



Verhalten und Kontrolle von Schlacken des bioliq[®]-Vergasers

Konrad Mielke

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 548

ISBN 978-3-95806-566-6

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

Verhalten und Kontrolle von Schlacken des bioliq[®]-Vergasers

Konrad Mielke

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 548

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-566-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Titelbild: ©KIT: bioliq® Pilotanlage am KIT bei Nacht

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2021

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 548

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2021)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-566-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Hochdruckflugstromvergasung biogener Ressourcen ist ein nachhaltiges und CO₂-neutrales Verfahren um Bio-Treibstoffe und organische Basisprodukte herzustellen. Im bioliq[®]-Prozess wird aus Stroh und Holzverschnitt ein intermediärer Brennstoff über eine Pyrolyse hergestellt, der dann für die Flugstromvergasung genutzt wird. Dieser Brennstoff besteht aus einer flüssigen, teerreichen Phase und festem Strohkoks. Während der Vergasung wird der BioSyncrude[®] in ein teerfreies und methanarmes Synthesegas umgewandelt, aus dem der Biotreibstoff als Endprodukt synthetisiert wird. Bei den hohen Vergasungstemperaturen >1200 °C schmelzen die Aschebestandteile in der Festphase des BioSyncrude[®] auf und fließen die Reaktorwand des Flugstromvergaser herab. Dabei dient die entstehende Schlackeschicht als Korrosionsschutz für die Reaktorwand. Niedrige Viskositäten können zur Unterbrechung der Schlackeschicht und damit zur Korrosion des Wandmaterials führen, während Schlacken mit hohen Viskositäten den Schlackeausfluss des Vergaser verstopfen.

Die Charakterisierung des Schlackefließverhaltens an der Reaktorwand und die Einstellung des optimalen Viskositätsbereiches durch die Aschezusammensetzung des Brennstoffes ist deshalb das zentrale Ziel dieser Arbeit.

Dies kann einerseits durch die Viskositätsbestimmung der Schlacke aus dem Reaktorausfluss geschehen, aus der dann auf die Viskosität im Vergaser rückgeschlossen werden kann. Dabei werden gemessene Viskositäten mit im Modell berechneten verglichen und so das Viskositätsmodell evaluiert. Andererseits kann die Viskosität aus der chemischen Zusammensetzung der Schlacke an der Reaktorwand berechnet werden. Diese wird durch ein thermochemisches Modell aus der Brennstoffzusammensetzung simuliert. Dabei wird besonders auf die Fraktionierung der Alkalien Na und K vor der Schlackebildung durch die Vergasungsbedingungen eingegangen. Die berechneten Werte werden mit experimentell ermittelten verglichen, um die Modellparameter anzupassen und zu evaluieren. Der Vorteil dieser Methode ist die Prognose des potenziellen Schlackefließverhaltens an der Reaktorwand, welches präventiv durch Additivierung gesteuert werden kann.

Für den ökonomischen Betrieb des Vergaser werden niedrige Viskositäten angestrebt, um u.a. die Betriebstemperatur und Wärmeverluste zu reduzieren. Zur Verringerung der Viskosität eignen sich Na-reiche Additive besser als K-reiche Additive. Zum einen ist ihre Wirkung bei gleichem Massezusatz höher, zum anderen sind sie unter Vergaserbedingungen weniger flüchtig und können so effektiver in die Schlacke an der Wand eingebaut werden. Zu starke Zugabe von Na führt aber zur Korrosion der Reaktorwände und zu signifikanten Mengen an gelöstem Na im Quenchwasser des Vergaser und im Produktgas.

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle erlauben eine Abschätzung des Fließverhaltens der Schlacke im Vergaser und können den Einfluss potenzieller Additive beschreiben. Weiterhin ermöglichen sie Rückschlüsse auf das komplexe Reaktionsverhalten einzelner Aschekomponenten in der Schlacke.

Abstract

Pressurized entrained-flow gasification of biogenic resources is a sustainable and CO₂-neutral process to produce biofuels and further carbonaceous products. The bioliq[®]-process integrates the gasification in a process chain to convert straw and wood residuals into high-quality biofuels. The feedstock is initially converted via fast pyrolysis into a slurry consisting of a tar rich, liquid phase and a char, which is called BioSyncrude[®]. Afterwards, the bioslurry is converted into an almost tar-free, low-methane containing syngas in a pressurized entrained flow gasifier at temperatures above 1200 °C. The syngas is finally used as basic reactant for the production of biofuels.

Due to the high temperatures in the entrained-flow gasification the ash from the char melts, flows down the inner wall of the gasifier and is thus continuously removed. Furthermore, the formed slag layer protects the reactor wall against corrosion. Therefore, the characterization of the flow behaviour and the adjustment of the optimal viscosity range by influencing the slurry composition are the main objectives in this thesis.

One possibility is to determine the viscosity of the slag from the outflow of the gasifier and deduce the viscosity at the inner reactor wall. The measured and the modelled viscosity values are compared and thus, the viscosity model is evaluated.

A second possibility is to simulate the chemical composition of the slag at the inner reactor wall. A thermochemical model uses the composition of the slurry to calculate this slag composition according to gasifier conditions. The focus is on the release of Na and K due to the gasifier conditions before the slag is formed. The modelled viscosities are compared with experimental values to fit and evaluate the model parameters. The advantage of this method is to predict the flow behaviour at the inner reactor wall, which can be preventively adjusted by fluxing.

For the economic operation of the gasifier, low viscous slags are preferred to reduce also the operation temperature and minimize the heat loss. Na- and K-rich additives are suitable fluxes, at which the viscosity is more reduced by Na, because it is less volatile at gasifier conditions. Hence, a higher amount of Na is incorporated in the slag network. However, adding too much Na will cause corrosion of the reactor wall and also significant amount of Na in the quench water.

The models developed in this work allow for prediction the flow behaviour of the slags at the inner reactor wall. Furthermore, the potential influence of flux can be simulated and the complex reaction behaviour of the ash components can be described. Thus, the relation between the chemical slag composition and its viscosity can be shown in this thesis.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Forschungszentrum Jülich. Ohne das Mitwirken von zahlreichen Personen und Gruppen wäre diese Arbeit in ihrer finalen Form nicht entstanden.

In erster Linie bedanke ich mich bei Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Michael Müller für die Betreuung der Arbeit. Er stand mir mit fachlichem Rat und immer neuen Anregungen zur Seite und hat maßgeblich zur Qualität der Arbeit beigetragen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Ing. Eberhard und den Mitarbeitern des bioliq[®]-Projektes am KIT in Karlsruhe, die mit Geduld und Fachwissen einen wesentlichen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Messung und Auswertung der XRD-Analysen danke ich Herrn Mirko Ziegner.

Dankbar bin ich Herrn Dr. Wessel und Herrn Dr. Grüner für die Messung und Auswertung am Elektronenmikroskop.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des ZEA-3, welche die chemischen Analysen der Arbeit durchgeführt haben.

Meine Kollegen in der Arbeitsgruppe Thermochemie hatten weiterhin immer ein offenes Ohr bei fachlichen und organisatorischen Herausforderungen während meiner Promotionszeit.

Für technische Betreuung möchte ich mich insbesondere bei Ralf Küppers und seinen Technikerkollegen bedanken.

Hervorheben möchte ich hier auch meine Familie und Freunde, die mich während der gesamten Promotion liebevoll unterstützt und ermutigt haben und durch ihre hilfreichen Kommentare während des Korrekturlesens zur finalen Form der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	- 5 -
Tabellenverzeichnis	- 8 -
1. Einleitung	- 9 -
2. Zielstellung und Motivation	- 13 -
3. Stand des Wissens	- 15 -
3.1 Chemische Zusammensetzung von Biomasse	- 15 -
3.1.1 Funktion und Verteilung der chemischen Bestandteile	- 15 -
3.1.2 Chemie in Strohbiomassen	- 17 -
3.2 Pyrolyse von Biomasse	- 20 -
3.3 Vergasung von Biomasse	- 23 -
3.3.1 Grundlagen der Vergasungstechnologie	- 23 -
3.3.2 Vergasungsverfahren	- 27 -
3.4 Der bioliq [®] -Prozess	- 29 -
3.4.1 Aufbereitung	- 30 -
3.4.2 Pyrolyse	- 30 -
3.4.3 Flugstromvergasung	- 32 -
3.4.4 Gasreinigung und Kraftstoffsynthese	- 33 -
3.5 Struktur von Schlacken und Gläsern	- 35 -
3.5.1 Netzwerktheorie	- 35 -
3.5.2 Ionentheorie und Basizität	- 39 -
3.6 Viskosität	- 40 -
3.6.1 Definition	- 40 -
3.6.2 Rheologisches Verhalten	- 42 -
3.6.3 Messmethoden	- 44 -
3.6.3.1 Konzentrische Zylinder-Messsysteme	- 44 -
3.6.3.2 Kegel/Platte-Messsysteme	- 46 -
3.6.3.3 Platte/Platte-Messsysteme	- 47 -
3.6.4 Viskositätsmodellierung von oxidischen Schmelzen	- 48 -
3.6.4.1 Viskositätsmodelle abhängig von der Temperatur	- 48 -
3.6.4.2 Viskositätsmodelle abhängig von Temperatur und chemischer Zusammensetzung ..	- 50 -
3.6.4.3 Viskositätsmodelle abhängig von Temperatur, chemischer Zusammensetzung und Struktur	- 51 -
3.6.4.4 Multiphasen-Viskositätsmodelle	- 53 -
3.7 Schlackebildung und -eigenschaften in der Flugstromvergasung	- 54 -
3.7.1 Schlackeaufbau und -eigenschaften im Vergaser	- 54 -

3.7.2 Reaktionskinetik der Brennstoffkomponenten während der Vergasung	57 -
3.7.3 Reaktionsverhalten von K und Na während der Vergasung.....	59 -
3.7.4 Modellierung der Alkalifreisetzung	61 -
4. Methodik	64 -
4.1 Hochtemperaturviskosimetrie.....	64 -
4.2 Molekularstrahlmassenspektroskopie (MBMS)	66 -
4.3 Analytische Methoden.....	67 -
4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX)	67 -
4.3.2 Röntgendiffraktometrie	68 -
4.3.3 Chemische Analysen	69 -
4.3.3.1 Elementaranalyse.....	69 -
4.3.3.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	70 -
4.3.3.3 Ionenchromatographie.....	70 -
4.4 Viskositätsmodell	71 -
4.4.1 Modellgrundlage	71 -
4.4.2 Modellerweiterung durch Assoziante	72 -
4.4.3 Modellerweiterung auf Mehrphasensysteme mit $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$	73 -
4.4.4 Modellerweiterung mit Al_2O_3	74 -
4.4.5 Modellerweiterung mit $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$	76 -
4.5 Thermodynamische Modellierung.....	76 -
5. Charakterisierung von bioliq [®] - Schlacken	79 -
5.1. Probencharakterisierung	79 -
5.1.2 Viskositätsdaten.....	81 -
5.1.3 Bezug der Viskositätsdaten zum bioliq [®] -Vergaser.....	86 -
5.1.4 Fazit	89 -
6. Chemische Fraktionierung von Modellbiomassen	91 -
6.1 Probenvorbereitung und Probencharakterisierung	92 -
6.2 Versuchsbedingungen	94 -
6.3 Ergebnisse	96 -
6.3.1 Einfluss der Flüssigphase	97 -
6.3.2 Charakterisierung des Vergasungsrückstandes	99 -
6.4 Fazit.....	103 -
6.4.1 Reaktionskinetik.....	103 -
6.4.2 Anwendung auf reale Vergaserbedingungen.....	104 -
7. Thermodynamische Modellierung des bioliq [®] -Prozesses mit SimuSage.....	107 -
7.1 Modellbeschreibung	107 -
7.1.1 Modell 1	107 -

7.1.2 Modell 2	- 109 -
7.2 Sensitivitätsanalysen der thermodynamischen Modelle.....	- 111 -
7.2.1 Modellbrennstoff für die Berechnungen.....	- 112 -
7.2.2 Temperatursensitivität der K-Freisetzung in Reaktor 1 und Reaktor 2.....	- 112 -
7.2.3 Drucksensitivität der K-Freisetzung.....	- 115 -
7.2.4 Sensitivität des Splitfaktors der Gasphase.....	- 118 -
7.2.5 Sensitivität der Erweiterungen von Modell 2 gegenüber Modell 1	- 121 -
7.2.6 Fazit	- 124 -
7.3 Modellrechnungen.....	- 124 -
7.3.1 bioliq® - Schlacken	- 124 -
7.3.1.1 Inputdaten und Rahmenbedingungen der bioliq®-Brennstoffproben	- 125 -
7.3.1.2 Temperaturabhängige Simulationen.....	- 127 -
7.3.1.3 Evaluierung des Modells an bioliq®-Versuchsbedingungen	- 132 -
7.3.1.3.1 Chemische Zusammensetzungen und Rahmenbedingungen	- 132 -
7.3.1.3.2 Viskositäten	- 135 -
7.3.2 Evaluierung des Modells an Strohproben.....	- 137 -
7.3.2.1 Inputdaten und Rahmenbedingungen	- 137 -
7.3.2.1 Strohasche (SA).....	- 138 -
7.3.2.2 Strohkoks H10	- 139 -
7.3.3 Alternative Additive	- 142 -
8. Charakterisierung von Laborschlacken, Mischungen und Additiven.....	- 146 -
8.1 Viskositätsbeeinflussung durch Additivierung.....	- 146 -
8.1.1 Na-Glas.....	- 147 -
8.1.2 Strohaschen	- 148 -
8.1.3 Fazit	- 149 -
8.2 Einbindeverhalten von Additiven in Stroh und Schlacke.....	- 150 -
8.2.1 Additiv NaOH	- 151 -
8.2.2 Additiv KOH	- 154 -
8.2.3 Additiv SiO ₂	- 156 -
8.2.4 Fazit	- 158 -
9. Zusammenfassung und Ausblick.....	- 159 -
10. Literaturverzeichnis.....	i
11. Anhang	xi

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energiebereitstellung weltweit nach Energieträgern im Vergleich 2017 ¹	- 9 -
Abbildung 2: Anteile erneuerbarer Energieträger als Kraftstoffe in Deutschland 2018 ²	- 10 -
Abbildung 3: Einteilung von Biomasse nach ihrer anorganischen Zusammensetzung nach Vassilev 2014 ¹⁸	- 16 -
Abbildung 4: Exemplarische Darstellung von der Verteilung anorganischer Verbindungen in Strohproben ^{20, 21}	- 17 -
Abbildung 5: Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung anorganischer Verbindungen in Strohbiomasse	- 18 -
Abbildung 6: Schmelzpunkte der Strohproben aus Abb. 4	- 19 -
Abbildung 7: Schematischer Ablauf und Reaktionsprodukte im Schnelldrohtrocknungsverfahren ¹⁷	- 20 -
Abbildung 8: Allgemeines Schema eines Vergasungsprozesses ¹⁷	- 24 -
Abbildung 9: Übersicht zu Vergasertypen ¹⁷	- 27 -
Abbildung 10: Prozessstufen im bioliq [®] -Prozess ⁵	- 29 -
Abbildung 11: Produktausbeuten der bioliq [®] -Pyrolyse ⁴¹	- 31 -
Abbildung 12: Schema des bioliq [®] -Flugstromvergasers mit Fokus auf das Schlackefließverhalten	- 33 -
Abbildung 13: Heißgasreinigung und Biotreibstoffsynthese ⁴⁴	- 34 -
Abbildung 14: SiO ₂ -Tetraeder und mögliche Anordnung in einem SiO ₂ -Kristall ⁵⁰	- 35 -
Abbildung 15: Zweidimensionale Darstellung der Kristallstruktur (a) und der Glasstruktur (b) von SiO ₂	- 37 -
Abbildung 16: Einfluss von zugeführten Natrium auf die Glasschmelze ⁵⁰	- 37 -
Abbildung 17: Netzbildung durch Aluminiumoxid ⁵³	- 38 -
Abbildung 18: Physikalische Größen im 2-Platten-Modell ¹³	- 41 -
Abbildung 19: Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts) zum newtonschen Fließverhalten	- 42 -
Abbildung 20: Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts) von newtonschen und nicht-	- 43 -
Abbildung 21: Fließkurve mit Fließgrenze τ_y	- 43 -
Abbildung 22: Schematischer Aufbau eines konzentrischen Zylinder-Messsystems	- 44 -
Abbildung 23: Schematischer Aufbau eines Kegel/Platte Messsystems	- 46 -
Abbildung 24: Schematischer Aufbau eines Platte/Platte Messsystems	- 47 -
Abbildung 25: Darstellung Q ⁿ -Gruppen (n = 0-4) ⁷⁶	- 51 -
Abbildung 26: Assoziatenstruktur im System CaO-SiO ₂ ¹⁰	- 52 -
Abbildung 27: Schlackeaufbau an der Wand des bioliq [®] -Vergasers mit den Schichten a, b und c ^{14, 48} ...	- 55 -
Abbildung 28: Viskositätsverlauf einer kristallinen Schmelze (kurze Schlacke) und einer glasartigen Schmelze (lange Schlacke) ¹³	- 55 -
Abbildung 29: Übergang einer Schmelze zu einer Teilschmelze bei der Temperatur kritischer	- 56 -
Abbildung 30: Anorganische Komponenten innerhalb eines Kokspartikels	- 57 -
Abbildung 31: Versuchsaufbau für die Viskositätsmessung ¹³	- 64 -
Abbildung 32: Schematisierte Methodik des Messverfahrens in einer konzentrischen Geometrie ¹³	- 65 -
Abbildung 33: Schematische Darstellung des MBMS-Versuchsaufbaus	- 66 -
Abbildung 34: Gemessene und berechnete Viskositätskurven der Proben NG, V26, V69, V79, V82, V86 und V87 in logarithmischer Darstellung in Pa*s	- 81 -
Abbildung 35: Gemessene und berechnete Viskositätskurven der Proben NG, V26, V69, V79, V82, V86 und V87 in natürlicher Darstellung in Pa*s	- 82 -

Abbildung 36: Darstellung und Fitfunktion der durch die Viskositätsmessung ermittelten Drehmomente zu den Drehzahlen am Beispiel des Na-Glases bei 1100 °C im unterkühlten Zustand	- 83 -
Abbildung 37: Darstellung und Fitfunktion der durch die Viskositätsmessung ermittelten Drehmomente zu den Drehzahlen am Beispiel von V87 bei 900 °C	- 84 -
Abbildung 38: Phasengleichgewicht der Probe V79 im Bereich von 900-1150 °C	- 85 -
Abbildung 39: Veränderung der chemischen Zusammensetzung in V26 an verschiedenen Messpunkten mit unterschiedlichem Abstand zur Vergaserflamme	- 86 -
Abbildung 40: Berechnete Viskositäten aus der chemischen Zusammensetzung der Messpunkte (MP 1-9) von V26 aus Abb. 39	- 87 -
Abbildung 41: Veränderung der chemischen Zusammensetzung in V82 an verschiedenen Messpunkten mit unterschiedlichem Abstand zur Vergaserflamme	- 88 -
Abbildung 42: Chemische Zusammensetzung der Slurries und korrespondierender Schlacke	- 91 -
Abbildung 43: Normierte Masseanteile der Anorganik in den unbehandelten Strohproben und dem Pyrolysekoks	- 92 -
Abbildung 44: Versuchsaufbau des Vergasungsversuch mit MBMS (links) und das Pt-Schiffchen (rechts)	- 94 -
Abbildung 45: MBMS-Spektren des zeitabhängigen Gasphasengehaltes von CO ₂ (Masse 44) und K (Masse 39) während der Vergasung bei 1400°C der Probe H10	- 97 -
Abbildung 46: Strukturen im Strohkok aus der REM-EDX-Analyse in der Probe H5	- 98 -
Abbildung 47: Konzentrationsänderung der 3 Hauptkomponenten der 4 Strohbiomassen H2, H5, H7, H10, der Strohasche SA und dem Na-Glas NG nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C	- 99 -
Abbildung 48: Eindeutig mittels XRD bestimmbarer Phasenbestand in den vier Strohproben H2, H5 und H7 und H10 bei variierten Verweilzeiten	- 100 -
Abbildung 49: Chemische Zusammensetzung der Probe H5 nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C, normiert mit dem Ca-Gehalt	- 101 -
Abbildung 50: Berechnete Viskositätsverläufe zu den durch die Verweilzeiten variierten chemischen Zusammensetzungen in Probe H5	- 101 -
Abbildung 51: REM-Aufnahmen der siliziumreichen Proben H5 (A) und H10 (B) nach 40 s Vergasungszeit	- 103 -
Abbildung 52: Flussdiagramm von Modell 1 erstellt in SimuSage	- 108 -
Abbildung 53: Flussdiagramm von Modell 2 erstellt in SimuSage	- 110 -
Abbildung 54: Temperatursensitivität der K-Freisetzung in SL34 im Modell 1 (vergrößerte Diagramme in Anhang 7-12)	- 114 -
Abbildung 55: Links: berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 54; rechts: Kristallisation am Output_3 von Abb. 54 - 115 -	
Abbildung 56: Drucksensitivität der K-Freisetzung in SL34 im Modell 1 (vergrößerte Diagramme in Anhang 13-18)	- 117 -
Abbildung 57: Berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 56	- 118 -
Abbildung 58: Sensitivität des Gasphasen-Splitfaktors auf die K-Freisetzung in SL34 in Modell 1 (vergrößerte Diagramme in Anhang 19-24)	- 120 -
Abbildung 59: Berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 58	- 121 -
Abbildung 60: Sensitivität des Anteils flüchtiger Anorganik (FI) auf die K-Freisetzung in SL34 im Modell 2 (vergrößerte Diagramme in Anhang 25-33)	- 123 -
Abbildung 61: Berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 60 (links: 1400°C, rechts: 1800°C)	- 123 -

Abbildung 62: Alkalifraktionierung in der kondensierten Phase im bioliq [®] -Vergaser (Diagramme in Anhang 34-40).....	128 -
Abbildung 63: Alkalifraktionierung in der Gasphase im bioliq [®] -Vergaser (Diagramme in Anhang 41-48).....	129 -
Abbildung 64: Viskositätskurven zu den berechneten bioliq [®] -Schlackezusammensetzungen aus dem SimuSage Modell	131 -
Abbildung 65: Viskositäten von gemessenen und berechneten bioliq [®] -Schlacken	136 -
Abbildung 66: Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus dem Vergasungsversuch mit modellierten SimuSage-Ergebnissen der Strohasche SA aus V26	138 -
Abbildung 67: Berechnete Viskositätskurven aus den Zusammensetzungen von SA in Abb. 66 ..	139 -
Abbildung 68: Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus dem Vergasungsversuch mit den modellierten SimuSage-Ergebnissen der Strohkoksprobe H10.....	140 -
Abbildung 69: Berechnete Viskositätskurven aus den Zusammensetzungen von H10 in Abb. 68.	141 -
Abbildung 70: Berechnete Viskositätsverläufe aus den kondensierten Phasen im SimuSage-Modell 2 für verschiedene Additive	144 -
Abbildung 71: Berechnete Viskositätsverläufe aus den kondensierten Phasen im SimuSage-Modell 1 und 2 für verschiedene Additive.....	145 -
Abbildung 72: Gemessene (gem) und berechnete (ber) Viskositätskurven des Na-Glases nach dem Zusatz von verschiedenen Additivkombinationen aus NaOH (50%), KOH (50%) und SiO ₂	147 -
Abbildung 73: Gemessene (gem) und berechnete (ber) Viskositätskurven der Strohaschen der Proben H5 und H10 mit und ohne Zusatz der Additive NaOH (50%), und SiO ₂ mit und ohne Einfluss der Ar/H ₂ -Atmosphäre.....	149 -
Abbildung 74: Einbindung von NaOH in die Proben NG und H5	152 -
Abbildung 75: Berechnete Viskositäten zu den Proben NG und H5 aus Abb. 74	153 -
Abbildung 76: Wichtige Komponenten der Gasphase der Probe H5_4 (+5% NaOH) während des Vergasungsexperimentes.....	154 -
Abbildung 77: Einbindung von KOH in die Proben NG und SA	155 -
Abbildung 78: Berechnete Viskositäten zu den Proben NG und SA aus Abb. 77	155 -
Abbildung 79: Wichtige Komponenten der Gasphase der Probe NG_6 (+5% KOH) während des Vergasungsexperimentes.....	156 -
Abbildung 80: Einbindung von Alkalien in die Proben H5 und SA durch SiO ₂ -Zusatz.....	157 -
Abbildung 81: Berechnete Viskositäten zu den Proben H5 und SA aus Abb. 80	158 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einige Vor- und Nachteile von Biokraftstoffen ⁴	- 11 -
Tabelle 2: Pyrolysebedingungen und deren Auswirkungen ^{16, 27, 28}	- 21 -
Tabelle 3: Vergleich der chemischen Zusammensetzung und physikalischer Eigenschaften von Pyrolyseölen und einiger herkömmlicher Mineralöle ³¹	- 22 -
Tabelle 4: Vergasungsmittel und deren Auswirkung auf das Produktgas ¹⁷	- 25 -
Tabelle 5: Einfluss der Vergasungstemperatur auf das Produktgas	- 26 -
Tabelle 6: Eigenschaften der Phasen im Pyrolyseöl	- 30 -
Tabelle 7: Hauptkomponenten im Produktgas	- 34 -
Tabelle 8: Abhängigkeit der Koordinationen in Kristallen von den Ionenradien ⁵²	- 36 -
Tabelle 9: Ordnung der Kationen nach Feldstärke nach Dietzel ⁵⁴	- 39 -
Tabelle 10: Vor- und Nachteile des konzentrischen Zylinder-Messsystems	- 46 -
Tabelle 11: Vor- und Nachteile des Kegel/Platte Messsystems	- 47 -
Tabelle 12: Vor- und Nachteile des Platte/Platte-Messsystems	- 48 -
Tabelle 13: Relevante Schlackekomponenten und deren Einfluss auf die Viskosität in der Flugstromvergasung	- 59 -
Tabelle 14: Messbedingungen für die Viskositätsmessung	- 66 -
Tabelle 15: Im Modell definierte Assoziate mit Struktureinheiten für Oxide in binären Systemen	- 72 -
Tabelle 16: Zusammenstellung der Elemente, die in der thermochemischen Datenbank genutzt wurden	- 77 -
Tabelle 17: Angabe der Anzahl aller in der Datenbank enthaltenen Produkte	- 77 -
Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung der bioliq [®] -Schlackenproben für die Berechnung der Viskosität	- 80 -
Tabelle 19: Umrechnung von Ma-% in Mol-% von K und Na in V26 und V69	- 83 -
Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung der Pyrolysekokse	- 93 -
Tabelle 21: Übersicht zu den untersuchten Proben in Kap. 6	- 95 -
Tabelle 22: Zusammensetzung des Modellbrennstoffes SL34 für die Sensitivitätsanalysen	- 112 -
Tabelle 23: Rahmenbedingungen für das SimuSage Modell 1	- 113 -
Tabelle 24: Rahmenbedingungen für das SimuSage Modell 1	- 116 -
Tabelle 25: Rahmenbedingungen für das SimuSage Modell 1	- 119 -
Tabelle 26: Rahmenbedingungen für die SimuSage Modelle 1 und 2	- 122 -
Tabelle 27: Zusammensetzungen der Slurries SL34, SL111, SL122	- 126 -
Tabelle 28: Rahmenbedingungen für die SimuSage Modelle 1 und 2	- 127 -
Tabelle 29: Versuchsbedingungen und chemische Zusammensetzung der gemessenen (gem.) und berechneten (ber.) Schlacken SL 34 (V26), SL 111 (V82) und SL 122 (V86)	- 133 -
Tabelle 30: Vergleich von Na im Output_Gas_1 und in der Quenchwasseranalyse	- 134 -
Tabelle 31: Inputdaten für das SimuSage Modell	- 138 -
Tabelle 32: Kohlenstoffgehalte im Vergasungsrücksand des Experiments (exp.) nach Verweilzeiten (s) und in der kondensierten Phase nach definierten „Flüchtigen“(Fl.) im SimuSage Modell 2 (mod.)	- 141 -
Tabelle 33: Übersicht zu möglichen Additiven in der Flugstromvergasung	- 142 -
Tabelle 34: Rahmenbedingung für die SimuSage-Berechnungen in 6.3.3	- 142 -
Tabelle 35: Rahmenbedingung für die SimuSage-Kalkulationen in 7.1	- 146 -
Tabelle 36: Veränderung der Na- und Si-Gehalte in der kondensierten Phase des Na-Glases nach massiver Erhöhung des NaOH-Zusatzes	- 148 -
Tabelle 37: Übersicht zu den untersuchten Proben in Kap. 8.2	- 151 -

1. Einleitung

Vor nur 200 Jahren wurde der Energiebedarf von ca. 1 Mrd. Menschen auf der Welt nahezu ausschließlich durch erneuerbare Energien gedeckt. Das Verbrennen von Holz sorgte für Energie in Form von Wärme und Licht zum Kochen und Wohnen. Der Bedarf an Energie der heute stetig anwachsenden Bevölkerung von 7 Mrd. Menschen liegt insgesamt bei 600 EJ/a und steigt kontinuierlich an ¹. Über 80% des Bedarfes werden durch die fossilen Brennstoffe Erdöl, Erdgas und Kohle gedeckt (Abb. 1). Das dabei entstehende CO₂ fördert den Treibhauseffekt. Die Folge ist eine globale Erwärmung mit Anstieg des Meeresspiegels, dem Auftreten von Wetterextremen und gesundheitlichen Folgen für die Bevölkerung. Aus diesem Grund ist die reduzierte Verwendung von fossilen Energieträgern ein weltweit politisch und gesellschaftlich anerkanntes Ziel. Die Verwendung von Bioenergie aus Biokraftstoffen und Abfall genießt als CO₂-neutrale Alternative mit ca. 10% der weltweit bereitgestellten Energie globales Interesse und nimmt nach den fossilen Energieträgern den Platz 4 der weltweit verwendeten Energieerzeuger ein.

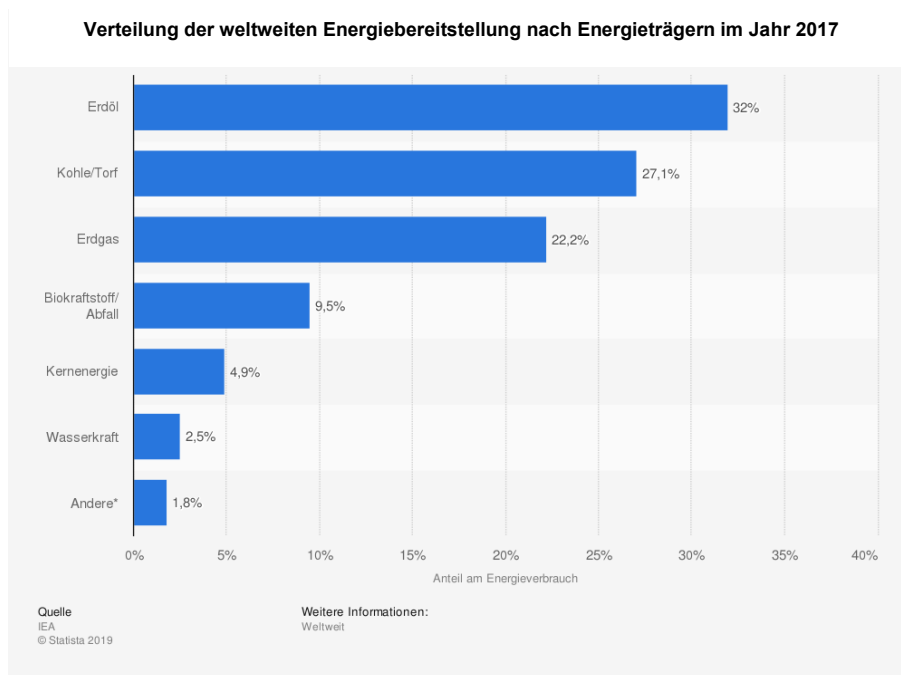


Abbildung 1: Energiebereitstellung weltweit nach Energieträgern im Vergleich 2017 ¹

Der Anteil von Biokraftstoffen in Deutschland ist mit 4,7% bezogen auf den Gesamtkraftstoffverbrauch gering (Abb. 2). Biodiesel und Bioethanol nehmen eine dominante Rolle innerhalb der Biokraftstoffe ein.

