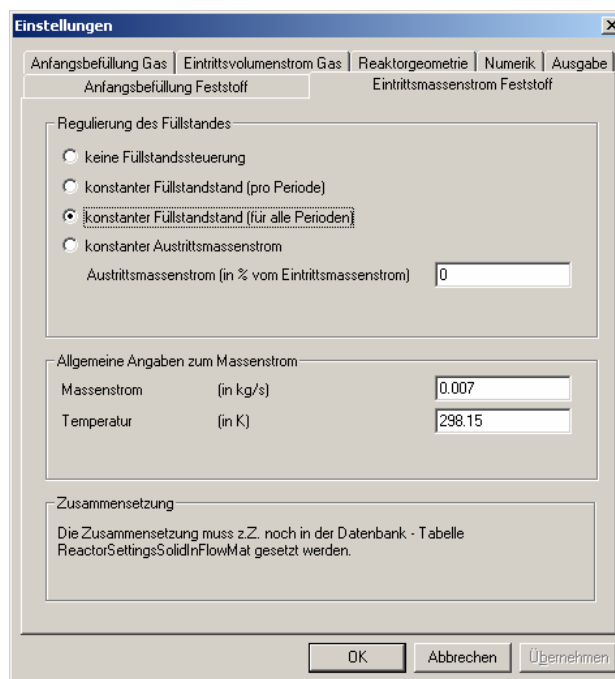


Abb. 44: Eingabedialog Eintrittsmassenstrom Feststoff

Die Zusammensetzung des zugeführten Feststoffs wird in der ACCESS Datenbank vorgegeben. Nach der Definition der Feststoffparameter erfolgt nun die Einstellung der Parameter der Gasphase. Zunächst wird die Anfangsbefüllung des Gases im Reaktor vorgegeben, siehe Abb. 45. Für die Berechnung benötigte Parameter sind der Druck in MPa, die Temperatur in K und die Zusammensetzung des Gases in Volumenanteilen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid.

Anfangsbefüllung Gas		Eintrittsvolumenstrom Gas		Reaktorgeometrie		Numerik		Ausgabe	
Allgemeine Angaben									
Druck	(in MPa)	0.1							
Temperatur	(in K)	293.15							
Zusammensetzung									
Sauerstoff	(in Vol-Anteil)	0.21							
Stickstoff	(in Vol-Anteil)	0.79							
Kohlendioxid	(in Vol-Anteil)	0							

Abb. 45: Eingabedialog Anfangsbefüllung Gas

Im Eingabedialog *Eintrittsvolumenstrom Gas*, siehe Abb. 46, wird die Menge des zur Vergasung zugeführten Vergasungsmittels eingestellt. Veränderbare Größen sind hier der Volumenstrom in $\text{m}^3(\text{V}_n)/\text{h}$, die Temperatur des Vergasungsmittels, der Druck sowie die Zusammensetzung des Vergasungsmittels klassifiziert durch die Anteile in Volumenprozent der Komponenten Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid.

Anfangsbefüllung Gas		Eintrittsvolumenstrom Gas		Reaktorgeometrie		Numerik		Ausgabe	
Allgemeine Angaben									
Volumenstrom	(in $\text{m}^3(\text{V}_n)/\text{s}$)	0.008							
Temperatur	(in K)	293.15							
Druck	(in MPa)	0.1							
Zusammensetzung									
Sauerstoff	(in Vol-Anteil)	0.21							
Stickstoff	(in Vol-Anteil)	0.79							
Wasserdampf	(in Vol-Anteil)	0							
Kohlendioxid	(in Vol-Anteil)	0							

Abb. 46: Eingabedialog Eintrittsvolumenstrom Gas

Neben der Variation der Betriebsparameter des Vergasers ist die Geometrie des Reaktors für die Berechnung von entscheidendem Interesse. Das Simulationsprogramm ermöglicht hier die Anpassung an die jeweilige Geometrie des Vergasungsreaktors. Als allgemeine Eingabeparameter werden der Durchmesser und die Höhe des Vergasungsreaktors in m vom Simulationsprogramm benötigt, siehe Abb. 47.