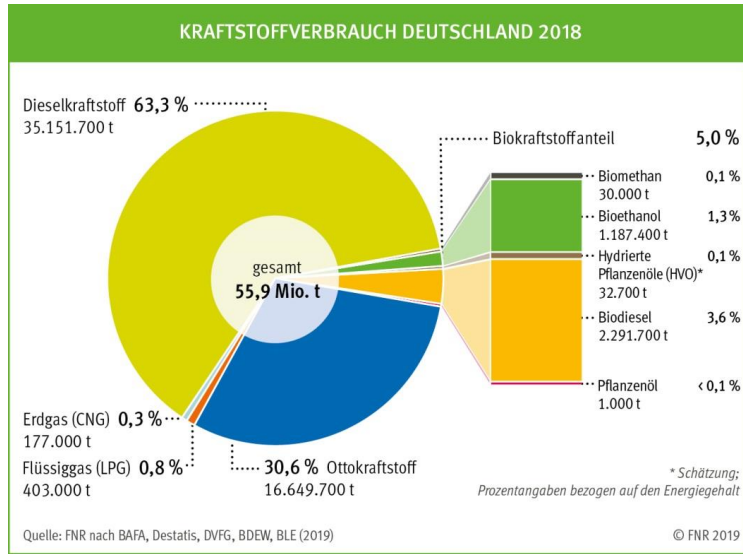


Abbildung 2: Anteile erneuerbarer Energieträger als Kraftstoffe in Deutschland 2018 ²

Die Herstellung von Biodiesel und Bioethanol benötigt viel Biomasse, welche z.T. riesige Agrarflächen einnimmt. Diese Flächen sind primär als Nahrung für Mensch und Tier zu nutzen. Weiterhin beeinflusst die Entnahme von Biomasse das Bodengleichgewicht. Da der Biotreibstoff verbrannt wird, gelangen die entnommenen Nährstoffe nicht zurück in den Boden. Dies erschwert den nachhaltigen Anbau von nachfolgenden Pflanzenkulturen. Aus diesem Grund wird der Marktanteil von konventionellen Biokraftstoffen der ersten Generation, z.B. Biodiesel, in der EU auf 7% gedeckelt. Weitere 3% des Marktanteils sollen durch Biokraftstoffen aus Rest- und Abfallstoffen sowie durch fortgeschrittenen Biokraftstoffe (z.B. aus Zellulose) abgedeckt werden³.

Diese EU-Richtlinie fördert die Forschung an Biokraftstoffen als eine sinnvolle, erneuerbare Alternative zu elektro-chemischen Energiespeichermethoden, die durch ihre geringe Speicherkapazität nur auf kurze Distanzen eingesetzt werden können. Die Möglichkeit Energie langfristig in Biokraftstoffen zu speichern, ist vor allem für eine klimaneutrale Bewältigung von langen Transportwegen per Schiff oder Flugzeug derzeit unersetzlich.

Einige Vor- und Nachteile von Biokraftstoffen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Einige Vor- und Nachteile von Biokraftstoffen ⁴

Vorteile	Nachteile
Erneuerbare und klimaneutrale Ressource	Geringe Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Kraftstoffen
Langfristige Speicherung von Energie	Konkurrenz der Agrarflächen mit der Nahrungsmittelindustrie
CO ₂ -Neutralität	Sehr komplexe Stoffsysteme und Umwandlungsprozesse
Regional hohe und verhältnismäßig billige Verfügbarkeit	Regionale Verfügbarkeit, Abhängigkeit von Klima
Effiziente Verwertung von Biologischem-Abfall aus privaten Haushalten, Agrar- und Forstwirtschaft	Schädigung der Bodengleichgewichts, wenn Nährstoffe aus den Pflanzen nicht rückgeführt werden

Die limitierten nutzbaren Flächen für Biotreibstoffe treiben den Fokus der Forschung von der Nutzung von Energiepflanzen, z.B. Raps, in Richtung der Verwertung von biogenen Reststoffen aus der Land- und Forstwirtschaft. Mögliche Ressourcen sind z.B. Stroh von den Feldern und Holzverschnitt von den Straßen. Die Konvertierung dieser biogenen Restprodukte zu effizienten Energieträgern erfordert komplexe Aufbereitungs- und Umwandlungsverfahren. Die Entwicklung und Optimierung entsprechender Verfahren bieten Potential für zukunftssträchtige Forschung.

2. Zielstellung und Motivation

Ein Verfahren zur Nutzung von biogenen Reststoffen aus der Forst- und Landwirtschaft ist das „bioliq®“-Verfahren, welches am „Karlsruher Institut für Technologie“ (KIT) entwickelt wurde. Das Ziel ist es, aus Biomasse, vor allem Stroh, hochwertige synthetische Kraftstoffe und chemische Grundprodukte herzustellen. Im bioliq Flugstromvergaser wird eine Suspension aus Pyrolyseöl und Pyrolysekoks, auch Slurry genannt, welche mittels Schnellpyrolyse erzeugt wird, zu einem Rohsynthesegas umgesetzt. Nach dessen Reinigung wird das Gas in einer DME-Synthese zu Rohbenzin synthetisiert, welches danach in einer Destillation zu Kraftstoff aufbereitet wird ⁵.

Flugstromvergaser werden bei Temperaturen oberhalb des Ascheschmelzpunktes betrieben, sodass die Brennstoffasche als flüssige Schlacke anfällt. Eine Grundvoraussetzung für den zuverlässigen Betrieb von Flugstromvergasern ist die Sicherstellung eines kontinuierlichen Schlackeabflusses. Daher orientiert sich die Betriebstemperatur solcher Anlagen vorrangig an den Schlackeeigenschaften, z.B. Schmelzpunkt und Viskosität, welche ggf. durch Mischen von Brennstoffen oder Additivieren beeinflusst werden können. Da die Vergasungstemperatur den Wirkungsgrad entscheidend beeinflusst, sollen zu hohe Vergasungstemperaturen vermieden werden. Für die Einstellung optimaler Betriebsparameter ist daher ein umfassendes Verständnis der Einflüsse der Brennstoffzusammensetzung (inkl. Additive) und Betriebsparameter auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der Schlacke notwendig.

Zu den Einflüssen von Brennstoffzusammensetzung und Betriebsparametern auf die Schlackeeigenschaften fanden bereits einige Untersuchungen am Forschungszentrum Jülich statt. Thermochemische- und physikalische Modelle und Datenbanken werden kontinuierlich weiterentwickelt⁶⁻⁸. Ein Viskositätsmodell wurde von Wu (2015) erstellt⁹⁻¹². Mit den Kristallisationsvorgängen der Schlacken aus dem bioliq®-Vergaser hat sich bereits die Arbeit von Seebold (2017) am FZJ beschäftigt¹³⁻¹⁵.

Die hier erstellte Promotionsarbeit baut auf den bereits erhaltenen Ergebnissen auf und beschäftigt sich gezielt mit der Kontrolle und Beeinflussung der Schlackeeigenschaften im bioliq®-Vergaser. Es sollte der Einfluss verschiedener Brennstoffe mit einer großen Bandbreite potenzieller Ausgangsbiomassen auf die Schlacke untersucht werden. Zusätzlich wird eine gezielte Steuerung des Schlackeverhaltens durch den Einsatz bestimmter Brennstoffe bzw. deren Mischung abgeleitet. Auch die Beeinflussung durch den Zusatz spezieller Additive sollte untersucht werden. Am Ende steht die Erstellung einer „Anleitung“ zur Abschätzung des Schlackeverhaltens auf Basis möglichst weniger Analysen und welche Kontrollmaßnahmen entsprechend ergriffen werden sollen. Die Ergebnisse sollten sich sowohl aus experimentellen Untersuchungen von bioliq®- und Laborschlacken als auch der Modellierung der Schlackenzusammensetzung an der Vergaserwand zusammensetzen.

3. Stand des Wissens

3.1 Chemische Zusammensetzung von Biomasse

Als Rohstoff für den in dieser Arbeit behandelten bioliq®-Prozess wird Biomasse verwendet. Die chemische Charakterisierung findet in folgendem Abschnitt statt. Dabei wird gesondert auf den bevorzugten Rohstoff Stroh eingegangen.

3.1.1 Funktion und Verteilung der chemischen Bestandteile

Die Hauptbestandteile in pflanzlicher Biomasse sind zu 80-90% organische Verbindungen und Wasser. Die organischen Verbindungen in der Pflanze lassen sich zu 35-50% in Zellulose, 15-30% in Lignin und 15-25% in Hemizellulose unterteilen, welche die Speicherung von Nährstoffen und Gasen sowie die physische Stabilität der Pflanzen gewährleisten¹⁶.

Neben den Hauptbestandteilen ist in der Pflanze eine Vielzahl anorganischer Nebenbestandteile enthalten.

Kalium dient als Regulator für konzentrationsabhängige Transportprozesse in der Pflanze durch osmotische Drücke und turgorabhängige Pflanzenbewegungen (z.B. Blütenöffnungen). Außerdem wird der Aufbau von makromolekularen Struktur- und Speicherkohlenhydraten durch den Einbau von Kalium modifiziert. Kalium ist in relevanten Mengen in den Stängeln und Blättern von Gräsern zu finden.

Chlor wird im Fotosyntheseprozess vor allem in Gräsern verwendet. Durch Düngung kann sich der Gehalt signifikant erhöhen.

Kalzium dient in der Pflanze als Stabilisator von Zellwänden und –membranen und macht so einen wesentlichen anorganischen Bestandteil in Biomassen aus.

Magnesium ist in Chlorophyll und Adenosin-Triphosphat (ATP) eingebaut. Beide Verbindungen werden in der Pflanze zur Energiewandlung durch Fotosynthese und Zellatmung benötigt. Dennoch ist der Gehalt an Magnesium in den Pflanzen überschaubar und hauptsächlich in Blättern und Nadeln konzentriert.

Silizium gewährleistet die Stabilität und wird in vielen Gräsern in hohen Mengen eingebaut.

Stickstoff, Schwefel und Phosphor formen wichtige Proteine, die u.a. den Stoffwechsel und die Zellwandstabilität beeinflussen. Stickstoff und Phosphor sind vor allem in „grüner“ Biomasse angereichert.

Anorganische Verbindungen werden meist als gelöste Verbindungen aus der Umwelt aufgenommen. In dem Organismus bleiben sie in Lösung und sorgen so für konzentrationsbasierte Transportprozesse. Weiterhin stabilisieren sie die Pflanzen durch den Aufbau von kristallinen oder amorphen Strukturen

¹⁷.

Eine Klassifikation der chemischen Zusammensetzung der Pflanze ist anhand der anorganischen Bestandteile möglich (Abb. 3). In einem ternären System sind siliziumoxiddominierte Endglieder (S-Typ), kalziumoxiddominierte Endglieder (C-Typ) und kaliumoxiddominierte Endglieder (K-Typ) definiert. Dabei werden innerhalb der Typen chemische Elemente mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst. Zum S-Typ werden so Aluminium-, Eisen-, Natrium- und Titanoxid zugerechnet. Zum C-Typ zählen zusätzlich Magnesium- und Manganoxid und zum K-Typ Phosphor, Schwefel und Chloroxid.

Die Strohbiomassen (HAB, HAG, HAS und HAR in Abb. 3) liegen in einem Bereich zwischen S-Typ und K-Typ, der durch hohe Si- und K-Gehalte gekennzeichnet ist. Dabei kommt es auch zu Schwankungen der S- und K-Typ-Komponenten in den Strohbiomassen. Typische Vertreter des K-Typs sind z.B. Algen (A in Abb. 3) mit einem hohen Anteil an Kalium. Holz (WWB in Abb. 3) besitzt einen höheren Ca-Anteil und wird dafür dem C-Typ zugeordnet. Kohlen (P, L, S, und B in Abb. 3) besitzen höheren Anteil an SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 und können dem S-Typ zugeordnet werden.

WWB – Holzbiomasse

HAB – krautartige Biomasse

HAG – Gras

HAS – Stroh

HAR – Landwirtschaftlicher Abfall

AB – Tierische Biomasse

MB – Mischung von Biomassen

CB – Kontaminierte Biomasse

AVB – Mischung aller Biomasse

P – Torf

L – Braunkohle

S – mittlere Schwarzkohle

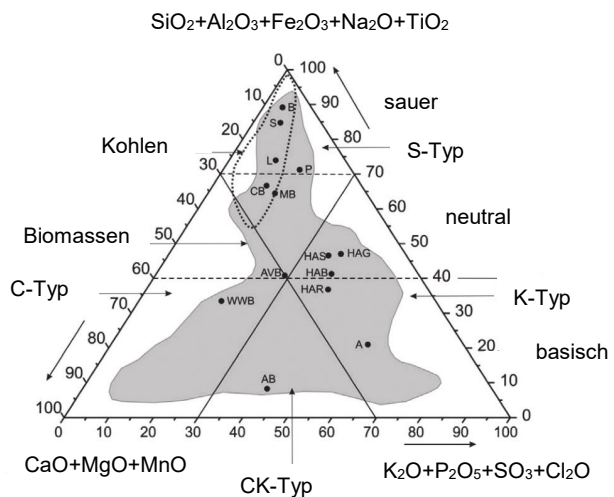


Abbildung 3: Einteilung von Biomasse nach ihrer anorganischen Zusammensetzung nach Vassilev 2014¹⁸

Ein Großteil der anorganischen Verbindungen hat im Vergleich zu den organischen Verbindungen niedrige Dampfdrücke und verbleibt als fester Ascherückstand bei den meisten thermischen Konversionsverfahren. Bei hohen Temperaturen kommt es zum Aufschmelzen der Asche. Die Verteilung der anorganischen Elemente in der Asche beeinflusst das Aufschmelzverhalten, wobei jeder definierte Biomassentyp (S, K, C) eigene Schmelzcharakteristika aufweist. Dies ist bei der Prozessführung der thermischen Umwandlungsprozesse zu beachten^{18, 19}.

3.1.2 Chemie in Strohbiomassen

Als Stroh werden die getrockneten Halme und Blätter von Getreide, Ölpflanzen, Faserpflanzen und Hülsenfrüchten bezeichnet. In Europa macht der Ernterückstand von Getreidepflanzen den Hauptanteil von Stroh aus. Das Getreide zählt, wie nahezu jegliche Landpflanze, zur Gruppe der lignozellulösen Biomasse. Diese Gruppe macht ca. 90% der verfügbaren Biomasse an Land aus, die durch einen hohen Ligninanteil von 20-40% charakterisiert. Daraus resultiert eine verhältnismäßig geringe Feuchte und somit einen höheren Kohlenstoffanteil. Dies erhöht den Brennwert und reduziert die Menge zusätzlich zugeführter Energie bei den thermochemischen Umwandlungsprozessen der Biotreibstoffherstellung.

Das Stroh bietet sich als biogene Energieressource an, da ein Großteil ungenutzt auf den Agrarflächen verbleibt. Obwohl ein Großteil des Strohs zur Erhaltung des Bodengleichgewichts auf den Feldern verbleiben muss, ist dennoch mit 27-43% ungenutztem Stroh in Deutschland zu rechnen, welches zur Energiewandlung genutzt werden kann. Ein Grund dafür sind auf Kornertrag optimierte Pflanzenspezies, die in Folge auch mehr Biomasse und letztendlich Stroh aufbauen¹⁷.

Durch die Trocknung von Stroh reichern sich die anorganischen Elemente im Stroh an³. Die Zusammensetzung der anorganischen Verbindungen von Stroh wurde in Kap. 3.1.1 auf hohe K- und Si-Gehalte festgelegt. Innerhalb der verschiedenen Strohsorten kommt es dennoch zu starken Variationen dieser beiden Hauptbestandteile im Stroh (Abb. 4). Dabei kommt es selbst innerhalb derselben Spezies zu signifikanten Abweichungen. So sind beispielsweise niedrige Si-Gehalte von unter 20% in der Weizenprobe 1 (W1) enthalten. Dem entgegen stehen hohe Si-Gehalte von bis zu 80% in W4.

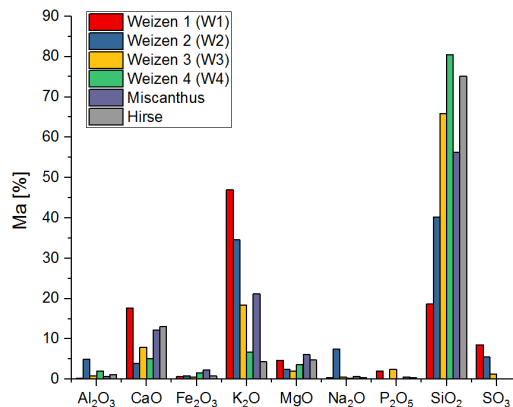


Abbildung 4: Exemplarische Darstellung von der Verteilung anorganischer Verbindungen in Strohproben^{20, 21}

Die Ergebnisse in Abb. 4 zeigen deutlich, dass neben der Pflanzenspezies auch eine Vielzahl anderer äußerer Faktoren signifikanten Einfluss auf die Verteilung der anorganischen Verbindungen in Stroh haben. In Abb. 5 sind einige zusätzliche Einflussfaktoren zusammengefasst, die sowohl während der Wachstumsphase der Pflanze als auch während des Ernte- und Lagerungsvorgangs die chemische Zusammensetzung verändern können.

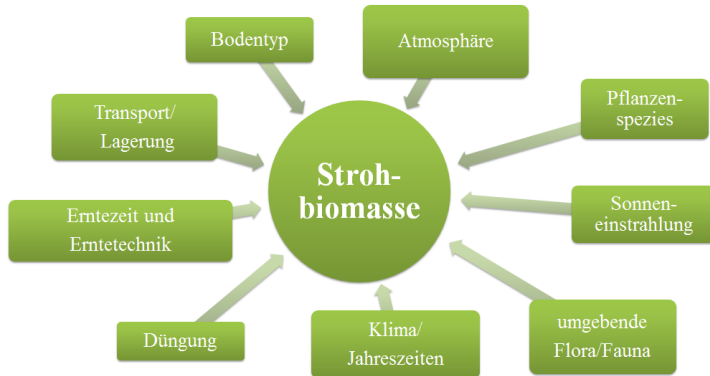


Abbildung 5: Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung anorganischer Verbindungen in Strohbiomasse

In Abb. 6 wurden die Schmelzpunkte der Biomassen aus Abb. 4 mit dem thermodynamischen Kalkulationsprogramm FactSage berechnet. Dabei wurde sich auf den Einfluss der drei Hauptkomponenten in den Biomassen CaO , K_2O und SiO_2 im thermodynamischen Gleichgewicht beschränkt.

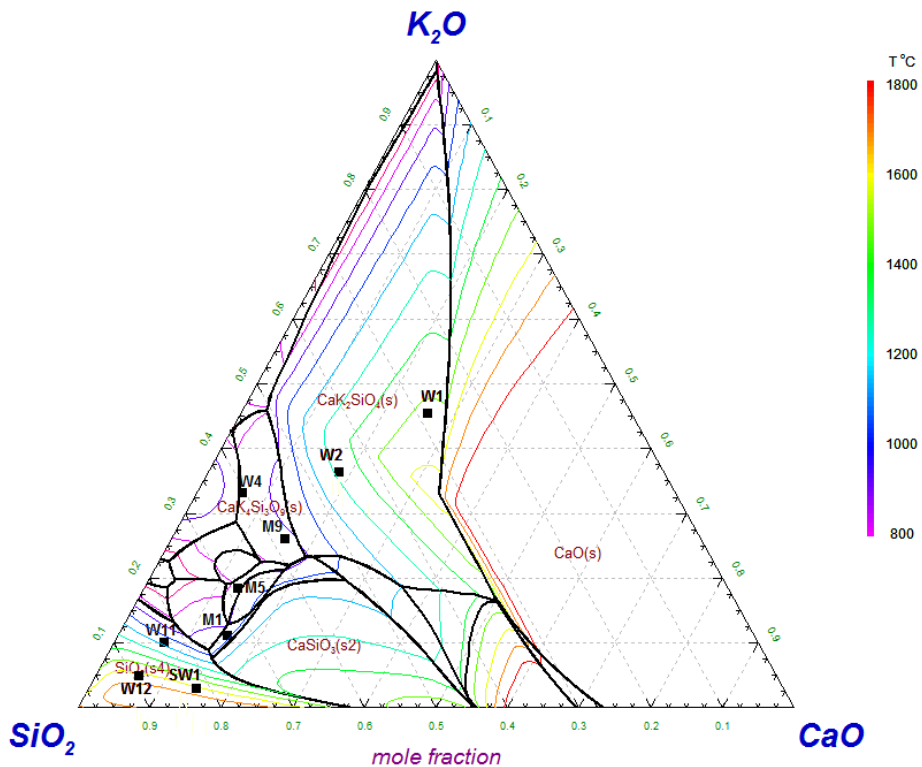


Abbildung 6: Schmelzpunkte der Strohproben aus Abb. 4

Aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses der Hauptkomponenten können so z.B. für Si-reiche Strohsorten (Hirse oder W4) hohe Schmelzpunkte zum Erreichen der Vollschnelze von 1600-1800°C korreliert werden. Sorten mit moderatem Si-Gehalt, wie in W3 und W2, sowie Miscanthus haben niedrige Schmelzpunkte von 1000-1200 °C. Proben mit sehr geringem Si-Anteil, wie W1 weisen stattdessen relevante Ca-Gehalte auf, die den Schmelzpunkt wiederum erhöhen. W1 schmilzt folglich bei ca. 1400 °C auf.

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung wirken sich entscheidend auf das Schmelzverhalten aus. Dabei können verschiedene Umweltfaktoren zu großen Unterschieden der anorganischen Zusammensetzung selbst innerhalb derselben Spezies führen. Die variierenden Schmelzeigenschaften der Aschebestandteile müssen bei der thermochemischen Umwandlung von Stroh zu einem Biotreibstoff Berücksichtigung finden.

3.2 Pyrolyse von Biomasse

Die Pyrolyse ist ein mögliches Verfahren die Energieausbeute von biogenen Ressourcen zu erhöhen und ist Teil des in dieser Arbeit thematisierten bioliq®-Prozess Anwendung. Der biogene Rohstoff wird getrocknet, gemahlen und thermisch zersetzt. Es wird ein Bio- oder Pyrolyseöl, ein Pyrolysekoks und ein Pyrolysegas gewonnen (Abb. 7). Als biogene Rohstoffe können z.B. Zuckerrohr, Eukalyptus, Getreidestroh, Holz aus der Forstwirtschaft oder der Pflege urbaner Parkanlagen und Straßen Anwendung finden²².

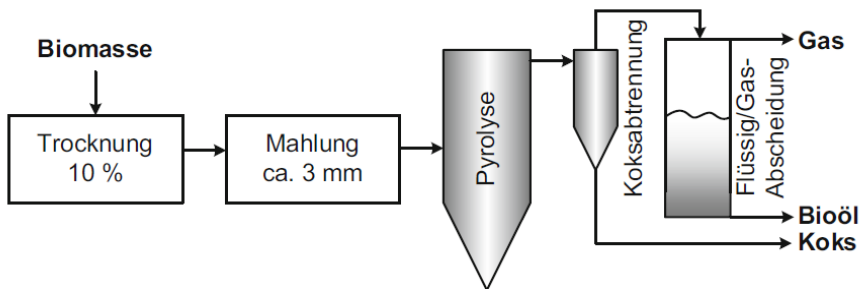


Abbildung 7: Schematischer Ablauf und Reaktionsprodukte im Schnellpyrolyseverfahren¹⁷

In den meisten Pyrolyseprozessen ist das Pyrolyseöl das Zielprodukt. Durch die Zugabe von Sauerstoff würde das Öl teiloxydieren und einen geringen Energiegehalt haben. Aus diesem Grund wird eine Luftüberschusszahl von $\lambda=0$ angestrebt und somit kein zusätzlicher Sauerstoff zugeführt¹⁶. Durch die höhere Energiedichte und den flüssigen Aggregatzustand ist das Pyrolyseöl besser für den Transport zu zentralen Anlagen und zur längerfristigen Lagerung in Tanks geeignet als die festen, biogenen Primärrohstoffe²³.

Das Pyrolyseöl wird in Kondensationsanlagen abgeschieden. Es besteht zu 99,7% aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die in unterschiedlichen langkettigen und polyaromatischen Kohlenstoffverbindungen (z.B. Teeren) gebunden sind. Die Aufspaltung der komplexen organischen Moleküle aus dem biogenen Rohstoff durch die Pyrolyse erhöht den Energiegehalt im Bioöl signifikant²⁴.

Bei der Kondensation des Pyrolyseöls bilden sich zwei Phasen heraus. Eine kontinuierliche Phase, die durch hohe Teergehalte charakterisiert ist und im wesentlichen aus den gespaltenen und wassergelösten Zellulose- und Hemizellulosemolekülen des biogenen Rohstoffes hervorgeht^{24, 25}. Der hohe C-Anteil macht diese Phase für die weitere Energiegewinnung attraktiv.

Zum anderen entsteht eine wasserreiche, diskontinuierliche Phase aus den unvollständig gespaltenen Lignin-Molekülen. Der hohe Wassergehalt der Phase senkt den Heizwert herab und macht das Bioöl ab Wassergehalten $>40\%$ für weitere Prozesse ineffizient. Die diskontinuierliche Phase ist somit als

Bestandteil des Bioöls eher unerwünscht. Folglich wird versucht, den Wassergehalt des biogenen Rohstoffes gering zu halten.

Das gasförmige Produkt der Pyrolyse ist das Pyrolysegas, welches sich aus den entstehenden Gasen, vornehmlich CO₂, CO, H₂, CH₄ zusammensetzt. Trotz des Ausschlusses von externem Sauerstoff finden vor allem im Pyrolysegas exotherme Oxidationsreaktionen durch im Rohstoff enthaltenen Sauerstoff statt. Die dadurch gewonnene thermische Energie wird für die fortlaufende Aufspaltung der langkettigen Kohlenstoffe im kondensierten Pyrolyseöl genutzt. Weiterhin kann die Energie dem Prozess erneut zugeführt und so der Energieaufwand zum Erreichen der Betriebstemperaturen im Pyrolyseprozess minimiert werden²⁶.

Als festes Produkt bildet sich ein Pyrolysekoks. Er setzt sich einerseits aus kohlenstoffreichen Rückständen zusammen, die zu großen Teilen aus dem nicht vollständig umgesetzten Lignin gebildet werden. Andererseits sind hier die anorganischen Aschebestandteile Na, K, Mg, Ca, Si, Al, Fe enthalten.

Durch Einstellung von Temperatur und Verweilzeiten lassen sich die Ausbeuten der drei Pyrolyseprodukte variieren. Bei niedrigeren Temperaturen und langen Verweilzeiten erhöht sich die Ausbeute an Pyrolysekoks (Tab. 2). Weiterhin wird wasserreiches Bioöl gewonnen. Den energiesparenden Rahmenbedingungen stehen so Qualitätsverluste im Bioöl entgegen.

Schnelle Heizraten (bis zu 1000 K/min), kurze Verweildauer (0,5 - 3 s) und etwas höhere Temperaturen von 500-550 °C werden im Schnellpyrolyseverfahren realisiert. Die Bedingungen begünstigen den Übergang von Volatilen in die Gasphase und erhöhen die Ausbeute an wasserärmerem Pyrolyseöl. Der C-Anteil im Koks erhöht sich, während die quantitative Koksausbeute sinkt.

Bei noch höheren Temperaturen wird ein Großteil der Kohlenstoffverbindungen zu Gasen aufgespalten, was in einer Ausbeute von bis zu 80% Gas resultiert. Anorganische Komponenten und langkettige Kohlenwasserstoffe verbleiben im Pyrolysekoks. Die Ausbeute von Pyrolyseöl ist gering^{24, 27}.

Tabelle 2: Pyrolysebedingungen und deren Auswirkungen^{16, 27, 28}

Pyrolysebedingung	Temperatur [°C]	Verweilzeit [°C]	Ausbeuten [%]		
			Pyrolyseöl	Pyrolysekoks	Pyrolysegas
Langsam	400	Lang (30 s)	30 (70% Wasser)	35	35
Mittel	500	10-20 s	50 (50% Wasser)	25	25
Schnell	500	< 2 s	75 (25% Wasser)	12	13
Vergasung	800	Lang (30 s)	5	10	85

Das Pyrolyseöl als gewünschtes Endprodukt der Pyrolyse hat im Vergleich zu konventionellen Flüssigbrennstoffen einige Nachteile. Es ist durch den hohen Sauerstoffanteil (44-60 Ma-%) und den

hohen Wassergehalt (20-30 Ma-%) im Vergleich zu anderen Brennstoffen gekennzeichnet (Tab. 3). Daraus folgen eine geringere Energiedichte und ein niedrigerer Heizwert (LHV) von 13-18 MJ/kg im Vergleich zu konventionellen Ölen mit 40 MJ/kg. Das im Bioöl niedrige Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff (C/O) hat die Unmischbarkeit mit anderen organischen Brennstoffen zur Folge, und dies erschwert die Erhöhung des Heizwertes durch Mischung mit anderen Brennstoffen²⁹. Weiterhin können sich im Pyrolyseöl feste Partikel ablagern, die zu hohen Verunreinigungen durch Alkalien (Na, K) und Erdalkalien (Ca) führen und so auch die Korrosion während der thermischen Nutzung des Öls erhöhen^{22, 30}. Resultierend aus dem niedrigen C/O Verhältnis entstehen instabile organische Verbindungen, die einen reaktionsbedingten „Alterungsprozess“ des Bioöls bewirken. Daraus bildet sich ein wachsender Anteil stabiler fester Bestandteile, die eine Erhöhung der Viskosität bei längerer Lagerung bewirken. Aus diesem Grund müssen z.B. die Zuleitungen des Öls beheizt werden, um es durch Leitungen zu pumpen.

Tabelle 3: Vergleich der chemischen Zusammensetzung und physikalischer Eigenschaften von Pyrolyseölen und einiger herkömmlicher Mineralöle³¹

	Pyrolyseöl	Leichtes Heizöl	Schweres Heizöl
Wasser [Ma-%]	20-30	0,025	0,1
Kohlenstoff [Ma-%]	32-48	86	85,6
Wasserstoff [Ma-%]	7-8,5	13,6	10,3
Stickstoff [Ma-%]	< 0,4	0,2	0,6
Sauerstoff [Ma-%]	44-60	0	0,5
Feststoffe [Ma-%]	< 0,5	0	0,2-1
Feststoffe:			
Schwefel [Ma-%]	< 0,05	< 0,18	2,5
Natrium [Ma-%]	38	< 0,01	20
Kalzium [Ma-%]	100	0	1
Kalium [Ma-%]	220	< 0,02	1
Chlor [Ma-%]	80	0	3
Eigenschaften:			
Flammpunkt [°C]	40-110	60	100
Viskosität bei 40°C [cST]	15-35	3-7,5	300-351
LHV [MJ/kg]	13-18	40,3	40,7
pH	2-3	7	-
Chemische Stabilität	Instabil	Stabil	Stabil

Zusammenfassend bedingen vor allem der hohe Wasser- und Sauerstoffgehalt eine beschränkte Nutzung des Bioöls direkt als Brennstoff. Aus diesem Grund wird es als Sekundärrohstoff benutzt. Für die finale Nutzung muss ein „Upgrading“ durchgeführt werden. Vergasung, Hydrodesulfurierung, katalytisches Spalten bzw. Cracken oder Veresterung sind dabei gängige Verfahren. Hier können die verbleibenden langkettigen Bestandteile des Bioöls gespalten und die diskontinuierliche Phase abgeschieden werden¹⁶. Das verbesserte Bioöl enthält mehr Kohlenstoff und weniger Wasser und kann zur direkten Strom- und Wärmeerzeugung durch Verbrennung, sowie als Grundlage für chemische Syntheseprodukte, z.B. in der Lebensmittelindustrie, genutzt werden^{17, 24}.

3.3 Vergasung von Biomasse

Die Optimierung des Vergasungsprozesses von Biomasse ist Gegenstand dieser Arbeit. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt auf Grundlagen der Vergasung und mögliche Vergasungsverfahren eingegangen.

3.3.1 Grundlagen der Vergasungstechnologie

Eine Möglichkeit, das Bioöl aus der Pyrolyse aufzuwerten, ist die Vergasung. Dabei handelt es sich um die thermochemische Zersetzung von festen oder flüssigen Brennstoffen bei Temperaturen bis 1600 °C. Die Oxidationsmittel (Luft, Wasserdampf, Sauerstoff) werden extern zugeführt, um teiloxidierende Reaktionsbedingungen während der Vergasung zu gewährleisten. Feste Brennstoffe müssen zur effektiven Betreibung des Prozesses oft vor der Vergasung zu Vergasungsstoffen bzw. intermediären Brennstoffen mit gewünschtem Aggregatstand und Brennwert umgewandelt werden (Abb. 8). Aus den Vergasungsstoffen wird dann im Vergasungsprozess das Roh- oder Produktgas gewonnen. Nach der Reinigung des Rohgases entsteht ein Reingas. Dieses kann durch Konditionierung in ein Synthesegas umgewandelt werden. Das Synthesegas dient primär zur Herstellung von Kraftstoffen, kann aber durch Verbrennung auch für die Strom- und Wärmeerzeugung genutzt werden^{24, 26}.

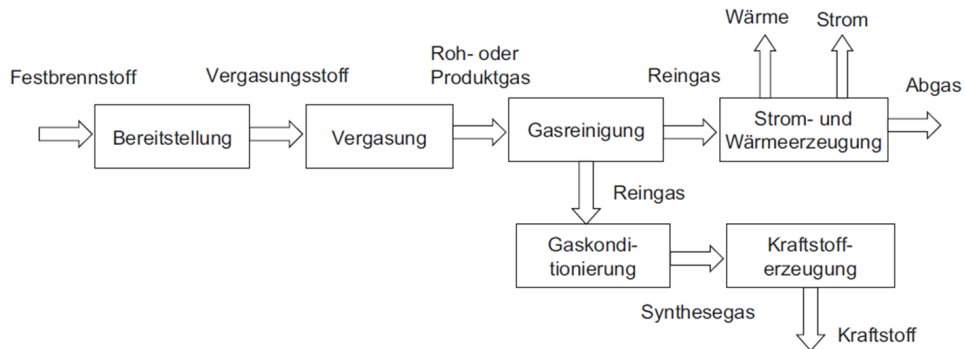
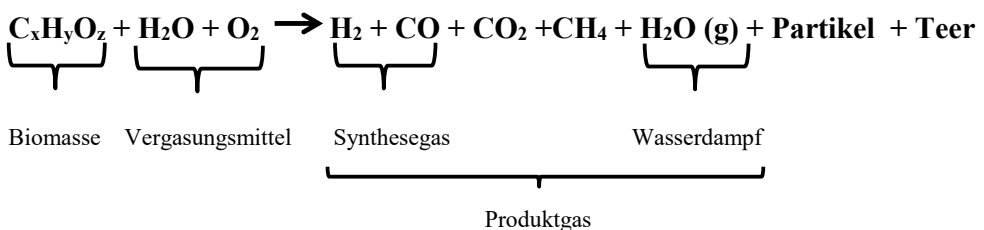


Abbildung 8: Allgemeines Schema eines Vergasungsprozesses¹⁷

Die während der Vergasung ablaufenden chemischen Reaktionen lassen sich allgemein durch Gleichung 1 zusammenfassen:

Gleichung 1²³:



Durch die Reaktion der Biomasse mit dem Vergasungsmittel bildet sich das Produktgas, welches sich aus dem Synthesegas (bestehend aus CO und H₂), CO₂, CH₄ und gasförmigen H₂O zusammensetzt. Weiterhin bilden sich Partikel aus anorganischen und nicht vollständig umgesetzten organischen Bestandteilen der Biomasse. Außerdem kondensieren Teere aus organischen Verbindungen, die nicht vollständig in die Komponenten des Produktgases aufgespalten wurde.

Die Ausbeute und Zusammensetzung der festen, kondensierten und gasförmigen Vergasungsprodukte kann über verschiedene Parameter eingestellt werden. Dabei wird versucht, die Parameter auf die größtmögliche Ausbeute an Synthesegas zu optimieren.

Eine Möglichkeit ist die Wahl des Vergasungsmittels, welches die Vielzahl parallel ablaufender endothermer und exothermer Reaktionen bestimmt. So ist für die Bildung des CO im Synthesegas die Teiloxidation des Kohlenstoffes und somit die Einstellung des Sauerstoffgehaltes nötig. Dies geschieht über die Luftüberschusszahl λ . Ein $\lambda=0$ beschreibt einen Prozess ohne externen Sauerstoff, z.B. Pyrolyse, während $\lambda=1$ den externen Sauerstoff zur vollständigen Oxidation vorsieht, z.B. bei der Verbrennung. Um die Verbrennungsreaktionen in der Praxis zu beschleunigen, wird dort ein

Überschuss an Sauerstoff zugegeben ($\lambda=1,5 - 2,5$). Bei der Vergasung wird $0<\lambda<1$ über die beigefügten Vergasungsmittel eingestellt. Der präzise λ -Wert ist prozessabhängig.

Die Beeinflussung der Zusammensetzung des Produktgases durch das Vergasungsmittel ist in Tab. 4 dargestellt.

Tabelle 4: Vergasungsmittel und deren Auswirkung auf das Produktgas¹⁷

Ausgangsmaterial	Vergasungsmittel	Produktgas
Kohlenstoff	Sauerstoff (O_2)	CO
Kohlenstoff	Wasserdampf (H_2O)	CO + H_2
Kohlenstoff	Luft (ca. 21% O_2 , ca. 79% N_2)	CO + N_2

Die Nutzung von reinem Sauerstoff führt zu einem qualitativ sehr hochwertigen Synthesegas. Jedoch ist die Herstellung von reinem Sauerstoff teuer und aufwendig. Als billigere und leicht zu handhabende Alternative kommt deshalb Luft in Frage. Jedoch ist das Produktgas durch den enthaltenen Stickstoff stark verdünnt und der Heizwert ist reduziert. Bei der Nutzung von Wasserdampf muss Energie von außen zugeführt werden, um den Ablauf der endothermen Reaktionen zu gewährleisten. Der zusätzlich gewonnene Wasserstoff im Produktgas kann für die weiteren Syntheseschritte verwendet werden.

Eine weitere Einstellung der Zusammensetzung des Produktgases wird über die Vergasungstemperatur erreicht. Bei hohen Temperaturen wird das thermodynamische Gleichgewicht schnell erreicht und das Synthesegas enthält hohe H_2 und CO-Anteile. Die Bildung von Teeren wird durch die vollständige Spaltung der organischen Verbindungen vermieden. Brennstoffpartikel, die nicht in die Gasphase übergehen, werden zu Schlacke aufgeschmolzen und enthalten die stabilen Aschekomponenten. Zur Erreichung der hohen Temperaturen ist jedoch ein großer Energieeinsatz erforderlich. Um den Heizwert des Vergasungsstoffs zu erhöhen, kann dem flüssigen Brennstoff ein Anteil von Koks (ca. 20%) aus dem vorangegangenen Bereitstellungsprozess zugegeben werden³².

Bei niedrigen Temperaturen laufen die Vergasungsreaktionen unvollständig ab. Das Synthesegas ist dann z.B. durch Methan verunreinigt. Weiterhin bilden sich Teere. Die Verunreinigungen können durch den Einsatz von Katalysatoren verringert werden, die die Bildung der Synthesegaskomponenten (H_2 und CO) begünstigen. Dabei können sowohl organische Zusätze, wie Methanol³³, oder die Zugabe von Metalloxiden (Al_2O_3 , Na_2O , NiO , $CaO...$) eingesetzt werden^{32, 33}. Die Effektivität der Vergasungsprozesse bei niedrigen Temperaturen hängt stark von der Wahl des jeweiligen Katalysators ab^{34, 35}.

Der Einfluss der Temperaturen auf die Produktgaszusammensetzung wird in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Einfluss der Vergasungstemperatur auf das Produktgas

Vergasungstemperatur	Produktgas	Vorteile	Nachteile
<1000°C	- Teer - $H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + C_2+$	- niedrigerer Energieaufwand	-Katalysator nötig
>1250°C	- $H_2 + CO + CO_2 + H_2O$	- reines Synthesegas mit wenig Verunreinigung	- hoher Energieaufwand - hoher technischer Aufwand

Neben den aufgeführten Rahmenbedingungen sind Art und Form des Biomassebrennstoffes, Druckverhältnisse im Vergaser und die Bauart des Vergasungsreaktors für die Produktgaszusammensetzung entscheidend. Auch bei optimierten Bedingungen sind im Synthesegas stets Verunreinigungen enthalten. Die Wahl der Parameter kann jedoch die Menge entscheidend beeinflussen. Eine Reinigung des Produktgases nach der Vergasung ist dennoch unausweichlich.

So können vor allem bei niedrigen Temperaturen nicht vollständig umgesetzte oder aufgeschmolzene Grob- und Feinpartikel aus dem Brennstoffstaub, der Asche oder dem Bettmaterial in das Gas gelangen und die Gasleitungen verstopfen. Ähnliche Beeinträchtigungen rufen nicht vollständig abreagierte langkettige Kohlenwasserstoffen (z.B. Teere) hervor. Zyklone, Gewebefilter und Elektroabscheider können diese Verunreinigungen aus dem Produktgas entfernen.

Weiterhin gelangen flüchtige anorganische Brennstoffbestandteile, wie Alkalimetalle und Stickstoff-, Schwefel-, und Halogenverbindungen in das Produktgas. Sie wirken sich auf die Reinheit des Produktgases aus, verursachen Korrosion an der Anlage und belasten durch Emissionen die Umwelt. Ad- und Absorptionsabscheider, sowie Wäscher, führen diese Verunreinigungen aus dem Produktgas ab.

Das gereinigte Synthesegas bestehend aus H_2 und CO kann nun konditioniert und für industrielle Synthesen genutzt werden. So können Basisprodukte für Biokraftstoffe, z.B. Methanol, durch Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden. Zusätzlicher Wasserstoff aus dem Synthesegas kann als gasförmiger Brennstoff oder in Brennstoffzellen verwendet werden³⁴.

Neben der Nutzung des Gases als Synthesegrundlage kann die einfache Verbrennung thermische Energie liefern, die ggf. zum Betrieb einer Turbine oder eines Gasmotors zur Stromerzeugung genutzt werden kann. Dabei kann je nach Anlage sowohl eine externe Verbrennung in einem separatem Brenner als auch eine interne Verbrennung mit integriertem Brenner und somit geringeren Energieverlusten zum Einsatz kommen.

Vergasungsverfahren können Biomasse mit verhältnismäßig geringem Energiewert in hochwertige Endprodukte mit hohem Energiegehalt umwandeln. Die Prozesskette ist jedoch sehr komplex und muss durch die Wahl des Vergasungsverfahrens und das Optimieren von Prozessparametern während der Vergasung auf die Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des Biomassebrennstoffes angepasst werden.

3.3.2 Vergasungsverfahren

Die drei wesentlichen Vergasungsverfahren werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Es wird zwischen einstufigen Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaserarten unterschieden. Die Unterteilung beruht auf dem fluiddynamischen Verhalten des Brennstoffes beim Durchströmen des Vergaserreaktors (Abb. 9).

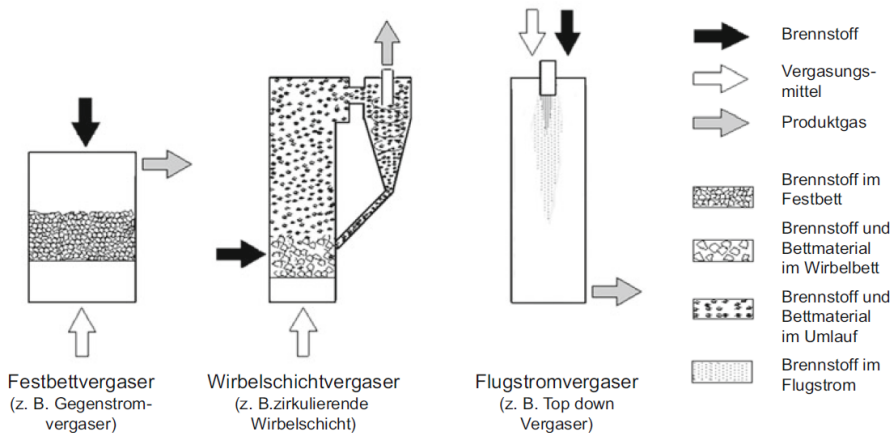


Abbildung 9: Übersicht zu Vergasertypen ¹⁷

In einem Festbettvergaser wird der feste Brennstoff als gasdurchlässige Schüttschicht von oben in den Reaktor eingefüllt und sinkt durch die Schwerkraft nach unten. Das Vergasungsmittel wird im Gegenstromvergaser (Abb. 9) von unten eingeführt, kann aber in anderen Festbettvergaserarten (Gleichstrom- und Doppelfeuervergaser) auch von der Seite eingefüllt werden. Vergasungsmittel und Brennstoff reagieren. Das Gas wird im oberen Vergaserteil und der Verbrennungsrückstand im unteren Teil abgeführt. Durch die hohe Schüttdichte des Brennstoffes sind die Strömungsgeschwindigkeiten des Vergasungsmittels gering und die aktive Durchmischung mit dem Brennstoff ist niedrig. Es ergeben sich verschiedene verhältnismäßig stabile Reaktionszonen im Vergaser. Der Vergasertyp eignet sich für Brennstoffe mit hohen Partikelgrößen. Die Reaktionszeiten sind im Vergleich zu anderen Vergasertypen lang und verringern die Durchsatzmenge von vollständig reagiertem Brennstoff.

Im Wirbelschichtvergaser werden im Gegensatz zum Festbettvergaser Brennstoff und Vergasungsmittel in einer Wirbelschicht durchmischt. Zerkleinerte Brennstoffpartikel mit hoher effektiver Oberfläche durchströmen mit höheren Geschwindigkeiten den Vergaser. Dies resultiert in kurzen Aufenthaltszeiten mit hohem Stoffumsatz und erhöhter Durchsatzmenge des Brennstoffes im Vergleich zum Festbettvergaser. Für eine allotherme Wärmeübertragung und optimale Durchmischung

wird ein Bettmaterial (z.B. Quarzsand) eingesetzt. Durch die Vermischung entstehen keine Reaktionszonen im Vergaser. Folglich laufen alle Teilreaktionen parallel ab und der Brennstoff kann in relativ kurzen Zeiten effektiv umgesetzt werden. Die Betriebstemperaturen können energieeffizient auf 700 - 900 °C eingeregelt werden. Auf Grund der ständigen Durchmischung und der geringen Partikelgröße des Brennstoffes und des Bettmaterials landet ein gewisser Anteil an Partikeln im Produktgas. Die Betriebstemperaturen lassen weiterhin die Bildung von Teeren zu. Beide Verunreinigungen müssen in der nachfolgenden Gasreinigung abgeschieden werden.

Wirbelschichtreaktoren werden nach Ihrer Bauart unterschieden. Stationäre Wirbelschichtreaktoren sind durch verhältnismäßig geringe Gasgeschwindigkeiten gekennzeichnet, was eine Abscheidung von festen Reststoffen durch Gravitation ermöglicht. Im zirkulierenden Wirbelschichtreaktor (Abb. 9) werden hohe Gasgeschwindigkeiten mit hohem Durchsatz verwendet. Feststoffe werden mit dem Gas ausgetragen und im nachgeschalteten Zyklon abgeschieden. Die gute Durchmischung und Umsetzung des Brennstoffes im Wirbelschichtreaktor, steht einer aufwendigeren Aufbereitung des Brennstoffes im Vergleich zum Festbettreaktor gegenüber. Weiterhin ist das Produktgas durch Partikel verunreinigt.

Der Flugstromvergaser benötigt noch kleinere Partikelgrößen als der Wirbelschichtvergaser. Die Partikel können als Suspension mit einer Flüssigkeit (z.B. einen Pyrolyseslurry) in den Vergaser eingebracht werden. Weiterhin ist ein minimaler Brennwert des Brennstoffes nötig, um den Flugstromvergaser unter dem hohen Energieverbrauch wirtschaftlich zu betreiben. Eine Möglichkeit sind mehrstufige Verfahren, wo ein intermediärer Brennstoff mit benötigter Partikelgröße und Mindestbrennwert in einem vorgeschalteten Aufbereitungsverfahren hergestellt wird. Dieser kann dann für die Flugstromvergasung genutzt werden. Die Aufbereitung kann durch Pyrolyse-, Trocknungs-, Vorwärme-, und Vorbrennprozesse bewerkstelligt werden.

Im Flugstromvergaser herrschen noch einmal höhere Strömungsgeschwindigkeiten und Durchsatzmengen als in der Wirbelschichtvergasung vor. Der Brennstoff wird pneumatisch über den Brenner gleichmäßig in den Vergaser eingebracht. Dies ermöglicht eine vollständige Vergasung in sehr kurzen Reaktionszeiten. In der Regel sind dafür Temperaturen >1200 °C nötig. Die Aschebestandteile des Brennstoffes werden aufgeschmolzen und bilden eine Schlacke. Diese läuft die Vergaserwände hinab und greift einerseits das Wandmaterial an, andererseits schützt es vor Korrosion durch die Gasatmosphäre.

Die hohen Temperaturen führen zur fast vollständigen Umwandlung von Methan und Teeren und einer hohen Ausbeute von qualitativ hochwertigem Synthesegas. Je nach Position des Brennstoff- und Vergasungsmiteleintrags wird in „downdraft“, „updraft“ und „side-fed“ Flugstromvergasung unterschieden. Die hohe Umsatzrate und die hohen Temperaturen in der Flugstromvergasung ermöglichen die effektivste Aufspaltung des Brennstoffes von den vorgestellten Vergasungstechniken. Das Produktgas hat den höchsten Synthesegasanteil und kann vielseitig eingesetzt werden. Jedoch ist

der energetische und technische Aufwand ebenfalls höher. Die Notwendigkeit eines Aufbereitungsprozesses macht den Prozess zusätzlich komplexer^{17, 24}.

Am Ende muss die Wahl der Vergasungsverfahren individuell auf den zu benutzenden Brennstoff angepasst werden.

3.4 Der bioliq®-Prozess

Der bioliq®-Prozess ist ein Biomass-to-Liquid Prozess, der durch thermochemische Konversion biogene Reststoffe in chemische Energieträger umwandelt (Abb. 10). Als Rohstoff wird Biomasse in Form von Stroh, Heu oder Holzabfällen verwendet (s. Kap. 3.1). Danach folgt in dezentralen Pyrolyseanlagen die thermische Umwandlung des rohen Strohs in einen intermediären Brennstoff (bioliq® I). Der gewonnene bioSyncrude® ist eine Suspension aus Pyrolyseöl und Pyrolysekoks. Er wird im nächsten Schritt zu einer zentralen Vergasungsanlage transportiert. Dort wird durch Flugstromvergasung aus dem bioSyncrude® ein Synthesegas gewonnen (bioliq® II). Das Synthesegas wird in einem Gasreinigungsprozess aufbereitet (bioliq® III). Als letzter Schritt folgt die chemische Synthese von Energieträgern z.B. Bio-Treibstoffen aus dem Synthesegas (bioliq® IV).

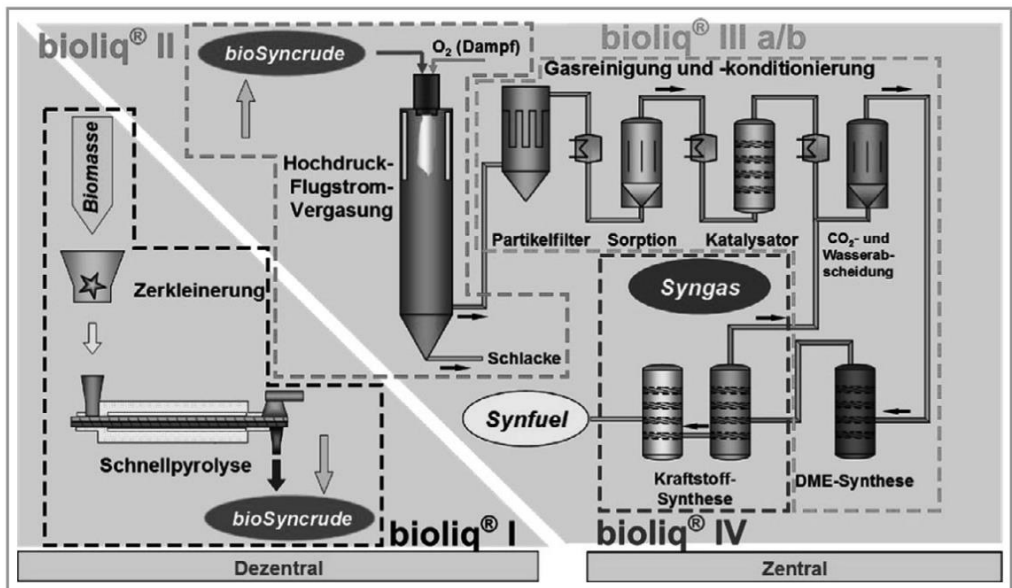


Abbildung 10: Prozessstufen im bioliq®-Prozess⁵

Diese Arbeit befasst sich maßgeblich mit dem Prozessschritt der Vergasung. Auf die biogenen Rohstoffe, die Aufbereitung durch Pyrolyse und den Vergasungsprozess wurde in den vorangegangenen

Kapiteln bereits allgemein eingegangen. In diesem Abschnitt folgt nun die konkrete Anwendung der einzelnen Verfahren im bioliq[®]-Prozess.

3.4.1 Aufbereitung

Die Biomasse aus der Agrar- und Forstwirtschaft wird gesammelt und in einer Schneidmühle auf <10 mm zerkleinert. Anschließend folgen die Trocknung an der Luft und die Lagerung in Silos. Durch eine Masseabscheidung wird die Biomasse von den schwereren Bodenbestandteilen abgetrennt.

3.4.2 Pyrolyse

Zur Verdichtung der chemischen Energie im Biomassebrennstoff wird die aufbereitete Biomasse in einem Schnellpyrolyseverfahren bei 500 °C in Stickstoffatmosphäre unter Normaldruck erhitzt. Charakteristisch für das Pyrolyseverfahren sind schnelle Heizraten und kurze Verweilzeiten. Als Wärmeüberträger dient bereits auf ca. 500 °C vorgewärmter Quarzsand. Der Prozess wird durch einen Doppelschneckenreaktor realisiert³⁶. Analog zu anderen Pyrolyseprozessen wird ein Pyrolyseöl, ein Pyrolysegas und Pyrolysekoks gewonnen.

Aus der bioliq[®]-Pyrolyse wird ca. 60% Pyrolyseöl, ca. 20% Pyrolysekoks und ca. 20% Pyrolysegas gewonnen. In aschereichen Biomassen (z.B. Stroh mit bis zu 10% Asche) kommt es zu einer Phasentrennung des Pyrolyseöls in die teereiche und die wässrige Phase (s. Kap. 3.2). Die teereiche Phase macht 34% der Rohbiomasse aus. Sie ist schwer und von organischen Verbindungen dominiert (Tab. 6). Sie enthält 10% Partikel und besitzt mit 15% einen relativ geringen Wassergehalt. Diese Zusammensetzung führt zu einem relativ hohen Heizwert von 23,8 MJ/kg. Die wässrige Phase wird aus 25% des Biomasserohstoffes gebildet. Sie enthält bis zu 80% Wasser und 20% organische Verbindungen. Der hohe Wassergehalt resultiert in einen wesentlich geringeren Heizwert von 5-7 MJ/kg. Beide Phasen des Pyrolyseöls unterscheiden sich in ihrer Dichte und sind schwer ineinander mischbar^{5, 37-39}.

Tabelle 6: Eigenschaften der Phasen im Pyrolyseöl

60% Pyrolyseöl				
34 % teereiche Phase			25 % wässrige Phase	
hoher Heizwert 23,8 MJ/kg			niedriger Heizwert 5,7 MJ/kg	
15% Wasser	75% Organische Verbindungen (Teere)	10% Partikel	80% Wasser	20% organische Verbindung

Neben dem Pyrolyseöl werden 20% Pyrolysegas gewonnen. Als nicht-kondensierbare Reaktionsprodukte enthält das Pyrolysegas hauptsächlich CO₂ und CO. Die im Gas gespeicherte Prozesswärme dient zur Trocknung des Biomassebrennstoffes und der Vorwärmung des Quarzsandes als Wärmeüberträger.

Als fester Pyrolyserückstand entsteht ca. 20% Pyrolysekoks. Der poröse Festanteil ist kohlenstoffreich und enthält die anorganischen Aschebestandteile. In die porösen Zwischenräume lagert sich etwas Pyrolyseöl als Kondensat ein.⁴⁰

Die Ausbeute der drei Pyrolyseprodukte wird maßgeblich durch die Zusammensetzung der Rohbiomasse bestimmt. So besitzen Strohproben einen höheren Ascheanteil als Holzbiomassen. Die Asche findet sich im Pyrolysekoks wieder und erhöht so die Gesamtausbeute an Pyrolysekoks (Abb. 11).

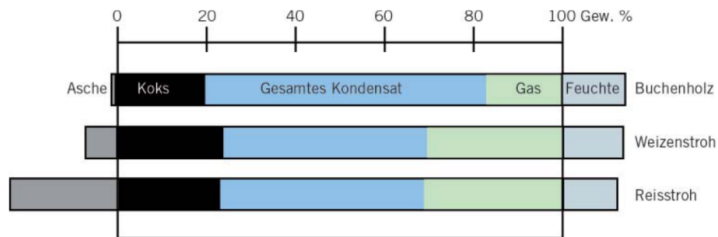


Abbildung 11: Produktausbeuten der bioliq®-Pyrolyse⁴¹

Die unterschiedlichen Ausbeuten der Pyrolyseprodukte resultieren in unterschiedlichen Energiegehalten. So entfällt bei der Strohpyrolyse ein höherer Energiegehalt auf die festen Koksrückstände als bei der Pyrolyse von Holz, die durch niedrigere Koks- und Aschegehalte charakterisiert sind und somit mehr Energie im Pyrolyseöl enthalten⁴².

Für die Nutzung der Pyrolyseprodukte im nachfolgenden Vergasungsprozess ist ein minimaler Heizwert von 13 MJ/kg nötig⁵. Die teerreiche Phase kann deshalb mit einem Heizwert von ca. 23 MJ/kg ohne größere Zusätze für die Vergasung verwendet werden. Um alle Pyrolyseprodukte effektiv zu nutzen, werden 10-20% Pyrolysekoks zugegeben. Dieser besitzt seinerseits einen Heizwert von 20 ± 4 MJ/kg und erhöht so die Effektivität des intermediären Brennstoffes.

Der wesentlich geringere Heizwert der wässrigen Phase liegt mit 5-7 MJ/kg unter den Voraussetzungen für die Vergasung. Um mindestens einen Heizwert von 11 MJ/kg zu erreichen, wird bis zu 40% Pyrolysekoks zugemischt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, teerreiche und wässrige Phase zu mischen. So wird der Mindestheizwert erreicht, und auch die wässrige Phase kann für die Vergasung benutzt werden^{40, 43}.

Aus der Mischung der Kondensatphasen des Pyrolyseöls mit dem Pyrolysekoks entsteht der BioSyncrude®. Diese Suspension ist jetzt transportfähig und kann zu der zentralen Vergasungsanlage transportiert werden.

3.4.3 Flugstromvergasung

Der BioSyncrude aus der Schnellpyrolyse ist transportfähig und besitzt den gewünschten Brennwert. Dies ermöglicht seine Benutzung als Brennstoff für die Flugstromvergasung als nächsten Schritt der Prozesskette (Abb. 12).

Die Zufuhr des BioSyncrudes zum Flugstromvergaser erfolgt bei einer Temperatur von 40-120 °C. So wird die zum Pumpen des Brennstoffes benötigte Viskosität von 1 Pa*s erreicht⁴⁴. Im Vergaser erfolgt dann die Zerstäubung mit Hilfe von Wasserdampf durch einen Mehrstoffbrenner. Über die Zugabe von Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel wird eine Luftüberschusszahl von $\lambda=0,3-0,4$ eingestellt^{27, 28}. Das Gemisch aus Brennstoff, Wasserdampf und Sauerstoff wird pneumatisch in die Vergaserflamme eingebracht, die im Zentrum Temperaturen bis 3000 °C erreicht. Durch die hohen Durchsatzzahlen von 1 t/h und damit kurzen Verweilzeiten von ca. 6 s werden durchschnittliche Maximaltemperaturen von 1200-1600 °C zur Umsetzung des Brennstoffes erreicht⁵. Dabei liegt ein Druck von 40-80 bar an. Während der Kohlenstoffanteil durch die Reaktion mit Sauerstoff und Wasserdampf nahezu vollständig in das Produktgas übergeht, schmilzt der bei Strohbiomassen in relevanter Größe vorhandene Ascheanteil auf. An den Reaktorwänden bildet sich eine Schlacke, die langsam an dem mit SiC bestampften, wassergekühlten Kühlschirm herabläuft und diesen so vor Korrosion schützt. Die Abführung der Schlacke und des Produktgases erfolgt am unteren Teil der Vergasungskammer. In der folgenden Quenche wird die über 1200 °C heiße Schlacke durch Wasserdampf mit Temperaturen von 150-200 °C abgeschreckt. Die induzierten Thermospannungen zerkleinern die Schlacke und erleichtern somit den Abführprozess. Das Produktgas wird ebenfalls durch die Quenche gekühlt, gewaschen und separat aus dem Vergasungsreaktor abgeführt (Abb. 12)⁴⁴.

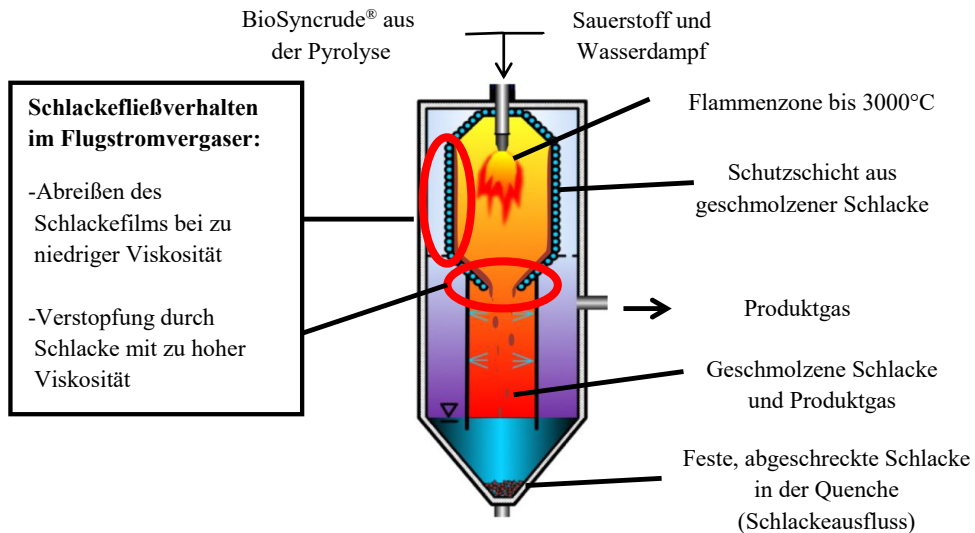


Abbildung 12: Schema des bioliq®-Flugstromvergasers mit Fokus auf das Schlackefließverhalten

Problemstellung bezüglich des Schlackefließverhaltens

Das Abfließverhalten der Schlacke führt in dem bioliq®-Vergaser vom „Top-Down-Typ“ zu zwei wesentlichen Problemstellungen (Abb.12). Die Beschreibung des Schlackefließverhaltens erfolgt durch die Viskosität. Zu niedrige Viskosität lässt die Schlacke so schnell die Reaktorwände herablaufen, dass der schützende Schlackefilm abreißt und schließlich die SiC-Schicht des Reaktorkühlschirms angegriffen wird ⁴⁵. Das Minimum der Viskosität wird in der Literatur auf 2-10 Pa*s für diese Vergasertypen beschrieben ^{46, 47}.

Hohe Viskositäten hingegen verursachen eine dickere Schlackeschicht an den Vergaserwänden, die anwächst, bis die Viskosität zum kontinuierlichen Herunterfließen der Schlacke erreicht ist. Am Schlackeausfluss steigt die Viskosität auf Grund der niedrigeren Temperaturen stark an. Die Schlacke ist zu zähflüssig, um schnell genug aus dem Vergaser zu fließen. Um das Verstopfen des Abflusses zu verhindern, wird eine Maximalviskosität von 25 Pa*s der Schlacke an der Vergaserwand angegeben. Den idealen Viskositätsbereich für den bioliq®-Vergaser zu bestimmen, ist wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit^{48, 49}.