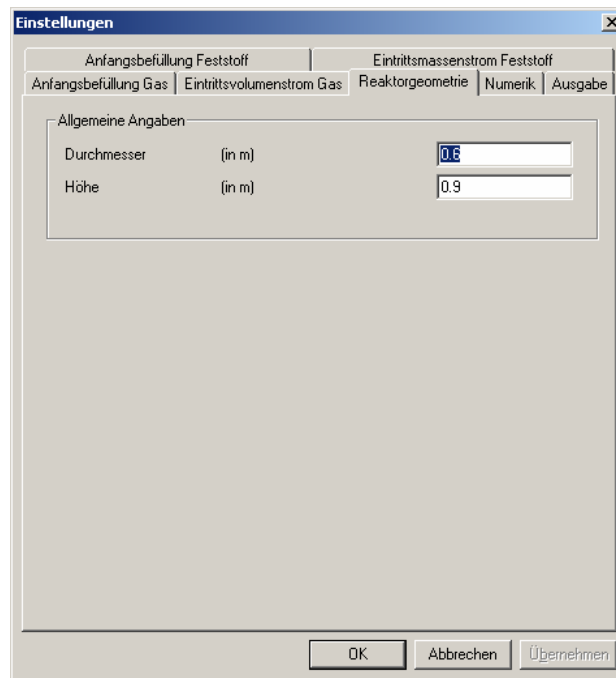


Abb. 47: Eingabedialog Reaktorgeometrie

Nach der Eingabe der benötigten geometrischen Größen des Vergasers und der Initialisierung der Massenströme, müssen nun die numerischen Parameter eingegeben werden, siehe Abb. 48. Dabei müssen dem Simulationsprogramm die Berechnungsdauer, also die gewünschte Simulationszeit und die Zeitschrittweite für das Differenzenverfahren vorgegeben werden. Es sei hier angemerkt, dass ein zu großes Zeitinkrement Δt zu Divergenz und Instabilität des Lösungsverfahrens führen kann. Die Zeitschrittweite muss um so kleiner gewählt werden, je feiner die geometrische Diskretisierung des Reaktors gewählt wird. Weiterhin wird in dieser Eingabemaske die Zellen-Diskretisierung des Reaktors in radiale und axiale Richtung vorgenommen. Als letzte Eingabe müssen noch die gewünschten Ausgabeoptionen des Programms vorgegeben werden, siehe Abb. 49. Man kann auswählen, ob man den austretenden Gasvolumenstrom oder den Feststoffmassenstrom in der Datenbank aufzeichnen möchte.

Einstellungen

Anfangsbefüllung Feststoff | Eintrittsmassenstrom Feststoff
 Anfangsbefüllung Gas | Eintrittsvolumenstrom Gas | Reaktorgeometrie | **Numerik** | Ausgabe

Zeiten

Beginn der Berechnung (in s)
 Ende der Berechnung (in s)
 Zeitschrittweite (in s)

Zellen

Anzahl der Zellen in Richtung der Z-Koordinate
 Anzahl der Zellen in Richtung der R-Koordinate

Abb. 48: Eingabedialog Numerik

Einstellungen

Anfangsbefüllung Feststoff | Eintrittsmassenstrom Feststoff
 Anfangsbefüllung Gas | Eintrittsvolumenstrom Gas | Reaktorgeometrie | **Numerik** | **Ausgabe**

Ausgabe der Massenströme

☒ Ausgabe des austretenden Gasvolumenstroms
☒ Ausgabe des austretenden Feststoffmassenstroms

SpyCell

☒ Ausgabe einer einzelnen Zelle
 Nr. der Zelle in Richtung der Z-Koordinate
 Nr. der Zelle in Richtung der R-Koordinate

Zeitschrittweite der Ausgabe

Schrittweite zwischen den Ausgaben (in s)

Abb. 49: Eingabedialog Ausgabe

Es können auch beide Massenströme vom Simulationsprogramm ausgegeben werden. Weiterhin wird eine sogenannte „Spy-Cell“ definiert, die durch ihre axiale Z- und radiale R-Koordinate festgelegt wird. Für diese einzelne Zelle innerhalb des Reaktors wird die berechnete Gaskonzentration, die Temperatur und die Menge der Feststoff- und

Gasphase bei einer vorgegebenen Zeitschrittweite der Ausgabe in einer Excel-Datei gespeichert.