3.4.4 Gasreinigung und Kraftstoffsynthese

Das separat abgeführte Produktgas verlässt den Vergaser mit der Schlacke im unteren Teil der Reaktorkammer über die Quenche (Abb. 12). Die Zusammensetzung der Hauptkomponenten im Produktgas ist in Tabelle 7 dargestellt und hängt von dem Verhältnis von Sauerstoff zum eingehenden Brennstoff, sowie der Reaktortemperatur ab. Beide Faktoren bewirken einen Toleranzbereich für die

chemischen Komponenten im Gas. Die Differenz zu 100% bildet Stickstoff, der zu Spülzwecken eingesetzt wird⁵.

Tabelle 7: Hauptkomponenten im Produktgas

Gaskomponenten	Anteil (Vol-%)
Wasserstoff	26 – 35
Kohlenmonoxid	27 – 39
Kohlendioxid	14 – 28
Methan	< 0,1
Stickstoff	0 – 33

Neben den Hauptkomponenten sind noch eine Vielzahl Verunreinigungen als NebenkompONENTEN im Produktgas enthalten. Diese werden durch einige Reinigungsverfahren mehrstufig entfernt. Nach Austritt aus dem Vergaser hat das Gas noch eine hohe Temperatur und ermöglicht eine energieeffiziente Heißgasreinigung (Abb. 13). Zuerst werden die Partikel im Gas durch Keramikfilter bei 700-800 °C entfernt. Im nächsten Schritt werden H₂S, COS und HCl bei Temperaturen von 500-800 °C durch Alkalisorption im Festbett aus dem Gas entfernt. Durch verschiedene Katalysatoren (z.B. Ni oder Pt-basiert) werden im selben Temperaturbereich Ammonia, Cyanide und heteroatomare, organische Verbindungen katalytisch zersetzt und aus dem Gas entfernt. Es folgt die Separation von CO₂ im Rahmen der Wassergas-Shift-Reaktion. Es entsteht das Synthesegas, bestehend aus CO und H₂.

Dieses Synthesegas kann jetzt zu Methanol umgesetzt werden. Das Methanol wird über Dimethylether (DME) in den Biotreibstoff als Endprodukt umgewandelt. Mit dieser Verfahrenskette kann das Produktgas zu 40% Biotreibstoff und zu 5% Erdgas (LPG) umgewandelt werden. Der übrige Anteil wird als Wasser und Spurenstoffe abgeführt.

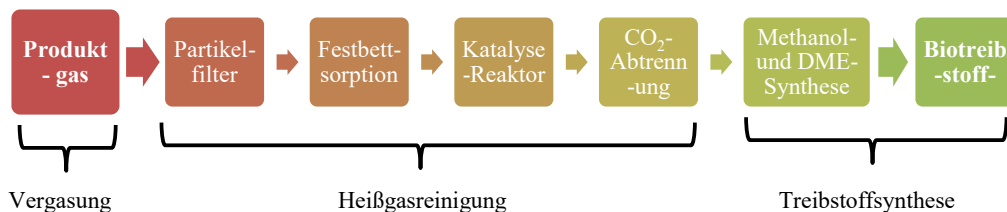


Abbildung 13: Heißgasreinigung und Biotreibstoffsynthese⁴⁴

Im Vergleich zu konventionellen Treibstoffen hat der Treibstoff aus dem bioliq[®]-Prozess eine geringe Energiedichte. Er kann konventionellen Treibstoffen als Blend zugesetzt werden oder als Biodiesel für kurze Reichweiten eingesetzt werden. Der Biotreibstoff bietet eine alternative Kohlenstoffquelle zu den fossilen Rohstoffen, deren Nutzung auf lange Sicht eingestellt werden soll. Aus diesem Grund werden weitere Forschungs- und Entwicklungsaufgaben die Verbesserung der Effektivität und Qualität des Biotreibstoffes in allen Verfahrensschritten des bioliq[®]-Prozesses weiter vorantreiben⁴⁴.

3.5 Struktur von Schlacken und Gläsern

Für die Untersuchung und Beschreibung des Schlackefließverhaltens im bioliq[®]-Vergaser sind theoretische Grundlagen zum Aufbau und zur Entstehung von Schlacken nötig. In diesem Abschnitt werden die beiden gängigen Theorien zur Bildung von Gläsern und Schlacken vorgestellt und auf kristallographisch-chemischer Ebene erklärt.

3.5.1 Netzwerktheorie

In einem Feststoff liegen die Ionen in periodisch, geordneten Kristallstrukturen vor. Dabei wird stets die günstigste Energiebilanz angestrebt. Diese wird durch die dichteste Kugelpackung von Polyedern geliefert, z.B. dem Tetraeder als kleinste dreidimensionale Struktureinheit (Abbildung 14).

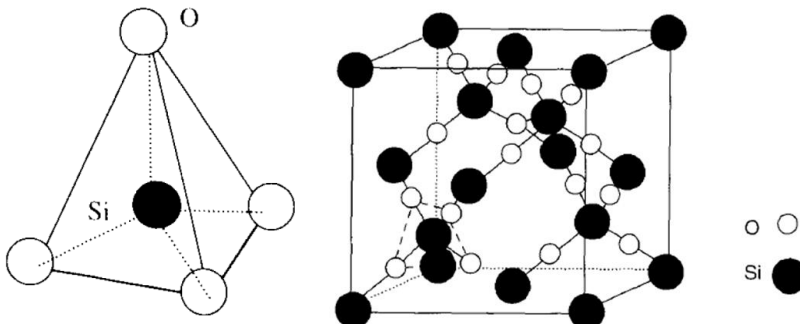


Abbildung 14: SiO₂-Tetraeder und mögliche Anordnung in einem SiO₂-Kristall ⁵⁰

Der von den Ionen gebildete Polyeder hängt von den Radienverhältnissen der Kationen (r_K) zu den Radienverhältnissen der Anionen (r_A) ab. Diese Radienverhältnisse beeinflussen direkt die Anzahl der möglichen Bindungspartner zu den Ionen, die durch die Koordinationszahl angegeben wird. So führen hohe Radienverhältnisse ($r_K : r_A$) zu höheren Koordinationszahlen aus denen sich entsprechende Koordinationspolyeder ergeben⁵¹ (Tab. 8).

Tabelle 8: Abhängigkeit der Koordinationen in Kristallen von den Ionenradien⁵²

Radienverhältnis $r_K: r_A$	Koordinationszahl	Koordinationspolyeder
$\geq 0,155$	3	Plandrieck
$\geq 0,225$	4	Tetraeder
$\geq 0,415$	6	Oktaeder
$\geq 0,732$	8	Würfel
$\geq 1,0$	12	Dodekaeder

Auf Grund der energetisch günstigen Anordnung der Ionen in den Kristallstrukturen wird stets Energie benötigt, um diese zu verändern. So werden Ionen, z.B. durch die kontinuierliche Zufuhr von thermischer Energie, in Bewegung versetzt. Ab einer bestimmten Temperatur werden die Teilchenbewegungen so groß, dass die Ionen nicht mehr an ihren Platz im Kristallgitter gebunden sind. Die Strukturen beginnen auseinander zu brechen. Dies wird durch einen Verlust der Festigkeit sichtbar, welche wir als Aufschmelzen wahrnehmen.

Beim Erstarren der Schmelze wird dieser Prozess durch den Stopp der kontinuierlichen Energiezufuhr umgekehrt. Die Schmelze kühlt ab und die Ionen streben danach, in ihre periodischen Strukturen mit günstiger Energiebilanz zurückzukehren. Wird eine gewisse Aktivierungsenergie bereitgestellt, entstehen die Kristallstrukturen neu, wachsen und bauen am Ende wieder einen stabilen, kristallinen Feststoff mit periodischer Ionenanordnung und Fernordnung auf (Abb. 15a). Die zugeführte Energie wird nach Aktivierung des Vorganges als Kristallisationswärme wieder abgegeben⁵¹.

Schlacken werden durch glasiges Erstarren gebildet und stellen zu dem beschriebenen Abkühlverhalten im thermodynamischen Gleichgewicht einen Sonderfall dar. Wird die Schmelztemperatur (T_m) schnell genug unterschritten, reicht die Aktivierungsenergie zum Aufbau der Kristallstrukturen nicht aus. Die Transportgeschwindigkeiten sind für den Aufbau der systematischen Fernordnung der Ionen im Kristallgitter zu gering. Es bilden sich Tetraeder als kleinste geordnete Struktureinheiten, die sich untereinander unregelmäßig in Ketten und Ringen verbinden (Abb. 15b). Es entsteht eine unterkühlte Schmelze mit einer Nahordnung, in der lediglich in der kleinsten Struktureinheit, dem Tetraeder, eine Regelmäßigkeit vorherrscht. Ab einer definierten Glasübergangstemperatur T_g sind die Transportgeschwindigkeiten der Ionen so gering, dass kaum noch eine Ionenbewegung stattfindet. Die Schmelze erstarrt in dem unterkühlten und metastabilen Zustand zu einem Glas bzw. einer Schlacke.

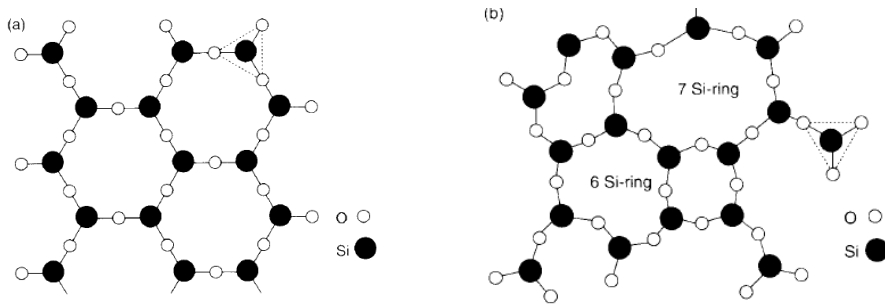


Abbildung 15: Zweidimensionale Darstellung der Kristallstruktur (a) und der Glasstruktur (b) von SiO_2

Kationen, die ein Netzwerk aufbauen, werden als Netzwerkbildner bezeichnet. Vertreter sind Silizium, Bor, Germanium und Phosphor, deren Polyeder zusätzlich durch ihre geringen Ionenradien über ausreichend Mobilität verfügen. Die Stabilität des Glasnetzwerkes wird primär durch Sauerstoffbrücken (BO) unter den Tetraedern gewährleistet.

Werden Alkali- und Erdalkalioxide Na_2O , K_2O , CaO zu dem Netzwerk gegeben, lagert sich der Sauerstoff des Oxides an einer Ecke des Tetraeders an. Die aufgebaute negative Ladung wird durch die mitgeführten Kationen ausgeglichen und die Sauerstoffbrücke gesprengt. Es entsteht eine neue Bindungsform „non-bridging Oxygen“ (NBO) (Abb. 16). Oxide mit diesen Eigenschaften werden unter dem Namen Netzwerkwandler zusammengefasst.

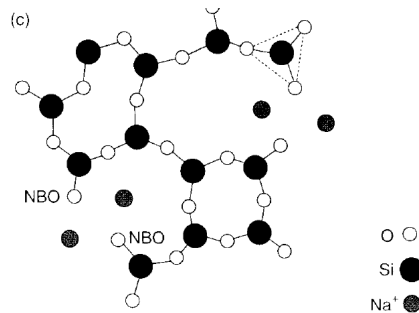


Abbildung 16: Einfluss von zugeführten Natrium auf die Glasschmelze⁵⁰

Netzwerkwandler verringern die Stabilität des Netzwerkes. Dies verringert die Viskosität und die Schmelztemperaturen. Andererseits wird durch den Eintrag der mobilen Kationen (z.B. Na^+) die elektrische Leitfähigkeit erhöht⁴⁰. Die Anzahl der Sauerstoffbindungen (BO, NBO) kann über das Verhältnis von Sauerstoff zum Netzwerkbildner (O/Si) experimentell bestimmt werden.

Als Sonderfall zwischen Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern treten die 4-6-fach koordinierten, amphoteren Oxide, z.B. Al_2O_3 , auf. Sie können sowohl Eigenschaften als Netzwerkwandler als auch

als Netzbildner annehmen. Höhere Koordination des Amphoters führt dabei zu netzwerkandelnden Eigenschaften. Weiterhin beeinflusst die Konzentration bereits im System enthaltener Netzbildner, -bildner und O^{2-} -Ionen die Funktion der Amphotere⁵¹. Ist ein Überschuss von Netzbildnern vorhanden, so wird das 4-fach koordinierte Si-Ion substituiert und durch das 3-fach koordinierte Al-Ion ersetzt. (Abb. 17). Ein Überschuss von Netzbildnern hätte im Umkehrschluss die Umwandlung von BO zu NBO zur Folge.

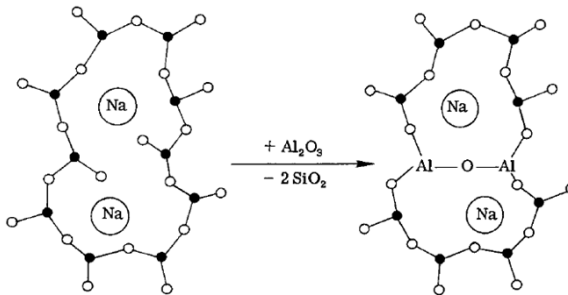


Abbildung 17: Netzbildung durch Aluminiumoxid⁵³

Das Verhalten der Ionen bzw. Oxide als Netzbildner, Netzbildner und amphotere Verbindung wird durch die Koordinationszahl, die Elektronegativität und den Ionenradius bestimmt. Als Parameter eignet sich die Feldstärke F , die sich aus der Kationenwertigkeit und den Ionenradien von Kation und Anion berechnet (Gleichung 2)

Gleichung 2:

$$F = \frac{Z_K}{a^2}$$

Z_K = Wertigkeit des Kations

$a = r_K + r_A$

r_A = Radius des Anions

r_K = Radius des Kations

Oxide mit einer hohen Feldstärke F (Si, B, P) neigen zur Netzbildung. Aus den Differenzen der Feldstärken mehrerer Kationen lassen sich die Präferenzen der Schmelzen zur Glasbildung oder zur Kristallisation ableiten. So kann ein Glasnetzwerk erst bei Feldstärkendifferenzen $\Delta F > 0,3$ aufgebaut werden. Ist $\Delta F < 0,3$ kristallisieren einzelne Verbindungen aus. Bei $\Delta F > 1,33$ ist glasiges Erstarren sehr wahrscheinlich. Aus der Berechnung der Feldstärken lässt sich ableiten, dass Elemente mit hohen Wertigkeiten und niedrigen Ionenradien (z.B. Si) zur Glasbildung neigen (Tab. 9). Weiterhin sind niedrige Ionenabstände zum Sauerstoff und kleine Koordinationszahlen zum Aufbau des Tetraedernetzwerkes nötig. Steigen die Ionenradien, Ionenabstände und Koordinationszahlen weiter an, verhalten sich die Elementvertreter amphoter (z.B. Al). Vertreter mit sehr hohen Kennwerten (z.B. K) sind Netzbildner⁵⁴.

Tabelle 9: Ordnung der Kationen nach Feldstärke nach Dietzel⁵⁴

Element	Wertigkeit des Kations Z_K	Häufigste Koordinationszahl	Ionenradius r (pm)	Ionenabstand a bei Oxiden (pm)	ΔF im Abstand zum O^{2-} -Ion
Netzwerkwandler ($\Delta F \approx 0,1-0,4$)					
K	1	8	133	277	0,13
Na	1	6	98	230	0,19
Ca	2	8	106	248	0,33
Ba	2	8	143	286	0,24
Amphotere ($\Delta F \approx 0,5-1,0$)					
Mn	2	4	83	203	0,49
Al	3	6	57	189	0,84
Netzwerkbildner ($\Delta F \approx 1,3-2,0$)					
Si	4	4	39	160	1,57
B	3	4	20	150	1,34
P	5	4	34	155	2,1

3.5.2 Ionentheorie und Basizität

Die Ionentheorie kann gut auf oxidische Schlacken angewendet werden. Diese setzen sich hauptsächlich aus Silikaten, Alumosilikaten und Metalloxiden zusammen⁵⁵. Dabei machen SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , FeO und Fe_2O_3 die wesentlichen Verbindungen innerhalb des Schlackensystems aus. Deren Ionen liegen in der Schmelze einfach und komplex vor und können folgend eingeteilt werden⁵⁶:

Einfache Kationen: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...

Einfache Anionen: O^{2-} , S^{2-} , ...

Komplexe Anionen: SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , ...

Komplexe Anionen bilden sich durch die Anlagerung einfacher Anionen (z.B. O^{2-} - Ionen) an neutrale Verbindungen (z.B. SiO_2). Diese saure Reaktion tritt bei Netzwerkbildnern (Glg. 3) und Kationen (Glg. 4) auf. Einfache Anionen und Kationen entstehen durch basische Reaktion von Netzwerkwandlern (Glg. 4).

Gleichung 3:**Gleichung 4:**

Der Gehalt von Anionen und Kation bestimmt die chemische Zusammensetzung in der Schlacke. Netzbildner bilden komplexe Anionen und reagieren sauer. Netzwandler bilden einfache Anionen und Kationen und reagieren basisch. Aus dem Masseverhältnis von kationbildenden Oxiden zu anionbildenden Oxiden lässt sich so die Stabilität und folglich das Fließverhalten der Schlacke abschätzen. Dies geschieht durch die Berechnung der Basizität B (Glg. 5). Hohe Basizitätswerte >1 definieren basische Schlacken mit dünnflüssigem Fließverhalten, wohingegen niedrige B-Werte <1 saure Schlacken mit zähflüssigem Fließverhalten definieren^{57, 58}.

Gleichung 5

$$B = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO} + \% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O} + \% \text{FeO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{TiO}_2 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Dabei kann lediglich eine grobe Abschätzung vorgenommen werden, da nur die oxidischen Hauptkomponenten der Schlacke berücksichtigt werden. Weiterhin wird nur zwischen Netzbildnern und Netzwandlern unterschieden. Kommen amphotere Oxide in das System, wird die Berechnung verfälscht, da sie generell als Netzbildner zählen. Die Basizitätsberechnung erfolgt einzig über die Masseverhältnisse. Der individuelle Einfluss der Netzwandler und -bildner z.B. durch Ionenradien und Ionenabstände (s. Kap. 3.5.1) wird nicht berücksichtigt.

3.6 Viskosität

Das Fließverhalten von Fluiden, z.B. geschmolzener Schlacke, wird durch die Viskosität als physikalische Größe beschrieben. In diesem Abschnitt wird die Viskosität definiert und deren Bestimmung durch Experimente und Berechnungen erläutert.

3.6.1 Definition

Die Viskosität als Materialgröße der Rheologie ist das Maß für den Fließwiderstand. Dabei bedingt eine hohe Viskosität auf Grund erhöhter innerer Reibung ein zähes Fließverhalten⁵⁹.

Zur grundlegenden Erklärung der beeinflussenden physikalischen Größen wird das 2-Platten-Modell benutzt (Abb. 18).

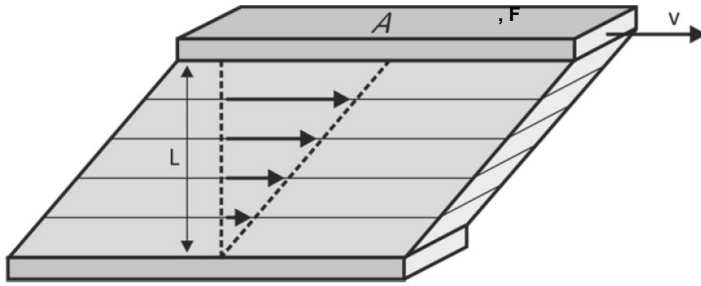


Abbildung 18: Physikalische Größen im 2-Platten-Modell ¹³

Die Scherkraft F wirkt auf die Scherfläche A der oberen Platte und bewegt sie, während die untere Platte unbeweglich bleibt. Zwischen den beiden Platten mit dem Abstand L wird die Flüssigkeit mit der Schichtdicke h geschert und so die Kennwerte zur Ermittlung des Fließwiderstandes ermittelt. Als Randbedingungen werden dabei Anhaftung der zu messenden Flüssigkeit an den beiden Platten und eine laminare Fließbewegung zwischen den Platten vorausgesetzt⁵⁹.

Die Viskosität ist im idealviskosen Fluid durch das Verhältnis von Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ definiert (Glg. 6).

Gleichung 6:
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Die Schubspannung τ gibt das Verhältnis der Scherkraft F zur Scherfläche A an. Aus den Einheiten N/m^2 wird die Einheit Pascal (Pa) gebildet (Glg. 7).

Gleichung 7:
$$\tau = \frac{F}{A} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \right]$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ beschreibt die räumliche Veränderung der beiden Platten zueinander entlang des Scherspalt h . Sie setzt sich aus dem Verhältnis der Fließgeschwindigkeit $v(h)$ zu dem Abstand der beiden Platten, dem Scherspalt h , zusammen (Glg. 8). Es ergibt sich die Einheit s^{-1} ⁵⁹.

Gleichung 8:
$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{m} \cdot \text{s}} = \frac{1}{\text{s}} \right]$$

Die Einheit der Viskosität ergibt sich aus den Einheiten von Scherrate und Schubspannung $\text{Pa}\cdot\text{s}$. Die Fließgeschwindigkeit hat ihren Maximalwert an der oberen Platte und ihren Minimalwert an der unteren Platte und verändert sich linear über die Schichten. Durch die Einführung der Scherrate kann dieser Effekt durch Integration des Scherspaltes umgangen und ein konstanter Wert der Fließgeschwindigkeit unabhängig von der strömenden Schicht ermittelt werden.

3.6.2 Rheologisches Verhalten

Für die Messung von Viskositäten und die Interpretation der Messergebnisse ist ein anwendbares Wissen aus dem Bereich der Rheologie unverzichtbar.

Ein wesentlicher Punkt ist dabei die Kenntnis der ausschlaggebenden Einflussfaktoren auf die Viskosität:

- Stärke, Richtung und Dauer der Scherbelastung
- Temperatur der viskosen Flüssigkeit
- Konzentration der chemischen Komponenten
- Umgebungsdruck
- pH-Wert der viskosen Flüssigkeit

In der Rheologie erfolgt die Einteilung fließfähiger Substanzen in newtonsches und nicht-newtonsches Fließverhalten. In einem newtonschen Fluid, z.B. Wasser, herrschen idealviskose Zustände analog zu dem 2-Platten-Modell aus der Viskositätsdefinition. Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ sind proportional zueinander und die Viskosität wird durch die konstant bleibende Scherrate nicht beeinflusst. Die Darstellung erfolgt in Fließkurven und daraus berechneten Viskositätskurven (Abb. 19).

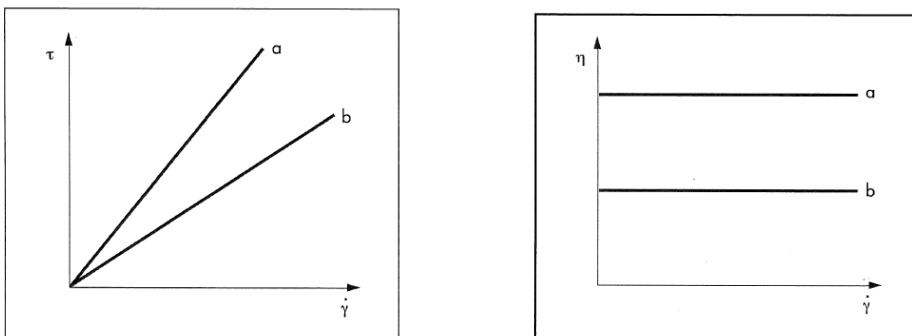


Abbildung 19: Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts) zum newtonschen Fließverhalten

Ein nicht-newtonsches Fluid kann sich entweder scherverdünnend oder scherverdickend verhalten. Bei scherverdünnenden oder pseudoplastischen Fließverhalten nimmt die Viskosität mit steigender Scherrate ab (Abb. 20 - 2). Bei scherverdickenden bzw. dilatantem Fließverhalten erhöht sich die Schubspannung mit steigender Scherrate. Dies erhöht folglich auch die Viskosität (Abb. 20 -3).

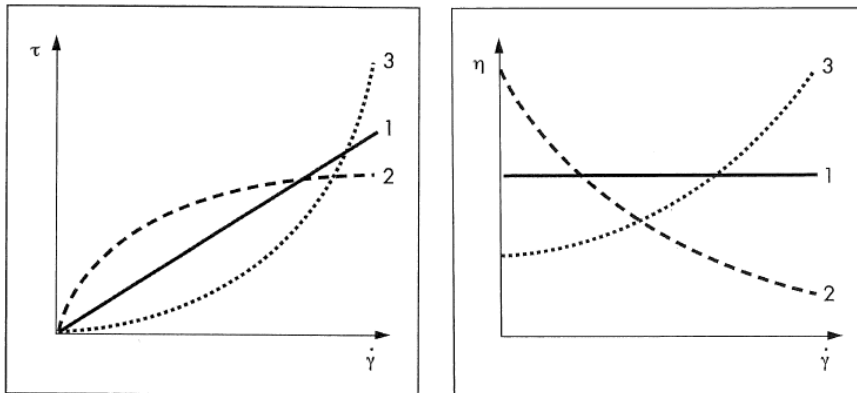


Abbildung 20: Fließkurven (links) und Viskositätskurven (rechts) von newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Scherrate: 1- idealviskos (newton), 2- scherverdünnend (nicht-newton), 3- scherverdickend (nicht-newton)

In dickflüssigen Materialien muss erst eine Mindestenergie aufgebracht werden, bis das Fluid zu fließen beginnt. Wird diese Fließgrenze überwunden, sinkt die Viskosität wieder ab (Abb. 21). Unterhalb der Grenze zeigt das Material ein elastisches Verhalten, wie ein steifer Körper. Die Messung der Fließgrenze ist immer etwas vom Messgerät abhängig, da die kleinste messbare Drehzahl stets die Fließgrenze verschieben kann.

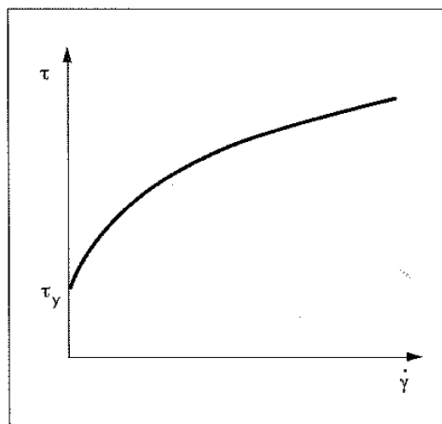


Abbildung 21: Fließkurve mit Fließgrenze τ_y

3.6.3 Messmethoden

Die Messung von Viskositäten wird durch Rheometer oder Viskosimeter realisiert. Die Viskosität kann durch Rotation und Oszillation bestimmt werden. Während bei der Rotationsmessung der Messkörper mit konstanter Geschwindigkeit rotiert wird, wird der Messkörper bei der Oszillation dynamisch in Schwingung versetzt. Je nach Probenmaterial und gewünschtem Viskositätsbereich ergeben sich bevorzugte Anwendungsbereiche für die Versuchsmodi. Die Viskositätsmessung wird in Messsystemen realisiert, die im Folgenden vorgestellt werden.

3.6.3.1 Konzentrische Zylinder-Messsysteme

Häufig angewandt werden konzentrische Zylinder-Messsysteme. Sie bestehen aus einem inneren Messzylinder, der von einem äußeren zylindrischen Messbecher umgeben ist (Abb. 22). Zwischen innerem und äußerem Zylinder entsteht ein Spalt, der mit dem zu messenden Fluid gefüllt ist.

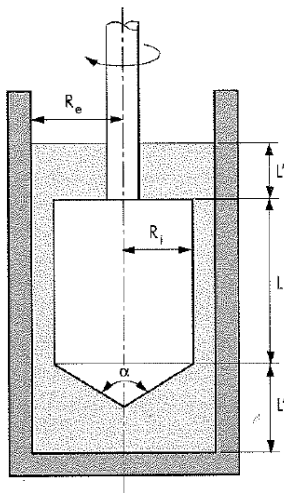


Abbildung 22: Schematischer Aufbau eines konzentrischen Zylinder-Messsystems

Die Viskosität der Flüssigkeit kann nach dem 2-Platten-Modell durch Bestimmung der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Schubspannung τ bestimmt werden (s. Kap. 3.6.1). Über das Verhältnis von Innenradius R_i zu Außenradius R_e (Abb. 22) und die Winkelgeschwindigkeit ω wird die Scherrate $\dot{\gamma}$ nach Glg. 9 errechnet.

Gleichung 9:

$$\dot{\gamma} = \frac{R_e * \omega}{R_e - R_i}$$

Die Winkelgeschwindigkeit wird dabei durch die Drehzahl n in Glg. 10 ermittelt:

Gleichung 10:

$$\omega = 2 * \pi * n$$

Die Schubspannung τ wird über das Drehmoment M , den Außenradius R_e und die Länge des eingetauchten Messkörpers L nach Glg. 11 berechnet.

Gleichung 11:

$$\tau = \frac{M}{2 * \pi * R_e^2 * L}$$

Somit ergibt sich die Berechnung der Viskosität im konzentrischen Zylinder-Messsystem nach Glg. 12.

Gleichung 12:

$$\eta = \frac{M * R_e - R_i}{2 * \pi * R_e^3 * L * \omega}$$

Während R_i , R_e und L Konstanten im Versuchsaufbau sind, müssen M und n durch Messungen ermittelt werden. In der Searle-Methode wird dabei der innere Zylinder rotiert. Die Couette-Methode rotiert den äußeren Messbecher. In der Couette-Methode ist es durch den ständig in Bewegung befindlichen äußeren Zylinder schwierig, eine Temperaturkonstanz der Probe zu erreichen. Weiterhin wird die Temperatur durch Reibung am sich bewegenden Messzylinder erhöht, und die mechanische Belastung des schwereren beweglichen Körpers ist höher. Dies führt zu einem aufwendigen und fehleranfälligen Versuchsaufbau. Aus diesem Grund findet die Searle-Methode in den meisten Laboren Anwendung. Bei dieser Methode können Verwirbelungen durch den Übergang von laminarem zu turbulentem Fließverhalten (Taylor-Wirbel) entstehen und die exakte Viskositätsbestimmung erschweren.

Je nach Durchmesser des Spaltes ($R_e - R_i$ in Abb 22) zwischen inneren und äußeren Zylindern wird zwischen der Messung im engen Spalt und im weiten Spalt unterschieden. Im weiten Spalt können Sekundärströmungen auftreten, die zu instabilem Fließverhalten durch inhomogenes Deformationsverhalten und plastisches Verhalten der Flüssigkeit führen. Deshalb wird ein enger Spalt für eine genaue Viskositätsmessung bevorzugt, jedoch sind dem durch die Unwucht des rotierenden Messkörpers Grenzen gesetzt.

Die Vor- und Nachteile des konzentrischen Zylinder-Messsystems sind Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Vor- und Nachteile des konzentrischen Zylinder-Messsystems

Vorteile	Nachteile
- rel. konstante Temperaturen durch große Kontaktflächen an der Messbecherwand	- Einweg-Messsystem (Reinigung nahezu unmöglich)
- geringer Weissenberg-Effekt (kein Hochziehen der Flüssigkeit an den Rändern des Messsystems)	- mögliches Auftreten von Gaseinschlüssen und Verfälschung der Messwerte
-kein Abfließen der Flüssigkeit am Scherspalt auch bei hohen Scherraten	- Turbulentes Fließen in weitem Spalt möglich
- je nach Probenflüssigkeit kann die Wandoberfläche behandelt werden	- durch radiale Exzentrizität wird der enge Spalt schwer zu realisieren

3.6.3.2 Kegel/Platte-Messsysteme

Das Kegel/Platte-Messsystem besteht aus dem runden „Messkegel“ mit leicht geneigter, schwach kegelförmiger Oberfläche, welcher auf einer ebenen Platte aufliegt (Abb. 23). Der Messkegel rotiert und misst so die Viskosität in Abhängigkeit vom Kegelwinkel α und dem Kegelradius R . Da der Spalt zwischen Platte Kegel für genauer Viskositätsbestimmungen möglichst niedrig sein muss, werden niedrige Kegelwinkel $<4^\circ$ angewandt.

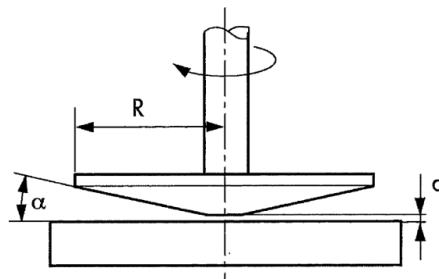


Abbildung 23: Schematischer Aufbau eines Kegel/Platte Messsystems

Mit diesem Messsystem kann ein sehr enger Spalt realisiert werden. So können die präzisesten Viskositätswerte im Vergleich zu anderen Messsystemen ermittelt werden. Dennoch können andere Einflussfaktoren, wie Wärmeausdehnung, Randeffekte oder Partikelkorngröße in Suspensionen das Messergebnis verstärkt negativ beeinflussen. Vor- und Nachteile sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Vor- und Nachteile des Kegel/Platte Messsystems

Vorteile	Nachteile
- exakte Viskositätswerte durch homogene Scherbedingungen und laminares Fließen	- große Partikel und dreidimensionale Strukturen können nicht gemessen werden
- kleine Probenmenge	- lange Ruhezeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts zwischen interner Strukturstärke und äußeren Kräften bei hochviskosen und viskoelastischen Proben
- einfache Reinigung und Wiederverwendung für viele Probenarten	- am Kegelrand kommt es zu Randeffekten, z.B. Fließ-Inhomogenität, turbolentes Strömen und Spaltentleerung
- Gasblasen werden nach oben gedrückt und beeinflussen das Fließverhalten kaum	- Erhöhter Temperaturgradient mit steigender Kegelradius
	- starker Einfluss von Wärmeausdehnung auf Grund des engen Spaltes

3.6.3.3 Platte/Platte-Messsysteme

Das Platte/Platte-Messsystem besteht aus zwei ebenen Platten. Die obere Platte wird rotiert und als Messplatte verwendet, während die untere unbeweglich bleibt. Der Plattenabstand H muss dabei wesentlich geringer als der Plattenradius R sein (Abb. 24). Bei steigendem Plattenabstand kommt es verstärkt zu Sekundärströmungen, inhomogenem Deformationsverhalten und turbulentem Fließen.

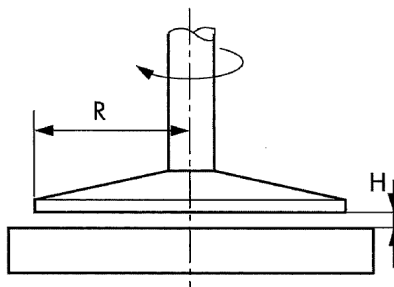


Abbildung 24: Schematischer Aufbau eines Platte/Platte Messsystems

Das Messsystem ist nicht stark von den zu untersuchenden Proben abhängig und ist schnell auf verschiedene Messbedingungen durch die Änderung von H einzustellen. Jedoch sind die Scherbedingungen nicht konstant, was zu verfälschten Viskositätswerten führt. Auch beeinflussen analog zum Kegel/Platte-Messsystem Temperatur- und Randeffekte die Messungen. Dieses Messsystem eignet sich deshalb für Übersichtsmessungen. Für präzise Messungen ist das Kegel/Platte

und das konzentrische Zylinder-Messsystem vorzuziehen. Vor- und Nachteile des Platte/Platte-Messsystems sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Vor- und Nachteile des Platte/Platte-Messsystems

Vorteile	Nachteile
- große Partikel und dreidimensionale Strukturen können gemessen werden	- keine konstanten Scherbedingungen im Spalt
- Plattenspalt lässt schnell einstellen – geringe Probenvorbereitung und kaum Vorbelastung der Probe	- am Rand kommt es zu Randeffekten, z.B. Fließ-Inhomogenität, turbulentem Strömen und Spaltentleerung
- Scherratenabstand kann einfach durch H variiert werden	- Temperaturgradient
- einfache Reinigung und Wiederverwendung für viele Probenarten	
- probenspezifische Oberflächenbehandlung möglich z.B. Sandstrahlen, um Wandgleiten einzudämmen	

3.6.4 Viskositätsmodellierung von oxidischen Schmelzen

Neben der direkten Messung besteht die Möglichkeit der Berechnung der Viskosität. Besonders bei der Viskositätsbestimmung von oxidischen Schmelzen ist eine Viskositätsberechnung von Vorteil, da die experimentelle Bestimmung durch das notwendige Aufschmelzen der oxidischen Komponenten bei hohen Temperaturen aufwendig ist. Für die Viskositätsmodellierung existiert eine Vielzahl von Ansätzen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden. Alle Ansätze beziehen Materialkonstanten (A, B) und die Temperatur (T) mit ein und benutzen die logarithmische Viskosität $\ln(\eta)$ oder $\log(\eta)$. Sie unterscheiden sich in der Art und Menge der einbezogenen Parameter. So können die chemische Zusammensetzung, die Schmelzstruktur und der Feststoffanteil in die Viskositätsmodelle integriert werden.

3.6.4.1 Viskositätsmodelle abhängig von der Temperatur

Im 19. Jahrhundert wurde erstmals von Arrhenius die Abhängigkeit der inneren Reibung wässriger Lösungen von der Temperatur beschrieben. Dabei bewirkt eine erhöhte Temperatur durch die verstärkten Eigenschwingungen der Teilchen und somit geringe innere Reibung eine Viskositätserniedrigung. Der Modellansatz von Arrhenius ist der erste Versuch der

Viskositätsberechnung und beruht auf dem Verhältnis der empirisch bestimmten und tabellarisch erfassten Materialkonstanten A und B zu der Temperatur T (Glg. 13)⁶⁰.

Gleichung 13:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$$

Der Arrhenius-Ansatz ist Grundlage für zahlreiche weitere temperaturabhängige Viskositätsmodelle, die diesen Basisansatz um diverse andere Parameter ergänzen.

So integrieren Bottinga et al. die potenzielle Aktivierungsenergie in den Arrhenius Ansatz, die der Fließgrenze in der Rheologie entspricht (s. Kap. 3.6.2). Diese Energie muss überwunden werden, um die einzelnen Struktureinheiten in der Flüssigkeit in Bewegung zu versetzen. Die Materialkonstanten A und B werden zu A_a definiert und unter Berücksichtigung der Fließgrenze E_a berechnet⁶¹. Weiterhin wird die Gaskonstante R integriert (Glg. 14).

Gleichung 14:

$$\ln \eta = A_a + \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Im Vogel-Fulcher Modell wird dem Arrhenius-Modell eine weitere Materialkonstante C hinzugefügt⁶²⁻⁶⁴ (Glg. 15).

Gleichung 15:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - C}$$

Das Weymann-Frenkel Modell fügt eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit dem Arrhenius-Ansatz hinzu (Glg. 16). Es eignet sich besonders für die Berechnung hochtemperierter Silikatschmelzen^{65, 66}.

Gleichung 16:

$$\log \eta = \log A + \log T + \frac{B}{T}$$

In den temperaturabhängigen Viskositätsmodellen müssen für jedes System die Materialkonstanten A , B und C empirisch bestimmt werden und sind auf einzelne Systeme begrenzt. Für die Berechnung von komplexeren Systemen können mit diesen Ansätzen keine zufriedenstellenden Annäherungen erreicht werden¹⁰. Dennoch sind die temperaturabhängigen Modelle eine nötige Grundlage für die folgenden komplexeren Modellansätze.

3.6.4.2 Viskositätsmodelle abhängig von Temperatur und chemischer Zusammensetzung

Für präzise Viskositätswerte und erweiterte Anwendbarkeit der Viskositätsmodelle wird die chemische Zusammensetzung in teilweise bereits bestehende Modelle integriert.

Ein Beispiel ist das Shaw-Modell (Glg. 17).

Gleichung 17:

$$\ln \eta(T) = \sum x_i \left(A_i + \frac{B_i}{T} \right)$$

Hier wird der Arrhenius-Ansatz auf den molaren Anteil der enthaltenen Oxide angewandt und die Formel entsprechend erweitert. x_i beschreibt die Mol-% der Oxide und die Größen A und B die empirischen Materialkonstanten der Oxide⁶⁷. Die empirische Ermittlung der spezifischen Konstanten A und B ist jedoch nach wie vor aufwendig. Auch ist die Anwendbarkeit des Modells auf die spezifisch untersuchten Systeme von Shaw begrenzt.

Das erweiterte Modell von Bottinga und Weill umgeht aus diesem Grund den Einsatz der Tabellen. Hier wird der fixe Schnittpunkt des Viskositätsverlaufs von mehrkomponentigen, silikatischen Schmelzen mit dem Viskositätsverlauf von reinen SiO_2 -Schmelzen berechnet (Glg. 18). Die Schnittpunktkoordinaten sind c_T auf der x-Achse und c_η auf der y-Achse. Der charakteristische Anstieg α berechnet sich aus dem Verhältnis von SiO_2 zu den anderen Schmelzbestandteilen. Dem Modell sind Grenzen bezüglich des berechenbaren Viskositätsbereiches gesetzt. Auch führen starke Gradienten von Temperatur und chemischer Zusammensetzung zu verfälschten Werten⁶⁸.

Gleichung 18:

$$\log \eta = \alpha * \frac{10^4}{T} - c_T * \alpha + c_\eta$$

Urbain erweiterte das Modell von Weymann-Frenkel (Glg. 19). In den Konstanten A und B werden dabei Aussagen der Netzwerktheorie integriert⁶⁹.

Gleichung 19:

$$\eta = A * T * \exp \left(\frac{1000 * B}{T} \right)$$

Viele weitere Modelle, wie das von Riboud⁷⁰, Kondratiev-Jak⁷¹ und Kalmanovitch-Frank⁷² bauen auf dem Urbain-Modell auf. Durch die Einführung systemspezifischer Parameter können die Modelle dann auf die entsprechenden Systeme angewendet werden.

3.6.4.3 Viskositätsmodelle abhängig von Temperatur, chemischer Zusammensetzung und Struktur

Die bisher eingeführten Modelle beziehen die Struktur von Schmelzen nicht mit ein. Sie wurden empirisch verifiziert und sind auf spezielle chemische Zusammensetzungen und Temperaturbereiche beschränkt. Die Änderung der einzelnen Modellparameter ist aufwendig bis unmöglich.

Um den Anwendungsbereich von Viskositätsmodellen zu erweitern, kann die Struktur der Schmelze mit in die Formel einbezogen werden. Dies macht die Formel komplexer, aber ermöglicht auch genauere Viskositätswerte und einen breiteren Anwendungsbereich¹⁰. Dazu werden oft bereits bestehende Formelansätze um den Strukturteil erweitert.

Das Zhang-Jahanshahi-Modell nimmt dafür das Weymann-Frenkel-Modell als Grundlage (Glg. 20). Als neue Größe wird die Aktivierungsenergie für Molekularbewegungen E_{η}^w integriert, die sich mit steigendem Si-Gehalt der Schmelzen erhöht^{73, 74}. A^w beschreibt den Startparameter für die Viskositätsfunktion. E_{η}^w ist hier als Parameter für den Polymerisierungsgrad der Netzwerkstruktur definiert und berechnet sich aus den Molanteilen von Brückensauerstoff (BO), Nicht-Brückensauerstoff (NBO) und freiem Sauerstoff. Diese Anteile können mit spektroskopischen Methoden, wie Raman- oder Infrarotspektroskopie, ermittelt werden. Sie geben direkt Auskunft über die Koordination der netzwerkaufbauenden Tetraeder und somit der Stabilität und Viskosität der Schmelze (siehe Kap.3.5.1).

Gleichung 20:

$$\eta = A^w * T * \exp\left(\frac{E_{\eta}^w}{R * T}\right)$$

Der Ansatz von Avramov et al. integriert die Schmelzstruktur durch die Einführung von Q^n -Gruppen in die Viskositätsberechnung, ist jedoch auf ternäre Systeme begrenzt⁷⁵. Der Parameter n gibt dabei die Anzahl des Brückensauerstoffs bezüglich der allgemeinen Netzwerktheorie an (Abb. 25).

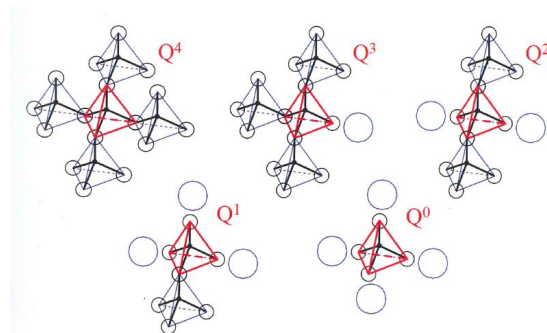


Abbildung 25: Darstellung Q^n -Gruppen ($n = 0-4$)⁷⁶

Daraus wurde die Gleichung 21 mit folgenden Abhängigkeiten gebildet. Die Bindungsformen (BO/NBO) der angrenzenden Tetraeder lassen die Zustände Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4 zu. Bei hohen Anteilen von Netzwerkwandlern werden so vermehrt niedrige Q^n -Strukturen gebildet und bei niedrigen Anteilen hohe Q^n -Strukturen erreicht. Die Aktivierungsenergie E_n leitet sich aus der Anzahl Q^n ab. η_∞ wird als Startwert der Funktion definiert. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

Gleichung 21:

$$\eta = \frac{\eta_\infty}{\sum_{n=0}^4 Q^n * \exp\left(-\frac{E_n}{R*T}\right)}$$

Das Assoziaten-Modell befasst sich mit den nichtidealen Mischungsbedingungen von flüssigen Phasen in der Schmelze. Die Bildung von flüssigen Phasen kann dabei ausreichend mit dem Phasendiagramm beschrieben werden⁷⁶. Das Assoziaten-Modell führt deshalb die Annahme ein, dass die interne Struktur der Schmelze aus einem Gemisch von Assoziaten besteht. Diese bilden sich aus zwei Ursprungssubstanzen, z.B. CaO und SiO₂ (Abb. 26). Hier wird aus dem SiO₂-Netzwerk durch Zugabe von CaO an bestimmten Positionen des Netzwerks der Assoziat CaSiO₃ gebildet und die Netzwerkstruktur durch die Bildung des Assoziaten unterbrochen. Die Viskosität sinkt. Pro Molanteil können weitere Assoziatstrukturen bestehend aus den Komponenten, z.B. CaO bzw. SiO₂, gebildet werden. Die Assoziat beschreiben nicht definierte Bereiche im Phasendiagramm durch Aktivitäten und ermöglichen so die Berechnung von Viskositäten durch gefittete Parameter. Dabei kann es sich sowohl um real existierende Verbindungen handeln, die sich stöchiometrisch aus den Ursprungssubstanzen bilden lassen, als auch um nicht real existierende Verbindungen^{77,78}.

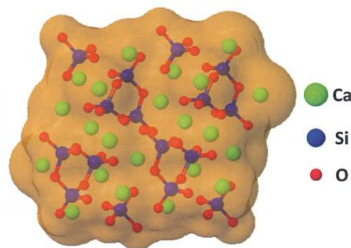


Abbildung 26: Assoziatenstruktur im System CaO-SiO₂¹⁰

Die strukturabhängigen Modelle liefern präzise Ergebnisse, sind jedoch auf spezifische chemische Zusammensetzungen zugeschnitten. Die in die Berechnungen einfließenden Parameter werden zum mathematischen Fitten der Formeln benutzt und entspringen oft keinem physiko-chemischen Hintergrund.

3.6.4.4 Multiphasen-Viskositätsmodelle

Multiphasen-Viskositätsmodelle befassen sich mit Viskositäten in Suspensionen, bestehend aus einer Flüssigphase und einer Festphase. Dies trifft z.B. auf eine nicht vollständig aufgeschmolzen Schmelze oder eine kristallisierende Schmelze zu. Dabei kommt es zu einer starken Abweichung zu den Ergebnissen der Kalkulation einer vollaufgeschmolzenen Schmelze. Das Fließverhalten kann sich bei Feststoffanteilen von 10-40% von newtonsch zu nicht-newtonsch wandeln⁷⁹.

Das Einstein-Modell liefert einen Lösungsansatz für diesem Zustand (Glg. 22).

Gleichung 22

$$\eta_e = \eta * (1 + 2,5 * \theta)$$

Hier wird die effektive Viskosität η_e aus der Viskosität der vollaufgeschmolzenen Schmelze η und dem Volumenanteil der Feststoffpartikel θ berechnet. Dabei gilt nach dem Gesetz von Stoke⁸⁰ ein linearer Zusammenhang^{81, 82}. Überschreitet der Feststoffgehalt 5% wird das Modell ungenau. Weiterhin bezieht sich der Fitfaktor von 2,5 nur auf sphärische Partikel und kann je nach Kornform auf 1,9-4,0 angepasst werden^{83, 84}.

Die nicht-lineare Ergänzung des Einstein-Modells liefert das Roscoe-Modell (Glg. 23). So können Größe und Form der Partikel für die Berechnung vernachlässigt werden. Je nach Feststoffgehalt wurde das Modell um entsprechende Faktoren ergänzt.

Gleichung 23:

$$\eta_e = \eta * (1 - \theta)^{-2,5}$$

Die beiden Multiphasen-Viskositätsmodelle wurden im weitere Zeitverlauf zum Einstein-Roscoe-Modell kombiniert ⁸³(Glg. 24). R und n sind in dieser Formel die empirisch ermittelten Parameter, die vom Feststoffgehalt und der chemischen Zusammensetzung abhängen.

Gleichung 24:

$$\eta_e = \eta * (1 - R * \theta)^{-n}$$

Wu et al. konnte zeigen, dass dieses Modell gut die Auswirkung von Feststoffpartikel bei Raum- und Hochtemperatur auf die Viskosität beschreibt. Auch lässt sich diese Modifikation gut auf unterschiedliche Kornformen anwenden ¹⁰

3.7 Schlackebildung und -eigenschaften in der Flugstromvergasung

In Kap. 3.4.3 wurde auf die Wichtigkeit des Schlackefließverhaltens in der Flugstromvergasung hingewiesen. Mit den Grundlagen zur Schlackebildung aus Kap. 3.5 und zur Viskosität aus Kap. 3.6 kann in diesem Abschnitt jetzt explizit auf die Eigenschaften der Schlacke in der Flugstromvergasung eingegangen werden. Dabei wird ein besonderer Fokus auf die Änderung des Fließverhaltens durch die Variationen in der chemischen Zusammensetzung während der Vergasung gelegt.

3.7.1 Schlackeaufbau und -eigenschaften im Vergaser

Die Schlacke in der Flugstromvergasung setzt sich hauptsächlich aus den anorganischen Bestandteilen der Asche im Brennstoff zusammen (s. Kap. 3.1.2). Diese werden in der Flammenzone des Vergasers teilweise aufgeschmolzen oder gehen als Volatile in die Gasphase. Mit dem wassergekühlten Kühlschirm aus feuerfestem Refraktärmaterial (SiC) wird gezielt ein bestimmter Bereich des Vergasers mit günstigen Bedingungen zur Deposition und Kondensation der Schlacke definiert (Abb. 27a).

Dabei kondensieren sowohl volatile anorganische Bestandteile als auch Aschepartikel auf dem Kühlschirm. Beide Komponenten werden im Begriff der kondensierten Phase zusammengefasst. Am Kühlschirm erstarrt diese kondensierte Phase und die einzelnen festen Komponenten verkitten miteinander. Sie bilden die unterste immobile Schlackeschicht mit hohem Temperaturgradienten (Abb. 27b).

Mit fortschreitendem Betrieb wächst die Schlackeschicht zum Reaktorinneren an. Durch den kleiner werdenden Abstand zur Vergaserflamme und thermische Isolation durch die unteren Schlackenschichten steigt die Temperatur an der Schlackeoberfläche an und ankommende Partikel bzw. Schmelztropfen lagern sich leichter an. Zusätzlich zu den höheren Temperaturen steigen die Diffusionsgeschwindigkeiten und die oberflächenkontrollierten chemischen Reaktionen beschleunigen sich. Die Schlacke wird mit geringerem Abstand zur Flamme somit immer reaktiver und nimmt umgebende Reaktionspartner in Form von Aschepartikeln, Aschetropfen und Volatilen leicht auf. Durch diesen Prozess entstehen teilweise geschmolzene Schlacketeilschichten, die sich über unterschiedliche Temperaturbereiche definieren. Der Aufschmelzgrad der obersten Schlackeschicht steigt mit ihrer Nähe zur Reaktorflamme. Die Dicke der Schlackeschicht passt sich der Temperatur im Vergaser an. So wird eine Temperatur der obersten Schlackeschicht erreicht, die die Viskosität zum gravitationsbedingten Herabfließen der Schlacke beeinflusst (Abb. 27c)^{26,46}.

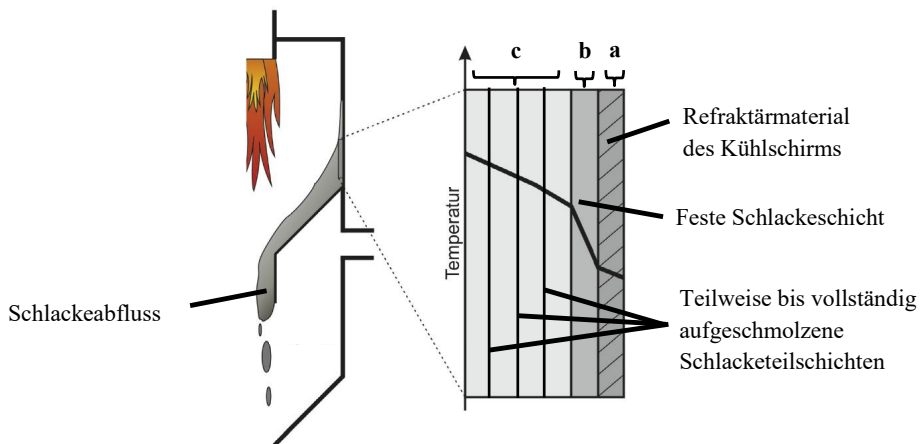


Abbildung 27: Schlackeaufbau an der Wand des bioliq®-Vergasers mit den Schichten a, b und c

14, 48

Das Schmelzverhalten der Asche bzw. das Kristallisationsverhalten der Schlacke hat zusätzlich Auswirkungen auf das Fließverhalten der Schlacke. Bei Biomasse- und Kohleschlacken ist der abrupte Anstieg der Viskosität ab der Temperatur mit kritischer Viskosität T_{cv} durch die einsetzende Kristallisation festzustellen (Abb. 28)⁸⁴. Diese Temperatur liegt unter der Liquidustemperatur T_L die den Übergang von der Teilschmelze mit festen Anteilen zu der vollständig aufgeschmolzenen Vollschmelze beschreibt. Die Berechnung von T_L in oxidischen Schlacken erfolgt auf Grundlage von Datenbanken zu thermodynamischen Gleichgewichten mit entsprechender Modellierungssoftware, z.B. FactSage. Die Berechnungen können das Vorhandensein von Kristallisationskeimen nicht integrieren. T_{cv} liegt folglich bei niedrigeren Temperaturen, ist jedoch schwieriger und nur unpräzise bestimmbar. Aus diesem Grund wird dieser Arbeit T_L als Grenzwert für das Auftreten von möglichen Kristallisationen berechnet.

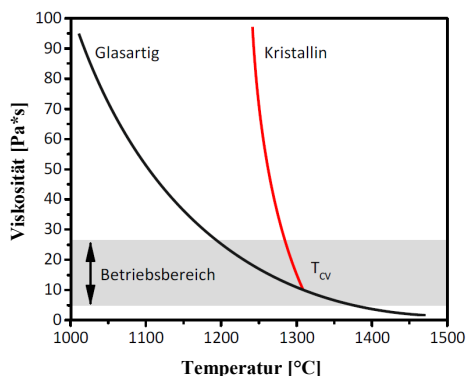


Abbildung 28: Viskositätsverlauf einer kristallinen Schmelze (kurze Schlacke) und einer glasartigen Schmelze (lange Schlacke)¹³

Entsprechend der Ausprägung der Kristallisation wird in „lange“ und „kurze“ Schlacken eingeteilt⁸⁵. Lange Schlacken reagieren auf Grund eines höheren Anteil von netzwerkbildenden Anionen (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-}) sauer (s. Kap. 3.5.2). Zwischen dem Beginn des Schmelzvorgangs (Solidus) und dem vollständigen Aufschmelzen (Liquidus) liegen hohen Temperaturdifferenzen von >150 K. Das Schlackenetzwerk ist stabil und durch hohe Viskositäten gekennzeichnet. Als Folge der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeiten wird die Kristallisation beim Abkühlen unterdrückt und die Schmelze wird unterkühlt. Der kritische Viskositätsanstieg bei T_{cv} fällt nicht so stark aus. Bei der Abkühlung auftretende Thermospannungen führen nicht zur Zerstörung des stabilen Netzwerkes. Deshalb zieht die Schlacke bei der Abkühlung lange Fäden, die im Fall der Flugstromvergasung leicht zur Verstopfung des Schlackeausflusses führen können⁸⁶. Das Fließverhalten dieser glasartig erstarrenden Schlacken kann gut mit Viskositätsmodellen berechnet werden¹³.

Kurze Schlacken hingegen haben einen höheren Anteil an netzwerkandelnden Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , ...). Die Differenz von Solidus und Liquidus liegt unter >150 K und das Schlackenetzwerk ist instabiler mit geringerer Viskosität. Es kommt zur Kristallisation und zum deutlichen Anstieg der Viskosität bei T_{cv} . Das instabile Schlackenetzwerk wird durch Thermospannung bei der Abkühlung zerstört. Die Schlacke fällt als einzelne, „kurze“ Brocken mit wesentlich geringerem Verstopfungspotenzial aus²⁶. Die Prognostizierung von kurzen Schlacken ist aufgrund der Ausbildung von kristallinen Teilschmelzen schwieriger. Die niedrige Viskosität und der Ausfall der Schlacke als Brocken am Vergaserausfluss lassen kurze Schlacken geeigneter für die Flugstromvergasung erscheinen. Jedoch können Kristalle, die groß genug wachsen, den Fluss der entstehenden Teilschmelzen durch chemische und physikalische Effekte reduzieren (Abb. 29).

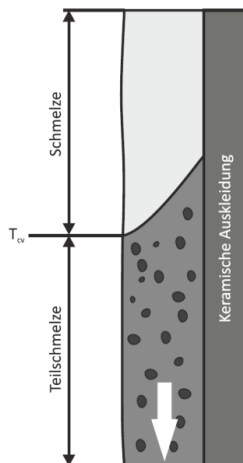


Abbildung 29: Übergang einer Schmelze zu einer Teilschmelze bei der Temperatur kritischer Viskosität T_{cv} an der Wand des Flugstromvergasers¹³

Zusammenfassend ist das Fließverhalten der oberen Schlackeschicht im Vergaser von besonderer Bedeutung. Dieses wird durch die Viskosität beschrieben und zusätzlich durch das Kristallisationsverhalten beeinflusst. Wesentliche Einflussparameter sind die Brennstoffzusammensetzung, die Umgebungsatmosphäre, der Umgebungsdruck und die Oberflächentemperatur. Diese Parameter beeinflussen das Schlackefließverhalten einerseits durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Schmelzpunkte. Andererseits üben sie Einfluss durch die Veränderung der chemischen Schlackezusammensetzung aus. Die Beschreibung des Einflusses der Parameter auf das Schlackefließverhalten ist wesentlicher Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit.

3.7.2 Reaktionskinetik der Brennstoffkomponenten während der Vergasung

Die obere Schlackeschicht baut sich während der Vergasung kontinuierlich aus der Asche der Kokspartikel im Brennstoff auf (s. Kap. 3.3). Kenntnisse über die Reaktionskinetik im Kokspartikel, die den chemischen Aufbau der Schlackeschicht beeinflusst, sind somit essentiell. Den Hauptteil des Kokspartikels macht dabei eine Matrix mit Kohlenstoff (C-Matrix) aus, die auch anorganische Komponenten enthalten kann (grau in Abb. 30). Ein Großteil der anorganischen Verbindungen kommt jedoch in den Mineralaggregaten vor (schwarz in Abb. 30), die im Kokskorn verteilt und von der C-Matrix umschlossen sind.

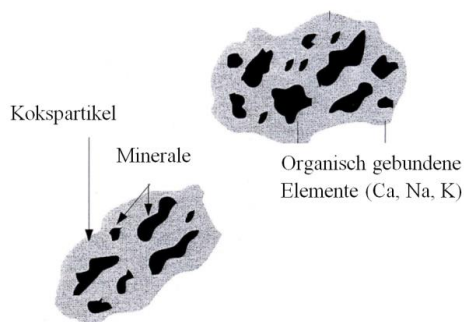


Abbildung 30: Anorganische Komponenten innerhalb eines Kokspartikels

Die Umwandlung der anorganischen Brennstoffbestandteile zu der Schlacke an der Vergaserwand läuft in komplexen Reaktionsketten ab. In dem teiloxidierenden Prozess wird stark um den Sauerstoff konkurriert, der sowohl extern zugesetzt als auch im Brennstoff enthalten ist. Der Großteil des Sauerstoffs entfällt auf die Oxidation des Kohlenstoffs zu gasförmigem CO oder CO₂. Dieser liegt elementar in den Kokspartikeln des Brennstoffes vor oder wird durch die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe aus der flüssigen Brennstoffphase frei. Der hohe Anteil und das hohe Oxidationspotenzial des Kohlenstoffs haben zur Folge, dass der Sauerstoff für die Aschebestandteile schwer verfügbar ist, da diese von der C-Matrix umgeben sind. Dies führt zu reduzierenden

Bedingungen für die meisten anorganischen Bestandteile, in denen Karbonate und Sulfate im Brennstoff für zusätzlich verfügbaren Sauerstoff zur C-Oxidation zersetzt werden.

Zu Beginn der Reaktion trennt die C-Matrix die Aschekomponenten voneinander und behindert so deren Reaktion untereinander (Abb. 30). Zu diesem Zeitpunkt der Vergasungsreaktion kann der notwendige Ionenaustausch nur über die Volumendiffusion durch die Struktur der C-Matrix oder entlang der Mineraleinschlussgrenzen durch Korngrenzendiffusion erfolgen. Da die Transportgeschwindigkeiten beider Diffusionsmechanismen im Kokspartikel nicht hoch sind, laufen die Reaktionen der Ascheeinschlüsse bei vorhandener C-Matrix langsam bis gar nicht ab. Die anorganischen Komponenten reagieren separat oder mit ihren direkten Nachbarn innerhalb der Kokspartikel. Im späteren Verlauf oxidiert die C-Matrix und die Mineraleinschlüsse gelangen einzeln an die Vergaserwand, wo andere Rahmenbedingungen durch Temperatur und Umgebungsatmosphäre vorliegen. Dort beginnt die Reaktion der meisten Aschekomponenten untereinander, deren chemische Zusammensetzungen sich durch die isolierte Reaktion im Kokspartikel verändert haben^{19,87, 88, 89}.

Die wesentlichen Reaktionsverläufe der Aschekomponenten werden im Folgenden übersichtsweise beschrieben. Dabei laufen die Reaktionen parallel ab und beeinflussen sich untereinander.

Das Si liegt als Oxid oder Silikat vor und schmilzt an der Vergaserwand auf. Die Struktur des SiO₂ ermöglicht den Aufbau des Schlackenetzwerkes nach Kap. 3.5.1. Andere Aschekomponenten werden in das SiO₂-Netzwerk integriert und bilden bei schneller Abkühlung eine homogene Schlacke anstelle von separaten Aggregaten.

Ca und Mg liegen mineralisch als Oxide, Karbonate und Sulfate vor, können aber auch in der C-Matrix gebunden sein. Aus der Reduktion der Karbonate und Sulfate durch den Kohlenstoff bilden sich die stabileren Oxide mit hohen Schmelzpunkten, die auch in der Vergaserschlacke nicht vollständig aufschmelzen. Auf Grund der unterschiedlichen Bindungsformen der Erdalkalien und der schnell wechselnden Reaktionsbedingungen für die Kokspartikel werden alle Ca/Mg-Verbindungen zu Oxiden umgewandelt. Ein Teil wird in das SiO₂-Schlackenetzwerk integriert. Dabei steht die leichte Verringerung der Viskosität durch Netzwandlung (s. Kap. 3.5.1) der Erhöhung des Schmelzpunktes gegenüber.

Die Alkalien Na und K liegen meist in Form von Salzen im Brennstoff vor. Die reduzierenden Bedingungen verhindern die Bildung von Oxiden. Durch die geringen Dampfdrücke der Alkalisalze verflüchtigt sich ein Teil in die Gasphase. Der andere Anteil wird in das SiO₂-Netzwerk integriert. Dabei herrscht Konkurrenz mit den Erdalkalien, deren Einbau auf dieselben Positionen energetisch günstiger erfolgt. Die Anzahl freier Erdalkalien, die noch nicht in ihrer oxidischen Form vorliegen, limitierten somit auch den Einbau von Alkalien in die Schlacke^{90,26}.

Die wichtigsten anorganischen Brennstoffkomponenten der Flugstromvergasung und deren Reaktionsverhalten mit Auswirkung auf das Schlackefließverhalten sind Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Relevante Schlackekomponenten und deren Einfluss auf die Viskosität in der Flugstromvergasung

Gruppe	Si	Mg, Ca	Na, K
Verbindungen im Brennstoff	Silikate, SiO ₂	Karbonate, Sulfate	Salze, Hydroxide
Verhalten bei der Schlackebildung	Aufschmelzen und Bildung des Schlackenetzwerkes	1. Bildung hochschmelzender Oxide (MgO, CaO) 2. Einbau in das SiO ₂ -Schlackenetzwerk	1. Verflüchtigung in die Gasphase 2. Einbau in das Schlackenetzwerk nach den Erdalkalien
Auswirkung auf das Schlackefließverhalten	Hohe Si-Gehalte bewirken hohe Schlackeviskositäten	1. Heraufsetzung des Schlackeschmelzpunktes 2. leichte Verringerung der Viskosität, wenn aufgeschmolzen	1. Verunreinigung des Produktgases und Korrosion der Wandauskleidungen durch hohe Reaktivität im Gas 2. signifikante Herabsetzung des Schmelzpunktes und der Viskosität der Schlacke

Das Verständnis der Reaktionsmechanismen ist Grundlage, um das Fließverhalten der Schlacke an der Vergaserwand zu verstehen. So können die Abhängigkeiten von Umgebungsatmosphäre, Umgebungstemperatur, Verweilzeiten im Vergaser und Brennstoffzusammensetzung begründet und bewusst gesteuert werden. Auch Partikelgröße und Porosität der Kokspartikel beeinflussen die Oxidationsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs der C-Matrix und somit die Reaktionen der Aschekomponenten⁹¹⁻⁹³.

Die Kenntnisse über den Ablauf der Reaktionen und deren Beeinflussung können den Vergaserbetrieb energieeffizient gestalten. So kann der effektive Einbau der Alkalien in die Schlacke die Schlackeviskosität und folglich die Betriebstemperatur im Vergaser senken. Ein Bestandteil der Arbeit ist deshalb die Reaktionsketten der Brennstoffkomponenten während der Vergasung experimentell und durch Simulation zu untersuchen und zu beschreiben.

3.7.3 Reaktionsverhalten von K und Na während der Vergasung

Der Einfluss der Alkalien auf die Schlackenviskositäten (s. Kap. 3.5.1) und deren selektiver Einbau in das Schlackenetzwerk (s. Kap. 3.7.2) erfordert eine detailliertere Betrachtung des Reaktionsverhaltens dieser beiden Brennstoffkomponenten in diesem Abschnitt. Dabei wird sich auf Kalium als Hauptbestandteil in den Biomasseaschen und Natrium als Additiv beschränkt. Die teilweise

komplexen Reaktionsverläufe wurden bereits in zahlreichen Arbeiten bei sich unterscheidenden Vergaserbedingungen untersucht^{4, 87, 94-97}.

Das Kalium liegt als Salz oder organisch gebunden in der C-Matrix der Biomasse vor. Als Aschebestandteil ist es innerhalb der Kokspartikel zufällig verteilt^{88, 91, 92, 98}. Bei der Erwärmung der Kokspartikel unter 700 °C werden ca. 20% des K aus KOH und an organischen Verbindungen in die Gasphase abgegeben^{99, 100}. Bei Temperaturen über 700 °C erfolgt die Zersetzung der K-Salze durch Freisetzung von KCl in die Gasphase^{87, 88, 91}. Bei Temperaturen über 900 °C zersetzt sich K_2CO_3 unter Abgabe von KOH in Verbindung mit der Feuchte der Probe^{88, 93}. Während ein Teil des K verdampft, wird ein anderer Teil in stabilere Silikatverbindungen in der Asche eingebaut. Die Silikate können dabei bereits in der rohen Strohbiomasse enthalten sein oder während der Vergasung neu gebildet werden.

Schwefel spielt ebenfalls eine Rolle in der Reaktionskette von K. Ein Teil des S verdampft bei Temperaturen unter 700 °C. Ein weiterer Teil bildet K_2SO_4 , welches stabil bis zum Überschreiten von 1000 °C in der Asche verbleibt⁸⁸. Das Verbleiben von K_2SO_4 bis 1000 °C ist ein Hinweis auf das oxidierende Regime, da sich K_2SO_4 in reduzierender Atmosphäre bei 500 °C zersetzen würde^{93, 101}.

Der Reaktionspfad des Cl beeinflusst das Einbindungsverhalten des K während der Vergasung, da ein großer Anteil als KCl vorliegt. Obwohl bei Zersetzung von KCl 40-60% Chlor bei Temperaturen unter 700 °C freigesetzt werden, kommt es nur zu <20% Freisetzung von K, da ein Großteil des Chlors in der organischen Matrix gebunden und kann so leicht freigesetzt werden^{87, 88, 91}. Der andere Anteil des Cl wird aus der Zersetzung von KCl freigesetzt, wobei das K in anderen Verbindungen (z.B. K_2CO_3) vorerst in der Asche verbleibt. Bei Temperaturen über 700 °C das KCl direkt in die Gasphase über.^{87, 88}

Als Na-Additive eignen sich Na-Karbonate (Na_2CO_3), NaOH oder Na-Silikate. Die Reaktionsverläufe sind im Vergleich zu K auf Grund des höheren Siedepunktes zu höheren Temperaturen verschoben. Die Silikate bilden die stabilste Bindungsform, die als Verbindung zugesetzt werden oder sekundär während der Vergasung entstehen. Das Na schmilzt als Bestandteil des Silikats auf und wird in das Schlackenetzwerk integriert^{89, 102}. Na_2CO_3 zersetzt sich bei ca. 800 °C^{89, 103}, während NaOH bei Temperaturen >1390 °C verdampft¹⁰⁴. Zersetzungsverlauf und die Zersetzungstemperatur beider Additive können durch die Umgebungsatmosphäre und die Brennstoffzusammensetzung verändert werden¹⁰⁵. So bedingen hohe Cl-Gehalte im Brennstoff die sekundäre Bildung von NaCl, welches sich bei Temperaturen ab 800 °C zu gasförmigen NaCl umwandelt^{106, 107}. Hohe Kohlenstoffgehalte im Brennstoff bilden zusätzliches Na_2CO_3 . Der umgebende Kohlenstoff kann durch katalytische Wirkung die Zersetzungstemperatur auf bis zu 600 °C herabsetzen^{106, 105}.

Bei beiden Alkalien können mehrere Reaktionspfade parallel ablaufen. Diese hängen von Brennstoffzusammensetzung, Umgebungsatmosphäre und Temperatur ab. Weiterhin sind kinetische Effekte von Bedeutung. So unterbindet die C-Matrix der Kokspartikel (s. Kap.3.7.2) einen Großteil der Reaktionen von K und Na zu Beginn der Vergasungsreaktionen. Auf das detaillierte

Freisetzungsverhalten beider Alkalien unter Berücksichtigung der kinetischen Aspekte wird experimentell und durch Simulation in dieser Arbeit eingegangen.

3.7.4 Modellierung der Alkalifreisetzung

Die Modellierung der Alkalifreisetzung kann durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mittels Kalkulationssoftware, z.B. FactSage, erfolgen. Stabile chemische Verbindungen werden durch die Minimierung der Gibbs-Energie in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung berechnet⁹¹. Die Gleichgewichtsberechnungen beschreiben geschlossene Systeme, die kinetische Aspekte nicht in die Berechnung mit einfließen lassen können. Die Berechnung der Stabilitätsbereiche von vorgegebenen Brennstoffzusammensetzungen liefert eine Annäherung an die möglichen realen Zusammensetzungen unter den festgelegten T-p-Bedingungen und Atmosphären.

Eine weitere Möglichkeit ist die Einbindung der Kinetik in die Berechnung der Alkalifreisetzung in den Brennstoffen. Dies erfolgt durch die Bestimmung von Reaktivitäten r . Die grundlegende Formel ist dabei in Glg. 25 beschrieben¹⁰⁸.

Gleichung 25:

$$r = k(T, p_i) * f(X_i)$$

Der Parameter k beschreibt den kinetischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Partialdruck p der umgebenden Gasphase i . Die Funktion $f(X_i)$ beschreibt die Änderung der Konversionsrate während der Vergasung z.B. durch Änderung der reaktiven Oberfläche. Dabei wird die Konversionsrate X_i durch den Masseverlust in Abhängigkeit von der Zeit t der gesamten Koksprobe beschrieben (Glg. 26).

Gleichung 26:

$$X_t = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f}$$

Der Parameter m_i ist die initiale Masse vor der Vergasung, m_t die Masse nach einem definierten Zeitpunkt der Vergasung und m_f die finale Masse nach Beendigung der gesamten Vergasungsreaktion. Dabei können verschiedene Reaktionsstufen definiert werden, die das veränderte Einbindungsverhalten von Alkalien und Erdalkalien während der Vergasungsreaktion beschreiben.

Während die Konversionsrate X relativ einfach über den Masseverlust zu bestimmen ist, muss der kinetische Koeffizient k für festgelegte chemische Zusammensetzungen und Rahmenbedingungen empirisch bestimmt werden¹⁰⁸. Dies beschränkt die Anwendung der kinetischen Berechnung über die Reaktivität auf bestimmte Systeme, deren Parameter im Labormaßstab ermittelt werden müssen.

In dieser Arbeit wird deshalb die Berechnung der Alkalifreisetzung im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Programm SimuSage bevorzugt und die Ergebnisse experimentell validiert.

4. Methodik

4.1 Hochtemperaturviskosimetrie

Für die Messung von Viskositäten im Hochtemperaturbereich bis 1600°C wurde ein eigens entwickeltes Messsystem verwendet. Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 31 dargestellt^{13, 76}.

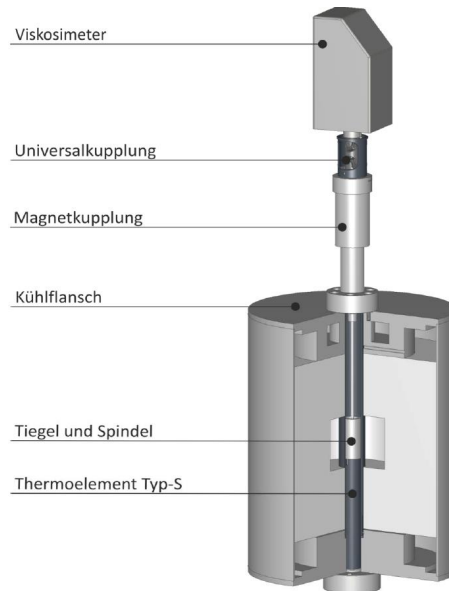


Abbildung 31: Versuchsaufbau für die Viskositätsmessung¹³

Zur Messung der Viskosität dient ein zylindrisch-konzentrisches Messsystem (s. Kap. 3.6.3). Ein handelsübliches Rotationsviskosimeter ist über eine Universalkupplung mit der Messspindel verbunden, die in den Tiegel mit aufgeschmolzenem Probenmaterial eintaucht. Tiegel und Spindel sind von einem Al_2O_3 -Keramikrohr umgeben und befinden sich im Ofeninnenraum. Der Ofeninnenraum wird von drei Widerstandsheizelementen aus MoSi_2 der Firma Kanthal, Schweden auf bis zu 1850 °C aufgeheizt. Zur Kontrolle der Temperatur in der aufgeschmolzenen Probe wird ein Thermoelement direkt am Sockel des Tiegels platziert. Die Temperatur zwischen Heizelementen und Tiegelmateriale kann sich um bis zu 100 K unterscheiden.

Als Tiegelmateriale wird Molybdän verwendet. Es ist unter reduzierenden Bedingungen auch bei hohen Temperaturen stabil und verhält sich auch in oxidischen Schmelzen inert. Die reduzierenden Bedingungen werden durch permanente Ar/H_2 -Begasung erreicht. Da das Molybdän bereits unter leicht oxidierenden Bedingungen oxidiert und bei Temperaturen >800 °C sublimiert, muss der Ofenraum gut abgedichtet sein¹³. Die benötigte Probenmenge wird in einem mehrstufigen Einschmelzprozess des Probenmaterials in den Tiegel eingeschmolzen.

Die Viskositätsbestimmung erfolgt über das Viskosimeter des Typs RC1 (RheoTec, Dresden, Deutschland). In dem Gerät werden das Drehmoment M bis zu einem Maximum von 50 mN*m und die Drehzahl n bis 400 min⁻¹ gemessen. Üblicherweise werden zu festgelegten Drehzahlen die zugehörigen Drehmomente ermittelt.

Aufgrund der Entfernung vom Viskosimeter zur Probe ist eine Mindestlänge der Messspindel nötig. Diese führt zu leichten Unwuchten im Messsystem und verhindert die Messungen im engen Spalt (s. Kap. 3.6.3.1). Es lässt sich eine Messung im „weiten Spalt“ realisieren, die durch ein niedriges Verhältnis vom Radius der Messspindel r_i zum Innenradius des Tiegels r_a ($r_i / r_a = 0,48$) gekennzeichnet ist. Dies führt auch zu niedrigeren Winkelgeschwindigkeiten ω (Abb. 32).

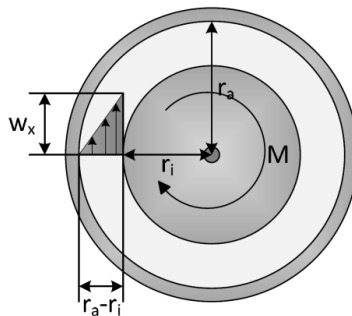


Abbildung 32: Schematisierte Methodik des Messverfahrens in einer konzentrischen Geometrie ¹³

Durch den höheren Abstand von innerem zu äußerem Zylinder verursachen Sekundärströme, Fließinstabilitäten oder turbulentes Fließverhalten Messungenauigkeiten. Durch den Mindestabstand zwischen Tiegelinnenwand und Messspindel kann jedoch die Unwucht der Messspindel vernachlässigt werden. Deshalb wird die Viskosität in diesem Versuch durch Relativmessungen von Messbecher zu Messkörper direkt bestimmt und durch die Gerätekonstante k korrigiert. Für die Viskosität ergibt sich eine Abhängigkeit von den Variablen M , n und k in Glg. 27.

Gleichung 27:

$$\eta = k \cdot \frac{M}{n}$$

Die Gerätekonstante k wird nun durch Messstandards mit tabellierter Viskosität bestimmt. Weiterhin wird ein Temperaturprofil ermittelt, um die Temperaturunterschiede zwischen Probenmaterial und Thermoelement am Tiegel zu beschreiben. Die Abweichung von ca. 20 K wird in den Messergebnissen berücksichtigt.

Die Messung der Viskositäten erfolgt isotherm nach den Parametern aus Tabelle 14. Die Probe wird auf eine Temperatur oberhalb der Fließtemperatur der Schlacke erhitzt und dann stufenweise in 25 K-

Schritten abgekühlt. Auf jeder Stufe erfolgt eine Wartezeit von ca. 50 min zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts. Dann erfolgt die Bestimmung des Drehmoments in Abhängigkeit der Drehzahlen. Die angefahrenen Drehzahlen werden auf 22 Messungen innerhalb des Messbereichs des Viskosimeters aufgeteilt. Aus den ermittelten Größen lässt sich nach Gleichung 27 die Viskosität errechnen. Der Mittelwert aus den 22 Messungen ergibt den verwendbaren Viskositätswert.

Tabelle 14: Messbedingungen für die Viskositätsmessung

Temperaturbereich [°C]	Temperaturstufen [K]	Anzahl der Messungen pro T-Stufe	Drehzahlbereich [s ⁻¹]	Drehmomentbereich [mN*m]
900-1600	25	22	1-400	0,1 - 40

4.2 Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS)

Mit dem MBMS-System ist es möglich, die Gasphase auf ihre freigesetzten Bestandteile während einer Verbrennung, Vergasung oder Pyrolyse zu analysieren. Dafür wird das MBMS mit einem Hochtemperaturofen gekoppelt (Abb. 33). Genauere Beschreibungen sind in Wolf et.al. und Bläsing et al. gegeben¹⁰⁹⁻¹¹¹.

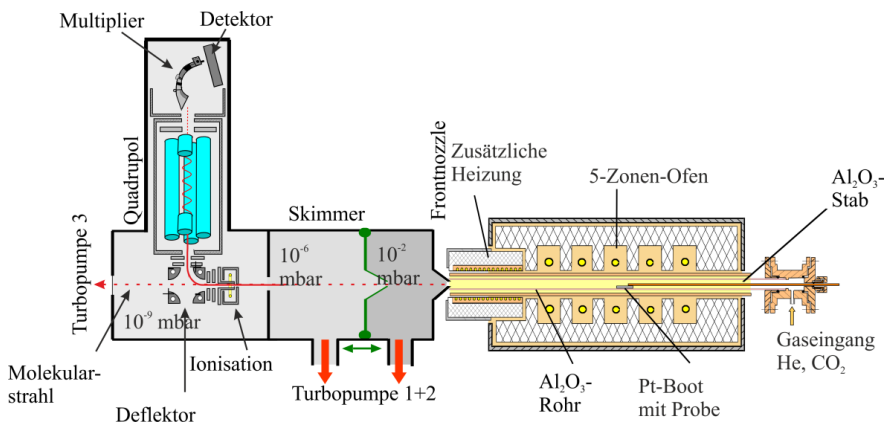


Abbildung 33: Schematische Darstellung des MBMS-Versuchsaufbaus

Ein Platinboot wird mit der zu untersuchenden Probe durch ein Al₂O₃-Rohr in den wärmsten Bereich des 5-Zonen-Ofen an einem Al₂O₃-Stab hineingeschoben. Der Probeneingang ist abgedichtet und ermöglicht die thermochemische Umwandlung bei verschiedenen Atmosphären. Durch die Befestigung an dem Al-Stab kann die Probe wieder herausgezogen werden und so können festgelegte Verweilweiten für die Probe im Ofen realisiert werden.

Die zu analysierende Gasphase gelangt über den Spülgasstrom durch einen Einlassöffnung mit einem Durchmesser von ca. 300 μm in das MBMS-System. Eine zusätzliche Heizung am Ofenausgang verhindert dabei vorzeitiges Kondensieren. Die Gasphase wird durch einen leichten Unterdruck von 10^{-2} mbar in die erste Vakuumkammer eingesaugt. Ein Teil der Gasphase aus der ersten Vakuumkammer wird wiederum über einen Skimmer mit 1 mm Durchmesser in die zweite Vakuumkammer mit 10^{-6} mbar gesaugt. Dabei bildet sich ein Molekularstrahl aus (rot in Abb. 33), der durch noch größeren Unterdruck in die dritte Vakuumkammer gezogen wird. Das Vakuum und das Volumen der Vakuumkammern verhindern Interaktionen des Molekularstrahls mit den übrigen Gasmolekülen in den Kammern und ermöglichen so die Ionisierung der Moleküle. Die zugeführte Ionisierungsenergie kann durch ein Filament gesteuert und so die Stärke der Signale angepasst werden. Durch ein Deflektor-System gelangen die Ionen in ein Quadrupol-System, welches die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) selektiert. Das Signal der gefilterten Ionen wird verstärkt und anschließend detektiert. Die Auswertesoftware berechnet eine Funktion in Abhängigkeit der Zeit zu dem m/z -Verhältnis vorher definierter Massen. Dabei werden 10 Scans aller definierten Massen pro Sekunde durchgeführt.

4.3 Analytische Methoden

Die analytische Charakterisierung der Proben erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch Fachpersonal in den entsprechenden Laboren des Forschungszentrums. So wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX) und die Röntgendiffraktometrie (XRD) institutsintern in Absprache mit den Herren Dr. Wessel und Dr. Grüner (beide REM/EDX) und Herrn Ziegner (XRD) angefertigt. Die chemischen Analysen (Elementaranalyse, ICP-OES, Ionenchromatographie) wurden vom zentralen Analytiklabor des Forschungszentrums Jülich (ZEA-3) übernommen.

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren und liefert hohe Auflösungen bis in den Mikrometerbereich. Das Mikroskop wird mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) kombiniert, der die chemische Analyse von einzelnen Punkten oder Profilen im Bild ermöglicht. Grundlage des Verfahrens ist ein Elektronenstrahl, der mit einer Glühkathode erzeugt wird und auf die Probenoberfläche trifft. Durch die punktuell zugeführte Energie werden verschiedene Signale emittiert:

1. Sekundärelektronen (SE) entstehen durch unelastische Stöße der Primärelektronen im Elektronenstrahl mit der Probe. Sie schlagen sekundäre Elektronen der Probe aus ihrer Bahn, die dann detektiert werden. Die Ausbeute der SE wird in Graustufen dargestellt und bringt primär Erkenntnisse

über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Erhöht sich die Primärstrahlenergie, dringt dieser tiefer in die Probe ein und das SE-Signal wird schwächer.

2. Rückstreuелеktronen (BSE, engl. backscattered electrons) entstehen durch elastische Stöße der Primärelektronen mit der Probe. BSE-Elektronen sind wesentlich höher energetisch als SE-Elektronen und können auch bei hohen Eindringtiefen des Elektronenstrahls gut detektiert werden. Die Ausbeute an Rückstreuелеktronen erhöht sich mit der Ordnungszahl der enthaltenen Elemente. Über Graustufen können so Elemente mit höheren und niedrigeren Ordnungszahlen im Bild unterschieden werden. Hellere Bereiche stehen für Elemente mit höheren Ordnungszahlen. Die Intensität des BSE-Signals kann durch Beschleunigungsspannung und Einfallswinkel des Elektronenstrahls angepasst werden.

3. Neben den Elektronen als vorrangig bildgebende Signale wird durch den auftreffenden Elektronenstrahl auch Energie in Form von Röntgenstrahlung frei. Diese Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und kann mit dem entsprechenden EDX-Detektor aufgelöst werden. So kann die chemische Zusammensetzung ortsauflösend in Kombination mit dem SE oder dem BSE-Signal bestimmt werden. Die Intensität des EDX-Signals wird von der Ordnungszahl (Z), der Absorption (A) durch andere Elektronen und der Fluoreszenz (F) durch sekundäre Anregungen beeinflusst und muss entsprechend durch die ZAF-Korrektur korrigiert werden.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit war die chemische Zusammensetzung der Proben von Bedeutung. Folglich wurde das BSE-Signal für die Bildgebung verwendet. Die Graustufen im BSE-Bild ermöglichen die Auswahl von Messpunkten, an denen die chemische Zusammensetzung detailliert mit dem EDX-Detektor bestimmt wurde. Dies gestattet die Beschreibung von lokal variierender chemischer Zusammensetzung in den Proben. Die Proben wurden eingebettet, angeschliffen und zur Vermeidung von Überladung mit Iridium beschichtet, welches die durch den Elektronenstrahl entstehende Energie schnell ableitet. Für Untersuchungen wurde in Gerät der Firma Zeiss, Typ MERLIN verwendet. Es wurde mit einem Arbeitsabstand von konstant 7 mm zur Probe und einer Beschleunigungsspannung von 7 kV gearbeitet.

4.3.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung von Mineralphasen und deren Kristallstrukturen eignet sich die Röntgendiffraktometrie. Dabei wird die Eigenschaft von Kristallgittern genutzt, monochromatisches Röntgenlicht zu beugen. Die Röntgenstrahlung wird an dem Gitterpunkt einer Netzebene in einem spezifischen Winkel gebeugt. Im Kristall liegen mehrere Netzebenen im Abstand d übereinander. Die Beschreibung der Gesetzmäßigkeit erfolgt durch die Bragg-Brentano-Gleichung (Glg. 28).

Gleichung 28:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$$

Dabei ist n ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , welche im Einfallswinkel θ_{hkl} bei einem Netzebenenabstand von d_{hkl} gebeugt wird. Unter Einhaltung der Bragg-Brentano-Geometrie wird die gebeugte Röntgenstrahlung als Röntgenreflex detektiert. Die Winkel ($2\theta_{hkl}$) der Röntgenreflexe sind für die Kristallstrukturen charakteristisch und ermöglichen deren Identifizierung anhand des spezifischen Beugungsmusters. Über die Intensität der Röntgenreflexe lässt sich eine Quantifizierung der Phasen abschätzen. Die Ausgabe erfolgt in Diffraktogrammen, in denen die Intensität der Röntgenstrahlung gegen die Bragg-Winkel ($2\theta_{hkl}$) aufgetragen wird.

Die Proben werden zu feinem Pulver gemahlen und auf einen Si-Probenträger aufgebracht. In den Diffraktometern D4 Endeavor der Firma Bruker und EMPYREAN der Firma PANalytical werden sie dann in Bragg-Brentano-Geometrie analysiert. Es kommt eine Cu-Anode mit spezifischer Wellenlänge zum Einsatz und die Geräte werden mit Beschleunigungsspannungen von 40 keV und Strömen von 40 mA betrieben. Die Einstellung der Bragg-Winkel wurde dabei dynamisch an die Probenanforderungen angepasst und lag in der Regel zwischen 0,02 und 0,01 ° $2\theta_{hkl}$ pro Messpunkt. Die Identifizierung der Mineralphasen erfolgt über die PDF-2 der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), herausgegeben vom International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Bestimmte Materialien, z.B. Gläser und Kohlenstoff, verhalten sich röntgenamorph. Die Röntgenstrahlung wird nicht als einzelner Reflex, sondern als diffuses Beugungsmuster zurückgeworfen, welches sich über weite Winkelbereiche 2θ erstreckt. Eine Identifizierung ist somit unmöglich. Zusätzlich überlagern die breiten Beugungsmuster die scharfen Reflexe anderer Mineralphasen mit Röntgenreflexen. Dies führt zu einer erschwerten Phasenbestimmung von glasartigen oder kohlenstoffreichen Proben und limitiert die Untersuchung der kohlenstoffreichen Proben in dieser Arbeit auf qualitative bis semi-quantitative Ergebnisse.

4.3.3 Chemische Analysen

Für die eindeutige Charakterisierung der untersuchten Proben sind chemische Analysen unverzichtbar. Dabei wurden für verschiedene Elemente in den Proben spezifische Analyseverfahren angewandt.

4.3.3.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Der Sauerstoff berechnet sich aus der Differenz der vier übrigen analytisch ermittelten Elemente. Auf die aufwendige analytische Bestimmung des Sauerstoffs wurde aus diesem Grund verzichtet.

Für die Bestimmung von N und H werden die Proben in einen Graphittiegel zu ca. 1 g eingewogen. Der Tiegel wird unter Sauerstoffabschluss mittels Widerstandsheizung erhitzt. H wird als H₂O durch Infrarotspektroskopie und N als N₂ durch Wärmeleitfähigkeitsdetektion bestimmt. Dabei wird das Analysegerät der Leco CS600 der Firma Leco verwendet.

C und S werden mit dem Analysegerät LECO TCH600 bestimmt. Dazu wird 1 g Probenmaterial eingewogen und unter reinem Sauerstoff vollständig oxidiert. C reagiert zuerst zu CO und dann weiter zu CO₂. S wird zu SO₂ oxidiert. CO₂ und SO₂ werden dann über Infrarotspektroskopie detektiert.

Die Analyse liefert Ergebnisse mit hoher Richtigkeit und Reproduzierbarkeit mit einer Standartabweichung von 1-3%. Die instrumentelle Nachweisgrenze liegt 0,5 ppm. Detailliertere Informationen sind in den Produktdatenblättern der Firma LECO zu finden.

4.3.3.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der meisten anorganischen Komponenten wird die ICP-OES benutzt. Durch das induktiv gekoppelte Plasma werden die untersuchten Atome angeregt und nehmen Energie auf. Diese Energie wird kurz danach wieder abgegeben und eine charakteristische Strahlung emittiert. Die spektrale Auflösung der Strahlung sowie die Identifizierung der Emissionsspektren ermöglichen deren Zuordnung zu den enthaltenen Elementen und geben so qualitative Ergebnisse aus. Anhand der Proportionalität von Strahlungsintensität und Elementkonzentration wird die Probe anschließend durch Software quantifiziert.

Die Probe muss flüssig in das Messsystem eingebracht werden. Feste Proben müssen deshalb durch Mikrowellen-, Hochdruck-, Schmelz- oder Säureaufschlüsse in die flüssige Form gebracht werden. Für die hier analysierten Proben wurde Lithiumborat als Aufschlussmittel benutzt, welches in einem Verhältnis von 5:1 in 3 h auf 1050 °C geheizt wurde und 30 min bei dieser Temperatur gehalten wurde. Die Schmelze wurde anschließend in 5%iger Salzsäure gelöst und mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 50 ml aufgefüllt.

Die flüssige Probe wird über ein Zerstäubersystem in das induktiv erzeugte Argonplasma eingebracht und angeregt. Die Emissionsspektren werden in einem Spektrometer in einzelne Wellenlängen zerlegt und analysiert. Die Intensitäten der Spektrallinien werden mit CID-Halbleiterdetektoren gemessen. Dabei kommen 3 Geräte zum Einsatz (TJA-IRIS-INTREPID, Thermo Scientific iCAP6500 und Thermo Scientific iCAP7600), die in ihrer Gesamtheit einen Wellenlängenbereich von 166-847 nm abdecken. Geeicht wird mit Standardlösungen aus gemischten Multielementlösungen.

Mit diesem Verfahren können ca. 70 Elemente sicher bis zu einem Gehalt von 1 ppm erfasst werden. Die Messgenauigkeit beträgt 1-3% für Hauptelemente und ± 10-30% für Spuren.

4.3.3.3 Ionenchromatographie

Für die Erfassung des Chloridgehaltes der untersuchten Proben wird die Ionenchromatographie benutzt. Die Methode bestimmt Ionen, die an festen Adsorbentien, je nach Art und Größe, unterschiedlich gebunden werden. Als Adsorbentien werden Ionenaustauscher mit niedriger Kapazität (HPIC = High Performance Ion Chromatography), total sulfonierte Kationenaustauscher hoher Kapazität (HPICE = High Performance Ion Chromatography Exclusion) oder neutrale Harze mit einer mobilen Trennphase (MPIC = Mobile Phase Ion Chromatography) benutzt. Die Probe wird in Lösung analysiert und in die Chromatographiesäule geleitet. Die zu bestimmenden Cl-Ionen bleiben an einem spezifischen Adsorbenten hängen. Über die Retentionszeiten der Ionen in der Säule kann so der Cl-Gehalt qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Der Nachweis erfolgt durch Leitfähigkeit, Lichtabsorption oder Amperometrie der stationären Phase, die den Ionenaustauscher durchlaufen hat.

4.4 Viskositätsmodell

Als Grundlage für die Berechnung der Viskosität von oxidischen Schmelzen wird in dieser Arbeit das Viskositätsmodell von Wu 2015^{6 112} benutzt. Es benutzt die chemische Zusammensetzung der Schmelze und berechnet daraus die logarithmierte Viskosität für einen Temperaturbereich von 900-1600 °C. Die errechneten Viskositätswerte können dann in Abhängigkeit von der Temperatur durch eine Viskositätskurve dargestellt werden. Der theoretische und methodische Hintergrund der Viskositätsberechnung wird in diesem Abschnitt übersichtsweise erklärt. Detaillierte Informationen und Herleitungen sind der Arbeit von Wu 2015¹¹² zu entnehmen.

Als Grundlage wurde zuerst ein Modell für reine Oxide und binäre Systeme entwickelt, welches dann schrittweise auf Multikomponent-Systeme bestehend aus $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ erweitert wurde und anschließend durch Al_2O_3 und $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ ergänzt wurde. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wird die finale Modellerweiterung verwendet (s. Kap. 4.4.5), mit deren Hilfe die Viskositäten schnell aus der Zusammensetzung der schlackebildenden Oxide im System $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO--Fe}_2\text{O}_3$ berechnet werden können. Ein Vergleich und eine Validierung der mit dem Modell berechneten Viskositätswerte mit den experimentell ermittelten Werten ist wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit.

4.4.1 Modellgrundlage

Als theoretische Basis dient die innere Reibung als Ursache für viskoses Verhalten. Dabei hängt die Viskosität neben Menge, Größe und Form der Teilchen im Fluid auch von Interaktionen zwischen den Teilchen ab. Aus diesem Grund muss der Einfluss der Struktur im Zusammenwirken mit der Temperatur und chemischen Zusammensetzung mit einberechnet werden.

Als mathematische Grundlage dient der Ansatz von Arrhenius (s. Kap. 3.6.5.1), der sich für die temperaturabhängige Berechnung der Viskosität eignet. Unter der Einbindung der Annahmen von

Weymann-Frenkel (s. Kap. 3.6.5.1), entsteht Gleichung 29, welche annehmbare Viskositätswerte in Einkomponentensystemen liefert, die unabhängig von der chemischen Zusammensetzung sind.

Gleichung 29:

$$\ln \eta = \ln A + 1000 \cdot B / T$$

$$B = E_{\eta} / (1000 \cdot R)$$

A und B sind empirisch ermittelte Materialkonstanten, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante. E_{η} ist die Aktivierungsenergie, um das viskose Fluid in Bewegung zu versetzen.

4.4.2 Modellerweiterung durch Assoziate

Um den Einsatzbereich des Modells zu erweitern, wurde eine Strukturabhängigkeit in das Modell eingearbeitet. Hinweis auf einen Einfluss der Struktur auf die Viskosität gibt dabei ein nicht linearer Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Viskosität, der bei konstant gehaltener Temperatur auf die Struktur zurückzuführen ist¹¹³. Der stärkste Einfluss auf die Struktur von Schmelzen wird dabei durch die Polymerisierung von SiO_4^{4-} -Tetraedern hervorgerufen. Die einzelnen Tetraeder ordnen sich in Überstrukturen an und bilden Ketten, Ringe oder ein Netzwerk. Im großen, zusammenhängenden Netzwerk ist die Viskosität am höchsten. Werden Netzwerkwandler (s. Kap. 3.5.1) zugeführt, verkleinert sich das Netzwerk und es entstehen Ringe oder Ketten bis hin zu einzelnen Tetraeder-Monomeren. Die Viskosität sinkt auf Grund der sinkenden Stabilität des Netzwerks.

Zur Beschreibung der Tetraederstrukturen in Kombination mit Netzwerkwandlern (z.B. Ca, Na, K, Mg) werden Assoziate definiert. Dabei wird das Assoziaten-Modell (s. Kap. 3.6.5.3) erweitert und auf relevante Oxidsysteme im Rahmen von Kohle- und Biomasseschlacken angepasst. Die Assoziate mit deren Struktureinheiten werden einzeln definiert (Tab. 15). Die Bildungsbereiche und Stabilitäten der Assoziate bei definierter chemischer Zusammensetzung und Temperatur werden über deren Gibbs-Energien berechnet¹¹⁴. Die SiO_4^{4-} -Tetraeder, als Teil der Assoziate, polymerisieren untereinander und können Ketten, Ringe und schließlich ein Netzwerk aufbauen. Diese automatische Polymerisierung wird als Selbstpolymerisierung beschrieben und wird vorerst auf binäre Systeme beschränkt.

Tabelle 15: Im Modell definierte Assoziate mit Struktureinheiten für Oxide in binären Systemen

Verbindung	Assoziat	Struktureinheit
------------	----------	-----------------

SiO ₂	Si ₂ O ₄	SiO₂
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	AlO_{1,5}
CaO	Ca ₂ O ₂	CaO
MgO	Mg ₂ O ₂	MgO
Na ₂ O	Na ₂ O	NaO_{0,5}
K ₂ O	K ₂ O	KO_{0,5}
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	0,75* Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Al₃SiO_{6,5}
CaSiO ₃	CaSiO ₃	CaSiO₃
Ca ₂ SiO ₄	0,66* Ca ₂ SiO ₄	Ca₂SiO₄
MgSiO ₃	MgSiO ₃	MgSiO₃
Mg ₂ SiO ₄	0,66* Mg ₂ SiO ₄	Mg₂SiO₄
Na ₄ SiO ₄	0,4*Na ₄ SiO ₄	Na₄SiO₄
Na ₂ SiO ₃	0,66* Na ₂ SiO ₃	Na₂SiO₃
Na ₂ Si ₂ O ₅	0,5*Na ₂ Si ₂ O ₅	NaSiO_{2,5}
K ₂ SiO ₃	0,66* K ₂ SiO ₃	K₂SiO₃
K ₂ Si ₂ O ₅	0,5* K ₂ Si ₂ O ₅	KSiO_{2,5}
K ₂ Si ₄ O ₉	0,33* K ₂ Si ₄ O ₉	K_{0,5}SiO_{2,25}
CaAl ₂ O ₄	0,66*CaAl ₂ O ₄	CaAl₂O₄
MgAl ₂ O ₄	0,66*MgAl ₂ O ₄	MgAl₂O₄
KAlO ₂	KAlO ₂	KAlO₂
NaAlO ₂	NaAlO ₂	NaAlO₂

4.4.3 Modellerweiterung auf Mehrphasensysteme mit SiO₂–CaO–MgO–Na₂O–K₂O

Nach der Definition der Assoziate für oxidisch binäre Systeme kann das Viskositätsmodell nun auf mehrphasige Systeme erweitert werden. Die Viskosität in Mehrphasengemischen wird in die ideale Viskosität und die Excess-Viskosität unterschieden.

Die ideale Viskosität basiert auf der Annahme, dass die Assoziate als diskrete, endliche Struktureinheiten nicht untereinander polymerisieren. Diese diskreten Struktureinheiten sind in Tabelle 15 fett markiert. Da die einzelnen Assoziate so als Monomere betrachtet werden, wird der Rahmen involvierter Assoziate begrenzt und die Berechnung vereinfacht.

Bei der Berechnung der Excess-Viskosität bilden die Assoziate durch Polymerisierung Netzwerkstrukturen. Wird die Größe des Netzwerks durch Überschreitung eines Grenzwertes überschritten, kommt es zu einer signifikanten Viskositätserhöhung. Ab diesem Punkt wird die

Excess-Viskosität berechnet. Um die Anzahl der Modellparameter und somit die Rechenzeit zu reduzieren, wird unterhalb dieses Grenzwertes die Polymerisierung nicht in Betracht gezogen. Die Beschreibung der Excess-Viskosität beschränkt sich auf die Einführung von zwei definierten SiO₂-Clustertypen, in denen die meisten Schmelzen polymerisieren.

Die Viskosität wird mit dieser Modellerweiterung über die Gleichung 30 berechnet:

Gleichung 30:

$$\ln \eta = \ln \eta_{ideal} + \ln \eta_{excess} \\ = (\sum_i X_i * \ln \eta_i) + (\ln \eta_{SiO_2-pol})$$

Für die Berechnung der idealen Viskosität beschreibt X_i den Stoffmengenanteil der im System vorkommenden Assoziat. η_i wird über den Arrhenius-Ansatz beschrieben (Glg. 31):

Gleichung 31:

$$\ln \eta_i = A_i + B_i/T \quad (T\text{- Temperatur; } A, B \text{ – Materialkonstanten})$$

Auch die Excess-Viskosität η_{SiO_2-pol} wird über den Arrhenius-Ansatz berechnet und der Polymerisierungsgrad der SiO₂-Cluster n_j wird mit der Konstante j erweitert (Glg. 32). Durch den Gewichtungsfaktor $X_{SiO_2}^{n_j}$ wird der relative Beitrag der Excess-Viskosität zur Gesamtviskosität beschrieben.

Gleichung 32:

$$\ln \eta_{SiO_2-pol} = \sum_j (A_{(SiO_2)_{n_j}} + (B_{(SiO_2)_{n_j}}/T) * (X_{SiO_2}^{n_j})$$

Für die Berechnung der Mehrkomponentensysteme wurde das Basismodell in Glg. 30 schrittweise um ternäre Assoziat erweitert. Dabei können bestimmte Systeme, wie z.B. SiO₂-MgO-CaO aus den bereits definierten Assoziatsystemen SiO₂-MgO und SiO₂-CaO extrapoliert werden. Modellparameter und Konstanten bleiben gleich und es müssen keine neuen Assoziat definiert werden, die die Rechenzeit des Modells unnötig erhöhen. In anderen Systemen, wie z.B. K₂O-MgO-SiO₂ ist keine Extrapolation möglich. Deshalb wurden insgesamt die 4 neuen ternären Assoziat Na₂Si₆CaO₁₆, K₂SiCaO₄, K₂SiMgO₄ und K₂Si₅MgO₁₂ dem System hinzugefügt.

4.4.4 Modellerweiterung mit Al₂O₃

Die bereits im Modell integrierten Oxide können nun durch Al_2O_3 ergänzt werden. Dieses nimmt eine Sonderstellung bei der Berechnung der Viskosität ein, da es als Amphoter sowohl die Viskosität erhöhen als auch erniedrigen kann (s.Kap. 3.5.1). Dies hat vor allem auf die Berechnung der Excess-Viskosität η_{excess} Einfluss und resultiert in der Definition weiterer Assoziat mit Al_2O_3 .

So werden 15 neue Assoziat mit integriertem Al_2O_3 definiert, die in drei Gruppen mit netzwerkbildenden und netzwerk wandelnden Eigenschaften eingeteilt werden. Dabei wird in die Netzworfbildung aus reinen AlO_4 -Tetraedern und aus der Kombination von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern unterschieden.

Neben der Selbstpolymerisation der Si-Al-Assoziat kann im Fall von Aluminium noch die Interpolymerisation auftreten. Hier dringen einzelne AlO_4 -Tetraeder in die SiO_2 -Netzwerkstruktur ein und bilden erst jetzt Assoziat. Nach der Assoziatbildung unterscheidet sich die Interpolymerisation nicht mehr von der Selbstpolymerisation und wird durch die gleichen Assoziat beschrieben. Der wesentliche Unterschied ist der plötzliche Anstieg der Viskosität bei der Interpolymerisation durch die Überschreitung eines kritischen Wertes.

Für die Berechnung der Excess-Viskosität für den Sonderfall Al_2O_3 ergeben sich somit folgende Berechnungen nach Glg. 33, die entsprechend dem Einfluss der Selbst- und Interpolymerisation von Al_2O_3 angewandt werden müssen.

Gleichung 33:

$$\ln \eta_{\text{excess}} = \ln \eta_{\text{self-pol.}} + \ln \eta_{\text{inter-pol.}}$$

1. $= \sum_j (A_{(\text{SiO}_2)_{n_j}} + (B_{(\text{SiO}_2)_{n_j}} / T) * (X_{\text{SiO}_2}^{n_j})$
2. $= \sum_k (A_{(\text{Si-Al})_k} + (B_{(\text{Si-Al})_k} / T) * (X_{(\text{Si-Al})_k}^{n_k})$
3. $= \sum_m (A_{(\text{Si-Al})_m} + (B_{\text{Si-Al}_m} / T) * (X_{(\text{Si-Al})_m} * X_{\text{SiO}_2}^{n_m})$

Die 1. Zeile berechnet die Excess-Viskosität durch Selbstpolymerisation des SiO_2 nach Glg. 32. In der 2. Zeile wird die Selbstpolymerisation von AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern ausgeführt und die Excess-Viskosität entsprechend berechnet. Der Parameter X beschreibt den Grad der Selbstpolymerisation durch die Si- Assoziat $X_{\text{SiO}_2}^{n_j}$ und durch die Si-Al-Assoziat $(X_{(\text{Si-Al})_k}^{n_k})_k$ in den Gleichungen. So wird der relative Beitrag der Excess-Viskosität zur Gesamtviskosität ermittelt. Die ausgewählten Assoziat werden durch die Konstanten A und B beschrieben, die von der chemischen Zusammensetzung abhängen. In der 3. Zeile erfolgt die Berechnung der Interpolymerisation der Al_2O_3 Tetraeder. Dabei beschreibt $X_{\text{SiO}_2}^{n_m}$ den Grad der Interpolymerisation und die Bildung der neuen Si-Al-Assoziat $(\text{Si-Al})_m$.

Die modifizierte Berechnung der Excess-Viskosität wird nun in die Berechnung von η_{excess} im Basismodell in Gleichung 30 integriert.

4.4.5 Modellerweiterung mit FeO/Fe₂O₃

Im nächsten Schritt kann das Viskositätsmodell zusätzlich um Eisen erweitert werden. Dabei ergibt sich das Problem verschiedener Oxidationszustände. Zweiwertiges Eisen (Fe²⁺) reagiert als Netzwerkwandler, während 3-wertiges Eisen (Fe³⁺) amphoter als Netzwerkwandler oder Netzbildner reagiert. So werden hier 14 neue Assoziante definiert, die in 3 Gruppen als Netzwerkformer, Netzwerkwandler und als Ladungsausgleich für Al³⁺ eingeteilt werden.

Je nach Oxidationszustand der Schmelze kann der Anteil von Fe²⁺/Fe³⁺ bestimmt werden. Er hängt von Umgebungsdruck, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ab. Darauf basierend können die entsprechenden Assoziante verwendet werden. Die modifizierte Berechnung der η_{excess} von Fe²⁺/Fe³⁺ wird nun analog zur Berechnung der η_{excess} von Al₂O₃ in das Basismodell in Gleichung 30 integriert.

4.5 Thermodynamische Modellierung

Für die thermodynamische Modellierung wurde das Softwarepaket SimuSage verwendet¹¹⁵⁻¹¹⁷. Massenströme und deren chemische Zusammensetzung können interaktiv über ein Flowsheet definiert werden. Druck und Temperatur können für mehrere thermodynamische Prozesse innerhalb des Flowsheets festgelegt werden. Dabei kann die veränderte chemische Zusammensetzung der Massenströme nach jedem Prozess ausgegeben und bilanziert werden.

Den Berechnungen liegt eine thermochemische Datenbank zugrunde. Über die Minimierung der Gibbs-Energien werden die Phasengleichgewichte berechnet und die Menge stabiler Schmelz- und Kristallphasen unter Einhaltung der Massebilanz berechnet. Erreicht eine Lösung oder Phase eine Aktivität von 1 bei der Berechnung, bildet sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht.

Dem Programm liegen Routinen der Software ChemSage zugrunde, die für die Berechnung von idealen Mischungen, sowie für einige nicht ideale Mischungen genutzt werden. Das in dieser Arbeit erstellte Modell nutzt für die Berechnung der Gasphasen das Modell der idealen Mischphasen (IDMX). Für die Berechnung der Schlackephasen wird das Modell der einfachen Assoziante auf Basis des Redlich-Kister-Muggianu-Polynoms (RKMP)^{118, 119} verwendet. Für alle anderen Lösungen wird ein von Sundman and Ågren formulierter Ansatz zur Berechnung regulärer Lösungen bei mehr als zwei Untergittern angewendet¹²⁰.

Um die Rechenzeit und Komplexität des Modells gering zu halten, wird die thermochemische Datenbank auf die chemischen Verbindungen thermischer Umwandlungsprozesse von Kohlen und Biomassen begrenzt. In der Arbeit von Dohrn¹²¹ wurde bereits eine solche Datenbank erstellt, um die chemische Zusammensetzung von geschmolzenen Kohleaschen mit SimuSage zu beschreiben. Da Biomassen und Kohlen ähnliche chemische Zusammensetzungen bezüglich der Hauptelemente aufweisen (siehe Kap. 3.1.2), können die Inhalte der Datenbank auch in den verwendeten Modellen dieser Arbeit angewandt werden. Wesentliche Elementgruppen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Elemente, die in der thermochemischen Datenbank genutzt wurden.

Gruppe	Elemente
Alkalien	Na, K
Erdalkalien	Mg, Ca
Netzwerkbildner	Si, (Ti, P)
Amphotere	Al, Fe
Elemente der Elementaranalyse	C, H O, N, S
Halogenide	Cl

Die Erstellung der Datenbank erfolgte über das Programm FactSage. Hier wurden Gasverbindungen aus der SGPS-Datenbank entnommen, die einer Sammlung thermochemischer Daten von Reinsubstanzen der Organisation SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) entstammt. Die Flüssig- und Festphasen wurden aus der GTOX-Datenbank entnommen^{122, 123}. Die KTGT- Datenbank wurde von der Firma GTT und dem IEK-2 des FZJ eigens für die thermodynamischen Umwandlungsprozesse in oxidischen Systemen entwickelt, welche bei Kohle- und Biomassevergasungen stattfinden. Aus den in den Datenbanken definierten chemischen Verbindungen werden Input-Masseströme erstellt, die als Ausgangszusammensetzung für die folgenden Masseströme mit den unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen in SimuSage genutzt werden. Die enthaltenen Produkte in der Datenbank, aus denen sich die Ausgangs- und Endzusammensetzungen im Modell zusammensetzen können, sind in Tabelle 17 beschrieben.

Tabelle 17: Angabe der Anzahl aller in der Datenbank enthaltenen Produkte

Produkte	Anzahl
Chemische Verbindungen	799
<i>davon ideale Gase</i>	405
<i>davon reine Flüssigphasen</i>	14
<i>davon reine Feststoffe</i>	380
Lösungen	79
<i>enthaltene Endglieder</i>	696
<i>Lösungen mit Mischungslücke</i>	6

SimuSage nutzt die integrierte Entwicklungsumgebung Lazarus, die es ermöglicht, zusätzliche programmatische Routinen einzufügen und abseits des vorgegebenen Baukastensatzes von SimuSage

individualisierte Gesamtprogramme zu erstellen. Schlussendlich können diese über ein Installationsprogramm als ausführbare Datei für den Endanwender zugänglich gemacht werden.

5. Charakterisierung von bioliq[®] - Schlacken

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der experimentellen Bestimmung (s. Kap. 4.1) und der modellbasierten Berechnung (s. Kap. 4.4) der Viskositäten von Schlacken aus dem bioliq[®]-Vergaser. Dabei wird auf Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und den resultierenden Einfluss auf die Viskositäten eingegangen. Die Ergebnisse beider Viskositätsmessungen werden verglichen und auf die Vergaserbedingungen angewandt.

5.1 Probencharakterisierung

Als Grundlage für die Viskositätsbestimmungen dienen synthetische Modellschlacken aus dem bioliq-Vergaser. Dazu wird ein Modellbrennstoff aus einer flüssigen und einer festen Phase, ähnlich dem Slurry aus der Strohpyrolyse, hergestellt und anschließend im bioliq-Vergaser umgesetzt (s. Kap. 3.4). Als flüssige Phasen wurden Glykol oder das Holzpyrolyseöl Profagus (Prof) verwendet. Als feste Phasen dienen eine Strohasche (SA), Holzkoks (HK) und ein Natriumglas (NG), deren Aschekomponenten die Schlacke im Vergaser generieren. Um die Viskosität der Schlacke anzupassen, wurden Na-reiche Additive wie Na-Oxalat (NO) oder NaOH dem Modellbrennstoff zugesetzt. Während des Vergaserbetriebs gelangen die Aschekomponenten an den Kühlturm des Vergasers und eine Schlacke formiert sich nach den in Kap. 3.7 beschriebenen Prozessen. Die abgeflossene Schlacke wird abgeschreckt und aus dem Schlackeausfluss an der Unterseite des Vergasers abgezogen. Die Schlacke wird nun chemisch analysiert. Die Ergebnisse werden als Grundlage für die Viskositätsberechnung genutzt und sind in Tab. 18 ausgegeben.

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung der bioliq®-Schlackenproben für die Berechnung der Viskosität

Probenname	Na-Glas	V26	V69	V79	V82	V86	V87
Modellbrennstoff		Glykol + 25% HK + 5% SA	Prof + 9% NG	Prof + 3% NG + 4,5% NO	Glykol + 5% NG	Prof + 3% NG + 5% NaOH	Prof + 3% NG+ 3,3% NaOH
Al ₂ O ₃ (Ma-%)	0,40	1,34	0,65	0,68	0,82	0,53	0,86
CaO (Ma -%)	9,78	9,11	9,57	6,92	10,46	5,63	7,00
Fe ₂ O ₃ (Ma -%)	0,20	1,79	0,41	0,45	0,30	0,43	0,38
K ₂ O (Ma -%)	0,10	16,83	0,25	0,20	0,52	0,17	0,39
MgO (Ma -%)	3,39	2,32	4,00	1,75	4,20	2,13	3,05
Na ₂ O (Ma -%)	13,67	0,21	13,02	36,23	13,52	40,01	31,73
SiO ₂ (Ma -%)	72,45	68,93	72,08	53,76	70,18	51,07	56,60
Σ	100	100	100	100	100	100	100

Die analysierten Schlacken lassen sich nach ihrer chemischen Zusammensetzung in drei Gruppen einteilen:

1. Si-reiche Schlacken mit K-Anteil (V26)

Schlacken mit hohen Si-Gehalten und moderaten K- und Ca-Gehalten entsprechen am ehesten dem Brennstoff aus der Strohpyrolyse. Als Vertreter ist die Probe V26 gewählt worden.

2. Si-reiche Schlacken mit Na-Anteil (V69 und V82)

Die Si-reichen Schlacken mit moderaten Na- und Ca-Gehalten haben Modellbrennstoffe aus Glykol und Profagus mit dem synthetischen Na-Glas als Grundlage und sind durch die Proben V69 und V82 vertreten. Der Einfluss der Flüssigphase auf die Schlackezusammensetzung ist minimal. Dies wird durch die geringen chemischen Unterschiede der Versuche V69 und V82 zu dem initialen Na-Glas-Additiv deutlich.

3. Si und Na-reiche Schlacken (V79, V86, V87)

Die dritte Gruppe machen Si-reiche Schlacken mit hohen Na-Anteilen von 30-40% in den Proben V79, V86 und V87 aus. Der Na-Anteil kommt durch die Zugabe von Na-Additiven (Na-Oxalat und NaOH) zustande. Der Si-Anteil wird durch das Na-Glas generiert.

5.2 Viskositätsdaten

In diesem Abschnitt werden die gemessenen (gem.) und berechneten (ber.) Ergebnisse der Viskositätsbestimmung gegenübergestellt. Grundlage bieten die in Kap. 5.1 charakterisierten Schlackeproben. Dabei wird die Auswirkung der chemischen Zusammensetzung auf die Viskosität diskutiert. Die Ergebnisse werden in Kurven ausgegeben, die die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur anzeigen. Der in der Literatur bevorzugte Viskositätsbereich von 5-25 Pa*s in der Flugstromvergasung (s. Kap. 3.4.3) wurde in die Grafiken integriert (Abb. 35). Dabei liefern sowohl die logarithmische (Abb. 34) als auch die natürliche Darstellung der Viskositätswerte (Abb. 35) nutzbare Aussagen. In Abb. 34 wurde die Liquidustemperaturen T_L (s. Kap. 3.7.1) mit FactSage berechnet und in die Darstellung integriert. Unterhalb dieser Punkte kann es zur Kristallisation kommen. Aufgrund nicht vorhandener Kristallisationskeime und schneller Abkühlraten kann diese Kristallisation unterdrückt werden und es entsteht eine unterkühlte Schmelze unterhalb von T_L .

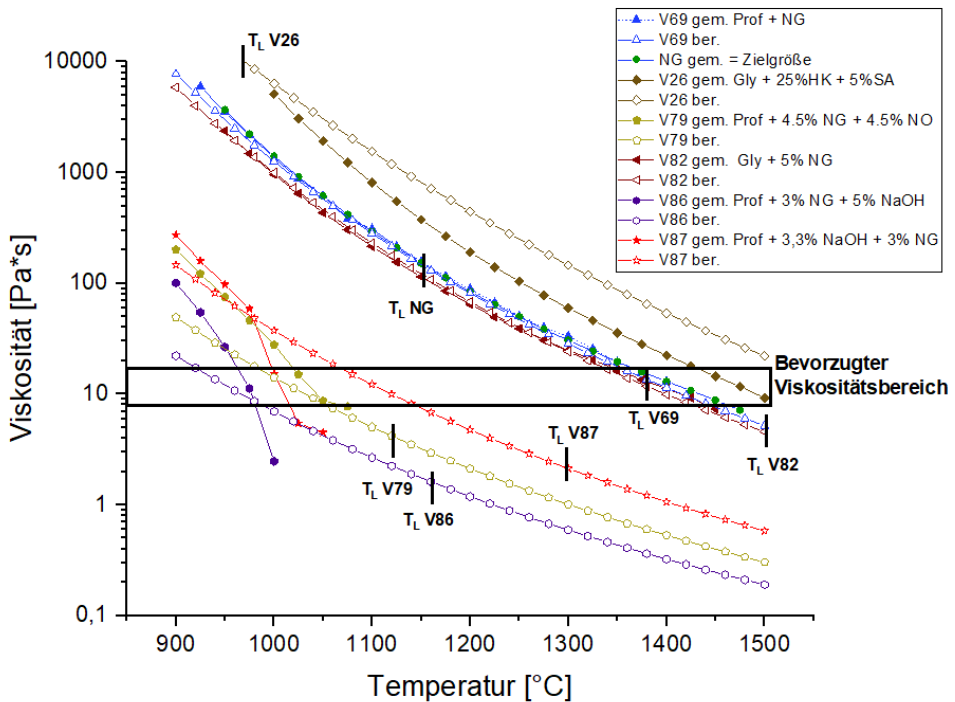


Abbildung 34: Gemessene und berechnete Viskositätskurven der Proben NG, V26, V69, V79, V82, V86 und V87 in logarithmischer Darstellung in Pa*s

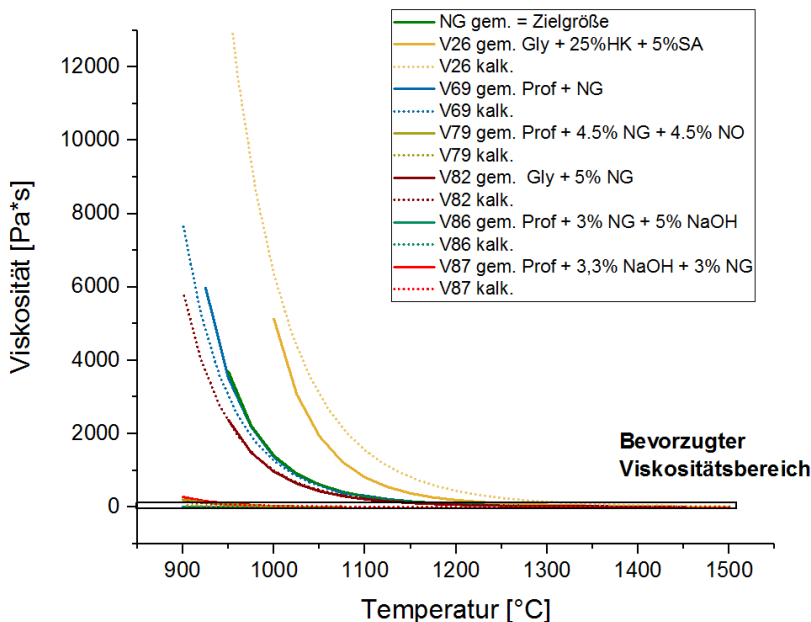


Abbildung 35: Gemessene und berechnete Viskositätskurven der Proben NG, V26, V69, V79, V82, V86 und V87 in natürlicher Darstellung in Pa*s

Die Si-reichen Schlacken V26, V69 und V82 können zu einer ersten Gruppe zusammengefasst werden. Sie haben die Eigenschaften langer Schlacken mit hohen Viskositätswerten (s. Kap. 3.7.1). Dies wird durch die berechneten Basizitäten B bestätigt (s. Kap. 3.5.2). So haben die 3 Proben ähnliche Basizitätswerte stark unter 1 ($B(V26) = 0,40$; $B(V69) = 0,37$; $B(V82) = 0,40$)

Der Abfall der Viskosität ist bei steigenden Temperaturen verhältnismäßig gering, sodass der bevorzugte Viskositätsbereich über einen großen Temperaturbereich eingestellt werden kann (Abb. 34). Die Viskosität des Na-Glases war in dem Vergaser gut zu handhaben und wurde als Zielwert zum Einstellen weiterer Schlackenviskositäten definiert.

Die Viskositätskurven des reinen Na-Glases liegen nah bei den Kurven von V69 und V82, die Na-Glas enthalten. Dies bestätigt den geringen Einfluss der Flüssigphasen Profagus oder Glykol aufgrund des geringen anorganischen Anteils. Die geringen Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen der Schlacken (Tab. 18) führen bereits zu berechneter Kristallisation von $Al_2Na_2Si_6O_{16}$ in V69 und V82. Dies setzt den Liquiduspunkt um bis zu 400 °C nach oben, übt jedoch aufgrund der sehr geringen Mengen auf die Viskosität nur geringen Einfluss aus.

Die Si-K-reiche Schlacke V26 hat die höchste Viskosität der untersuchten Proben und die natürlichen Viskositätswerte steigen bereits unterhalb einer Temperatur von 1100 °C sichtbar an (Abb. 35). Die berechnete Viskositätskurve hat höhere Viskositätswerte als die gemessene Kurve. Der Liquiduspunkt

der Probe V26 liegt mit 997 °C unter den messbaren Temperaturen für die maximale Viskosität und ist somit im gesamten Messbereich nicht unterkühlt (Abb. 34).

Die Si-reichen Schlacken V26, V69 und V82 zeigen newtonisches Fließverhalten, welches in dem linearen Verlauf des Fits der Fließkurve von Drehzahl n zu Drehmoment M des Na-Glases in Abb. 36 aufgezeigt wird (s. Kap. 3.6.2). Die geringe Abweichung der Messwerte vom linearen Fit (R-Quadrat nahe 1) indiziert die Si-Schlacken als Vollschnmelzen auch bei niedrigen Temperaturen.

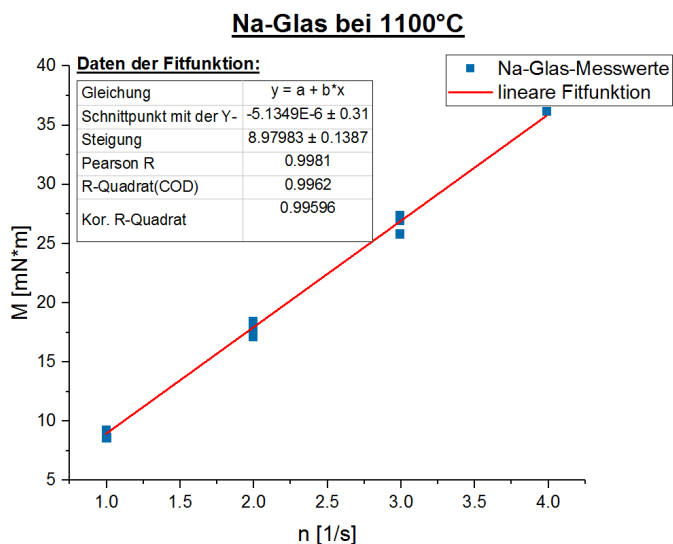


Abbildung 36: Darstellung und Fitfunktion der durch die Viskositätsmessung ermittelten Drehmomente zu den Drehzahlen am Beispiel des Na-Glases bei 1100 °C im unterkühlten Zustand

Obwohl in V26 ein höherer Gehalt des Netzwerkwandlers K als Na in den Na-Glas Proben (z.B. V69) enthalten ist, werden hier die höchsten Viskositätswerte gemessen und berechnet. Da K eine höhere molare Masse als Na besitzt, ergibt es Sinn für den Vergleich der Proben die Masseanteile in die Stoffmengen umzurechnen. In Tabelle 19 zeigt sich so ein höherer molarer Anteil Na in V69 als K in V26. Der niedrigere molare K-Gehalt führt auch zu einer geringeren Netzwerkwandlung und erklärt so die hohe Viskosität in V26. Folglich wird immer eine höhere Masse K-Additive als Na-Additiv benötigt, um die Viskosität um den gleichen Wert zu verringern.

Tabelle 19: Umrechnung von Ma-% in Mol-% von K und Na in V26 und V69

	K ₂ O in V26	Na ₂ O in V69
Ma-%	16,83	13,02
Mol-%	11,36	12,40

In der zweiten Gruppe werden die Na-reichen Schlacken V79, V86 und V87 definiert. Sie haben die Eigenschaften kurzer Schlacken (s. Kap. 3.7.1) mit niedrigen Viskositätswerten (Abb. 34/35). Die berechneten Basizitäten B sind in dieser Gruppe deutlich höher als die der Si-reichen Gruppe ($B(V86) = 0,92$; $B(V87) = 0,73$ vgl. mit $B(V26) = 0,40$). Dennoch sind die Werte nicht deutlich >1 und würden nach der Definition der Basizität sauer reagieren. Dieses Verhalten ist in den Viskositätsmessung nicht ersichtlich.

So ist die Viskosität durch den erhöhten Zusatz von 5% NaOH in V86 geringer als in V87 mit 3% NaOH-Zusatz. Weiterhin sinkt in allen Proben die Viskosität signifikant bei steigenden Temperaturen in den Viskositätsmessungen. Dies ist in der logarithmischen Darstellung (Abb. 34) deutlicher sichtbar als in der natürlichen Darstellung (Abb. 35). Der Bereich der bevorzugten Viskosität ist auf einen kleinen Temperaturbereich begrenzt. T_L liegt in allen Proben über dem Messbereich des Viskosimeters, welches bei Temperaturen über 1050 °C aufgrund der niedrigen Viskositätswerte keine Viskositäten mehr bestimmen kann. Es werden also stets unterkühlte Schmelzen gemessen, die sich im Kurvenverlauf der T - η -Diagramme stark von den berechneten Werten unterscheiden. Die M und n -Werte mussten exponentiell in der Fließkurve gefittet werden (Abb. 37). Dies deutet auf ein scherverdünnendes Verhalten hin (Kap. 3.5.1).

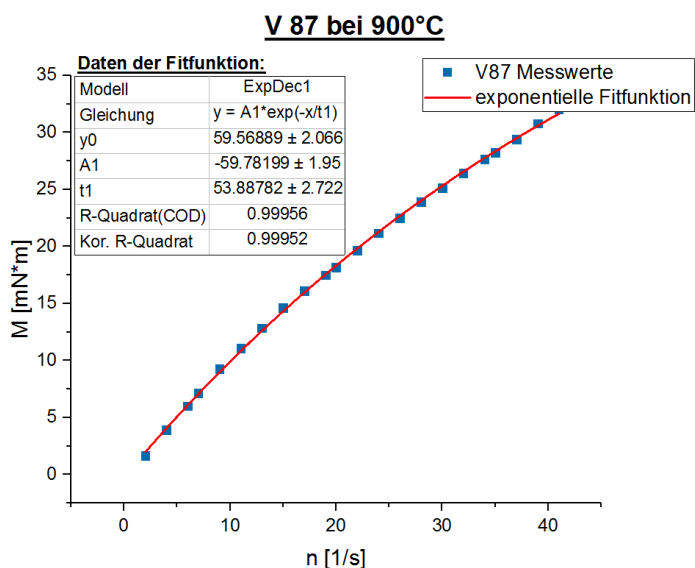


Abbildung 37: Darstellung und Fitfunktion der durch die Viskositätsmessung ermittelten Drehmomente zu den Drehzahlen am Beispiel von V87 bei 900 °C

Die T_L über den Temperaturen der ermittelten Viskositäten und das scherverdünnende Verhalten weisen auf das Auftreten von kristallinen Teilschmelzen während der Viskositätsmessungen hin. In Kap. 3.7.1 wurde auf die Temperatur mit kritischer Viskosität T_{cv} eingegangen. Dieser rapide Anstieg

der Viskosität bei sinkender Temperatur durch das Auftreten von Kristallen ist auch in den Viskositätskurven der Na-reichen Proben festzustellen (Abb. 34). Die Phasengleichgewichte der Na-reichen Proben wurden mit FactSage berechnet und am Beispiel von V79 exemplarisch dargestellt (Abb. 38). Sie bieten die thermodynamische Grundlage für das mögliche Auftreten von Kristallen in diesem Temperaturbereich.

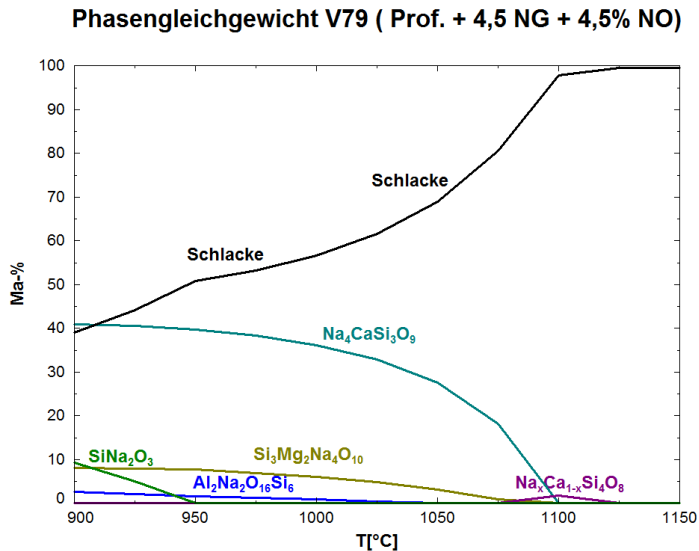


Abbildung 38: Phasengleichgewicht der Probe V79 im Bereich von 900-1150 °C

Zum einen kann der mechanische Widerstand, der sich in relevanter Größe bildenden Kristalle die Viskosität beeinflussen. Die Einregelung der Kristalle in die Rotationsbewegung der Messspindel verfälscht das Messergebnis. Das Fließverhalten wandelt sich bei Kristallitanteilen von 10-40% von newtonsch zu nicht-newtonsch (s. Kap. 3.6.4)⁷⁹. Zum anderen wird auch die chemische Viskosität beeinflusst. So sind z.B. in der Kristallphase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_8$ sehr viel Na und Si enthalten. In dem Kristallisationsbereich dieser Phase von 900-1050 °C (Abb. 38) kann diese kristallisierte Menge Netzwerkwanler (Na) und –bildner (Si) nicht die Viskosität der Schmelze beeinflussen.

Das Viskositätsmodell geht stets von unterkühlten Schmelzen aus. Dies führt zu gut übereinstimmenden Ergebnissen für die unterkühlten Si-reichen Schmelzen. Das Ausklammern der Teilschmelzen führt jedoch zu Abweichungen bei den Na-reichen Schlacken. Sind die Kristalle ab 1150 °C in V79 fast vollständig aufgeschmolzen (Abb. 38), nähern sich berechnete und gemessene Viskositätskurven bis zur Übereinstimmung an (Abb. 35).

So eignet sich das Viskositätsmodell gut für die Viskositätsbestimmung von Si-reichen Schlacken (Na-Glas, V26, V69, V82). Zusätzlich bietet es auch für die Na-reichen Schlacken (V79, V86, V87) eine gute Abschätzung der Viskositätswerte.

Auch die experimentell bestimmten Viskositätswerte weisen einen hohen statistischen Fehler von ca. 10% auf. Dieser Fehler kann abhängig von der Schlackezusammensetzung dem Auftauchen von Fließgrenzen und heterogenen Schmelzen beeinflusst werden (s. Kap. 3.5./3.6). Hinzu kommt die Schwierigkeit, eine homogene Temperatur für jeden Bereich der Schmelze im Tiegel zu gewährleisten und diese dort zu bestimmen.

Dennoch sind sowohl die gemessenen als auch die berechneten Viskositätswerte thermodynamisch sinnvoll und bieten eine verlässliche Abschätzung der Viskosität im Rahmen des Fehlerbereiches für die untersuchten bioliq[®]-Schlacken.

5.3 Bezug der Viskositätsdaten zum bioliq[®]-Vergaser

Die Viskositätsbestimmungen im vorangegangenen Kapitel 5.1.2 charakterisieren die ausfließende Schlacke am unteren Teil des Vergasers (MP 9 in Abb. 39). Innerhalb des Vergasungsprozesses ist die obere, fließende Schlackeschicht (s. Kap. 3.7.1) an der Vergaserwand von Bedeutung. Diese kann abhängig vom Abstand zur Vergaserflamme in den Messpunkten MP 1 – MP 8 in Abb. 39 unterschiedliche Gehalte der schlackebildenden Komponenten SiO₂, K₂O und CaO aufweisen.

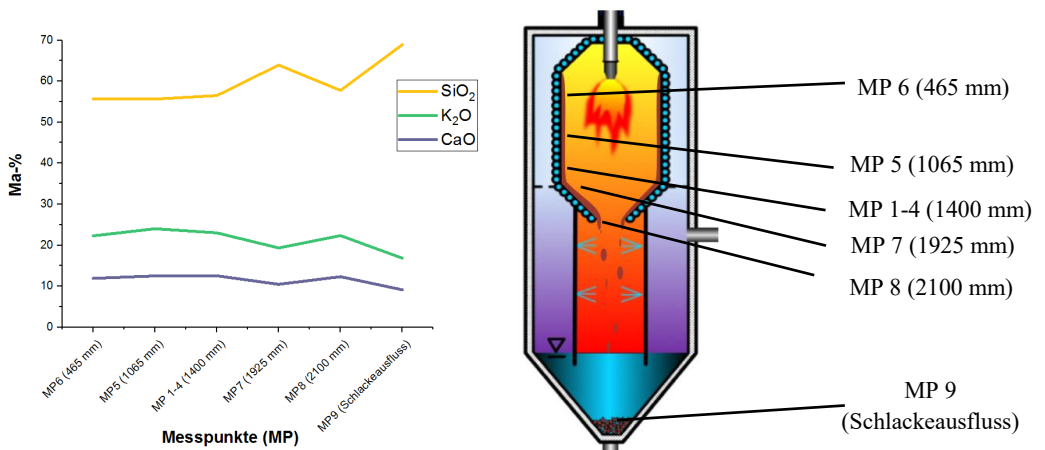


Abbildung 39: Veränderung der chemischen Zusammensetzung in V26 an verschiedenen Messpunkten mit unterschiedlichem Abstand zur Vergaserflamme

Das Beispiel von V26 in Abb. 39 zeigt, dass sich die chemische Zusammensetzung im oberen Teil des Vergasers (MP 1-6) kaum ändert. Die radiale Position im Vergaserinnenraum bei konstanter Höhe (MP 1-4) hat minimalen Einfluss auf die Zusammensetzung. Im unteren Teil des Vergasers ab MP 7 ist dann die relative Zunahme von SiO_2 mit korrelierender CaO und K_2O -Abnahme festzustellen. An der Position von MP 8 sinken die Si-Gehalte wieder auf ähnliche Werte zu MP 1-6 ab (Abb. 39). Am Schlackeausfluss MP 9 werden die höchsten Si-Gehalte erreicht.

Die Änderung in der chemischen Zusammensetzung hat bereits Auswirkungen auf die Viskosität der Schlacken, die für die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Messpunkte mit dem Viskositätsmodell berechnet wurden (Abb. 40).

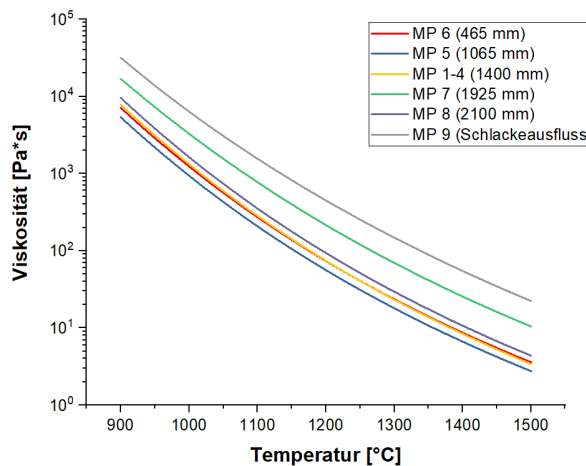


Abbildung 40: Berechnete Viskositäten aus der chemischen Zusammensetzung der Messpunkte (MP 1-9) von V26 aus Abb. 39

Die Temperatur der fließenden Schlacke bleibt in den verschiedenen Messpunkten konstant und liefert somit keine hinreichende Begründung für Variation der chemischen Zusammensetzung^{124, 125}.

Ein Grund für die Unregelmäßigkeiten in der Si-reichen Schlacke V26 können nicht vollständig aufgeschmolzene Si-Aggregate sein, die von den Positionen von MP1-6 aufgrund der Schwerkraft herunterfallen und sich dann bei MP 7 sammeln. Dadurch wächst die Schlackeschicht in MP 7 mit einem Si-Gradienten, der dann zu höheren Si-Werten führt.

Eine weitere Begründung liefern die Verweilzeiten der Schlacke, die von wenigen Sekunden bis zu Stunden variieren und von der Position der Schlacke im Vergaser abhängen. Auch prozesstechnische Ursachen, z.B. Probenahme, können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Gegen einen möglichen Analysefehler in der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sprechen die zu den Si-Gehalten korrelierenden Ca-K-Werte und die konstanten chemischen Zusammensetzungen in den Messpunkten MP 1-6.

Die chemische Fraktionierung in den Messpunkten hängt auch von der Schlackeprobe ab. So wurde in der Na-Glas-reichen Probe V82 keine Änderung der chemischen Zusammensetzung in den Messpunkten MP 1-7 festgestellt (Abb. 42). Am Schlackeausfluss (MP 9) steigt der Si-Gehalt ähnlich zu V26 an. K_2O und CaO nehmen korrelierend dazu ab, während der Na_2O -Gehalt ebenfalls etwas ansteigt.

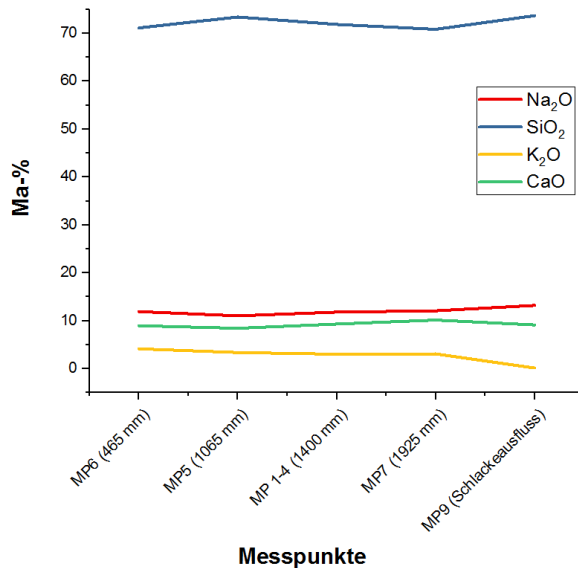


Abbildung 41: Veränderung der chemischen Zusammensetzung in V82 an verschiedenen Messpunkten mit unterschiedlichem Abstand zur Vergaserflamme

Die chemische Zusammensetzung der Schlacke aus dem Ausfluss (MP 9) zeigt in den beiden Proben V26 und V82 höhere Si-Gehalte. Dies kann zum einen durch das Lösen von K- und Ca- Verbindungen im Quenchwasser zustande kommen. Zum anderen können die hochschmelzenden Si-Partikel auch direkt aus der Vergaserflamme in oder nahe dem Abfluss des Vergaser fliegen und so den Si-Gehalt in MP 9 erhöhen.

Die Viskosität der Schlacke am Ausfluss (MP 9) ist somit nicht unbedingt der Viskosität der Schlacke an den Positionen im Vergaser entsprechend (MP 1-8). Sie wird im konkreten Fall am Ausfluss etwas höher als im Vergaser bestimmt (Abb. 40/41).

5.4 Fazit

Für die Anwendung im Vergaser sind Schlacken mit geringer Viskosität erwünscht, da so die Vergasertemperatur zum kontinuierlichen Abfluss der Schlacke herabgesetzt werden kann. Dies macht den Vergaser ökonomisch effizienter, z.B. durch den geringeren Energieverlust durch Abwärme. Vor diesem Hintergrund sind Na-angereicherte Schlacken zu bevorzugen. Messungen zeigen bei diesen Proben jedoch auch eine starke Änderung der Viskositäten bei wechselnder Temperatur, die höchstwahrscheinlich auf Kristallisation zurückzuführen ist. Neben Schwierigkeiten in der Viskositätsbestimmung ist der optimale Viskositätsbereich schwer einzustellen und die Kristallite in ausreichender Größe können den Vergaserausfluss verstopfen.

Bei den Na-reichen Proben herrschten im bioliq[®]-Vergaser Wandtemperaturen von über 1145 °C. Obwohl bei diesen Temperaturen die Kristallisationswahrscheinlichkeit minimiert wurde, werden die optimalen Viskositäten der Schlacken sowohl in den Berechnungen als auch in der experimentellen Bestimmung stark unterschritten. Folglich wird die Schlacke an den Punkten MP 1-6 schnell herabfließen. Es wird sich eventuell kein schützender Schlackepelz bilden und das Wandmaterial wird korrodiert. Weiterhin ist mit der Verunreinigung des Quenchwassers und des Produktgases durch freigesetztes Na zu rechnen (s. Kap. 3.4.3).

Si-reiche Proben führen zwar zu höheren Viskositäten, sind jedoch messtechnisch und durch Kalkulationen besser zu bestimmen. Die durchgehende Unterkühlung der Schmelzen und somit das Ausbleiben von Kristallisation macht diese Schlacken leichter zu handhaben und ihrer Viskosität gut zu prognostizieren. Für den kontinuierlichen Schlackeabfluss sind jedoch höhere Reaktortemperaturen >1300 °C an der Wand einzustellen, dafür kann der schützende Schlackepelz an der Reaktorwand garantiert werden.

6. Chemische Fraktionierung von Modellbiomassen

Die Ergebnisse im vorangegangenen Kap. 5 zeigen einen Unterschied zwischen der Schlackezusammensetzung am Vergaserausfluss und der Vergaserwand. Weiterhin muss für die Abschätzung der Schlackezusammensetzung an der Vergaserwand die Zusammensetzung am Ausfluss bekannt sein, was eine vorangegangene Versuchskampagne mit dem Brennstoff voraussetzt. Ein präventives Einstellen der Schlackeviskosität ist auf diesem Weg folglich nicht möglich.

Aus diesem Grund wird nun die zweite Möglichkeit betrachtet, die Schlackezusammensetzung an der Wand aus der Brennstoffzusammensetzung zu berechnen und abzuschätzen. Ein direkter Schluss auf die Wandzusammensetzung anhand der Brennstoffdaten ist auf Grund der sich ändernden Bedingungen während der Vergasung nicht zielführend (s. Kap. 3.7.2). Die Zusammensetzung ändert sich zwar nach Mustern, wie der Verarmung von Na und K und der Anreicherung von Si und Ca (Abb. 42), für eine präzise Bestimmung wird jedoch ein modelltechnischer Ansatz benötigt.

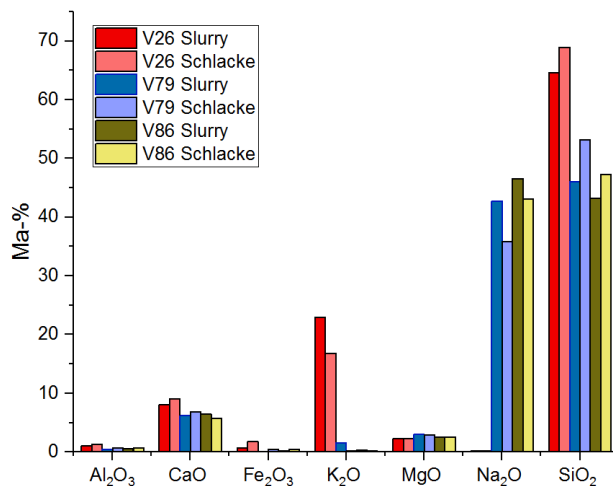


Abbildung 42: Chemische Zusammensetzung der Slurries und korrespondierender Schlacke der Proben V26, V79 und V86

Als experimentelle Grundlage für das Modell müssen die ablaufenden chemischen Fraktionierungsprozesse der schlackebildenden Komponenten unter vergaserähnlichen Bedingungen untersucht werden. Besonders die Fraktionierung der flüchtigen Netzwerkwardler Na und K ist von Bedeutung und wird in einem Vergasungsexperiment mit Hilfe des MBMS (s. Kap. 4.2) betrachtet. Die erworbenen Kenntnisse werden für eine möglichst realitätsnahe Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Schlacke an der Vergaserwand durch das thermodynamische Modell benötigt (s. Kap. 7).

6.1 Probenvorbereitung und Probencharakterisierung

Als erste Grundlage für die experimentelle Untersuchung der Alkalifraktionierung während der Biomassevergasung wurden exemplarisch die 4 Strohproben H2 (Hafer), H5 (Wintergerste), H7 (Äthiopisches Senf „*Brassica Carinata*“) und H10 (Weizen) als Modellbiomassen ausgewählt. Die Biomassen sind durch stark unterschiedliche chemische Zusammensetzungen charakterisiert, die die chemische Diversität von Strohbiomassen verdeutlichen sollen. Um Bedingungen möglichst nahe an dem bioliq®-Prozess zu schaffen, wurde das Stroh mit einer Schneidmühle <10 mm gemahlen und anschließend bei 550 °C in N₂-Atmosphäre pyrolysiert (s. Kap. 3.2). Der gewonnene Koks wird als Ausgangsmaterial für den nachfolgenden Vergasungsversuch verwendet.

Während der Pyrolyse kommt es durch die Umsetzung von den im Stroh enthaltenen Kohlenwasserstoffen und der Feuchtigkeit zu einer Verdichtung der stabilen anorganischen Bestandteile im Pyrolysekoks (s. Kap. 3.2). Da die chemische Analyse stets mit einer definierten Probenmenge (bulk) arbeitet, bewirkt dies eine scheinbare Zunahme der anorganischen Bestandteile (z.B. H10 in Abb. 43) und führt zu Messungenauigkeiten durch die zufällige Verteilung der Aschebestandteile in den Koksproben. Zur besseren Interpretation werden die Elementgehalte normiert, indem sie auf die Gehalte einer stabilen Komponente, z.B. Ca, bezogen werden.

Ein Großteil der anorganischen Komponenten verbleibt konstant in den Koksproben. Eine Ausnahme bildet das Cl, welches bereits im Pyrolysekoks jeder Strohprobe verarmt. Auch K kann im Pyrolysekoks verarmen (z.B. H5), dies hängt von dem Anteil des organisch gebundenen K ab, welches auch unter Pyrolysebedingungen (ca. 550 °C) freigesetzt werden kann (s. Kap. 3.7.3).

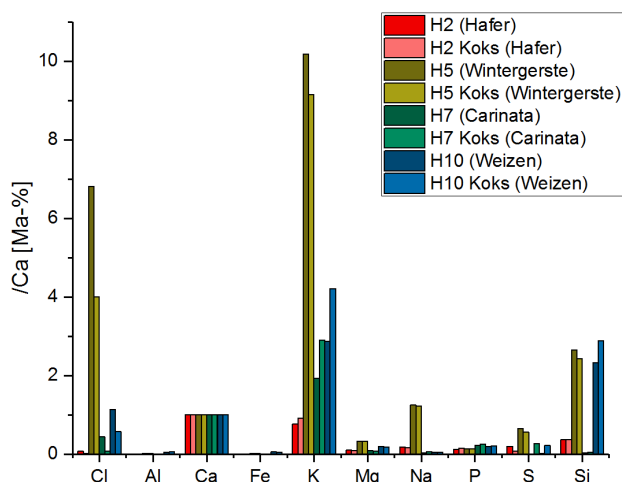


Abbildung 43: Normierte Masseanteile der Anorganik in den unbehandelten Strohproben und dem Pyrolysekoks

Als 2. experimentelle Grundlage werden eine Strohasche (SA) und ein Na-Glas (NG) mit dem MBMS-Versuchsaufbau analysiert, die als Additiv in der bioliq[®]-Vergasung angewandt werden.

In Übereinstimmung mit den Prozessbedingungen im bioliq[®]-Prozess wird ein Modellbrennstoff aus den insgesamt 6 Feststoffproben und einer organischen Flüssigphase hergestellt. Dazu wird eine Suspension, ähnlich dem Slurry der bioliq[®]-Pyrolyse, aus 80 wt% Ethylenglykol und 20 wt% der Festphase (Pyrolysekoks, Strohasche und Na-Glas) hergestellt⁴⁴.

Die chemische Zusammensetzung der 6 untersuchten Proben mit den anorganischen Fraktionen ist in Tab. 20 beschrieben.

Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung der Pyrolysekokse

	H2	H5	H7	H10	SA	NG
Kokskomponenten:						
C (Ma-%)	69,54	61,01	64,94	64,3	9,38	-
H (Ma-%)	3,21	3,57	3,55	2,95	1,01	-
N (Ma-%)	1,78	0,78	0,93	1,11	0,19	-
Feuchte (Ma-%)	1,58	4,57	4,48	2,90	4,23	-
O (Ma-%) (organisch gebunden)	12,57	12,42	13,78	9,79	3,64	-
Asche (Ma-%)	11,31	17,65	12,31	18,96	81,55	100
Σ	100	100	100	100	100	100
Aschekomponenten:						
Cl (Ma-%)	0,06	2,489	0,13	0,739	1,651	
Al (Ma-%)	0,009	0,005	0,006	0,070	0,462	0,212
Ca (Ma-%)	2,664	0,727	1,639	1,283	4,623	6,990
Fe (Ma-%)	0,023	0,004	0,006	0,068	-	0,140
K (Ma-%)	2,448	6,517	6,567	5,481	15,324	0,083
Mg (Ma-%)	0,236	0,243	0,135	0,218	1,937	2,044
Na (Ma-%)	0,455	0,948	0,077	0,069	0,229	10,141
P (Ma-%)	0,393	0,1008	0,361	0,265	0,873	-
S (Ma-%)	0,219	0,373	0,33	0,284	-	-
Si (Ma-%)	0,972	1,613	0,032	3,714	24,221	33,868
O (Ma-%) (anorganisch gebunden)	3,837	4,643	3,107	6,854	33,212	46,522
Σ	11,31	17,65	12,31	18,96	81,55	100

Elementverhältnisse:						
	H2	H5	H7	H10	SA	NG
K/Si	2,1	3,4	172,9	0,9	0,6	-
K/Cl	15,3	1,0	18,9	2,8	3,3	-
K/Ca	0,5	5,4	2,4	2,5	9,2	-

Die vier Strohproben H2, H5, H7 und H10 weisen unterschiedliche Gehalte in den wesentlichen Aschekomponenten Ca, K, Na und Si auf. So ist H2 durch hohe Si- und Ca-Gehalte charakterisiert. Die Elementverhältnisse zeigen, dass das K in H2 größtenteils mit Ca und Si assoziiert ist. In H5 sind K, Si und Cl dominierend. Ein Großteil des K liegt als KCl vor. H7 ist durch hohe K-Gehalte, aber geringe Si- und Cl-Gehalte charakterisiert. Das K kann hier also weder in Silikaten noch als KCl vorliegen. Eine Möglichkeit ist das Vorkommen mit Ca in Sulfaten oder organisch in der C-Matrix (s. Kap. 3.7.3).

H10 hat hohe Gehalte an K und Si. Ein Einbau des K in Silikate ist deshalb naheliegend. Weiterhin liegt ein Teil auch mit Cl assoziiert vor. Die Si-reichen Proben H5 und H10 sind durch Aschegehalte von ca. 17% gekennzeichnet, während die Si-armen Proben H2 und H7 durch wesentlich niedrigere Aschegehalte von ca. 11% auffallen.

Sowohl die Strohasche als auch das Na-Glas enthalten wenig bis keinen Kohlenstoff und bestehen im Gegensatz zum Pyrolysekoks der Strohproben aus nahezu vollständig oxidierten anorganischen Endgliedern. Dies wird durch den hohen Anteil anorganisch gebundenen Sauerstoffs bestätigt. Beide Proben werden von Si als Hauptbestandteil dominiert. Im Na-Glas ist zusätzlich Na und in der Strohasche K enthalten.

6.2 Versuchsbedingungen

Der Slurry aus den Festphasen der 6 Proben und dem Ethylenglykol wird in einem Pt-Schiff in den MBMS-Ofen eingebracht (Abb. 44).



Abbildung 44: Versuchsaufbau des Vergasungsversuch mit MBMS (links) und das Pt-Schiffchen (rechts)

Es wird eine Temperatur von ca. 1400 °C in der heißesten Zone des Ofens angestrebt. Die Probe heizt sich dabei mit 10-50 K/s auf^{88, 91}. Die Vergleichbarkeit mit dem leicht oxidierenden Milieu des bioliq®-Vergasers wird im Versuch durch die kontinuierliche Spülung mit 3,2 l/min Helium / 20% CO₂ hergestellt. In den Versuchsdurchläufen werden die Verweilzeiten des Probenschiffchens in der Hochtemperaturzone des Ofens variiert. So können verschiedene Stadien der Slurryvergasung definiert und charakterisiert werden. Die untersuchten Proben, die variierten Verweilzeiten und die Masseverluste im Vergasungsrückstand sind in Tab. 21 dargestellt.

Tabelle 21: Übersicht zu den untersuchten Proben in Kap. 6

Proben	Strohsorte	Verweilzeit [s]	Masseverlust [%]
H2_1	H2 (Hafer)	0	0
H2_2		10	80,09
H2_3		20	88,74
H2_4		30	87,78
H2_5		40	89,85
H2_6		50	89,34
H2_7		> 50	91,43
H5_1	H5 Winterroggen	0	0
H5_2		10	70,82
H5_3		20	84,99
H5_4		30	87,05
H5_5		40	91,69
H5_6		50	88,63
H7_1	H7 Carinata	0	0
H7_2		10	84,06
H7_3		20	89,23
H7_4		30	91,41
H7_5		40	87,66
H7_6		> 40	91,09
H10_1	H10 (Weizen)	0	0
H10_2		10	70,78
H10_3		20	86,81

H10_4	H10 (Weizen)	30	87,66
H10_5		40	88,49
H10_6		> 40	91,95
SA_1	Strohasche	0	0
SA_2		10	63,61
SA_3		20	64,53
SA_4		40	63,53
NG-1	Na-Glas	0	0
NG-2		40	51,53

Mit einem Siedepunkt von 197 °C ist das Ethylenglykol einer der flüchtigen Bestandteile des Modellbrennstoffes und mit ca. 80% Masseanteil dominant vertreten. Die hohen Masseverluste bereits nach 10 s in allen Proben sind folglich auf das Abdampfen und die Reaktion des Glykols und der Feuchte zurückzuführen. Nach 20 s ist das verbleibende Ethylenglykol in den Poren und im Zentrum der Probe restlos verdampft und die Masseverluste bei längeren Verweilzeiten sind vergleichsweise gering. Die geringen Masseverluste können durch das Abdampfen der flüchtigen Anorganik in den Strohproben H2, H5, H7 und H10 und die Oxidation des restlichen Kohlenstoffs zu CO/CO₂ hervorgerufen werden. In SA und NG ist kaum Kohlenstoff enthalten und die anorganischen Komponenten verbleiben größtenteils in der Probe. Die Folge sind sehr geringe Masseverluste nach >10 s Verweilzeit.

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten und Partikelgrößen der Proben geben die Masseverluste lediglich einen sehr groben Eindruck über die ablaufenden Prozesse. Sie führen zu Schwankungen der ohnehin geringen Masseunterschiede bei Verweilzeiten >20 s und erschweren Interpretationen aus den Masseverlusten.

6.3 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt wird das Reaktionsverhalten des anorganischen Teils des Pyrolysekokes dargestellt. Dabei wird auf den Einfluss der umgebenden Flüssigphase eingegangen. Die ablaufenden Umwandlungsprozesse werden beschrieben und mit den experimentellen Ergebnissen aus den MBMS-Versuchen untermauert.

6.3.1 Einfluss der Flüssigphase

Die vier untersuchten Proben (H2, H5, H7, H10) zeigen ein ähnliches Verhalten bezüglich der Interaktion zwischen flüssiger und fester Phase des Modellbrennstoffes. Das Ethylenglykol als Probenbestandteil mit geringstem Siedepunkt verdampft unmittelbar beim Einbringen des Probenschiffchens in die Hochtemperaturzone des Ofens. Der hohe Kohlenstoffanteil des verdampfenden Ethylenglykols reduziert den CO₂-Anteil in der Gasphase (Glg. 34).

Gleichung 34:



Die Abnahme des CO₂-Anteils im MBMS-Spektrum kann somit als Marker für den Start und das Ende der Reaktion des Ethylenglykols benutzt werden. In Abb. 45 kann am Beispiel der Probe H10 übereinstimmend mit den Glühverlusten (s. Kap. 6.2) die Verdampfung und Reaktion des Ethylenglykols nach ca. 10 s durch eine starke Abnahme des CO₂ indiziert werden. Bereits nach 15 s ist der Großteil des Ethylenglykols abreagiert und der CO₂-Gehalt der Gasphase steigt signifikant an. Nach 25 s ist dann auch das Ethylenglykol aus den Poren im Koks vollständig abgedampft und der CO₂-Gehalt steigt wieder an. Bei den Proben H2 und H5 sind ähnliche Verzögerungen der K-Abgabe durch das Glykol festzustellen (Anhang 2/3). Die Probe H7 zeigt keine sichtbare K-Abgabe während des Versuchs (Anhang 4).

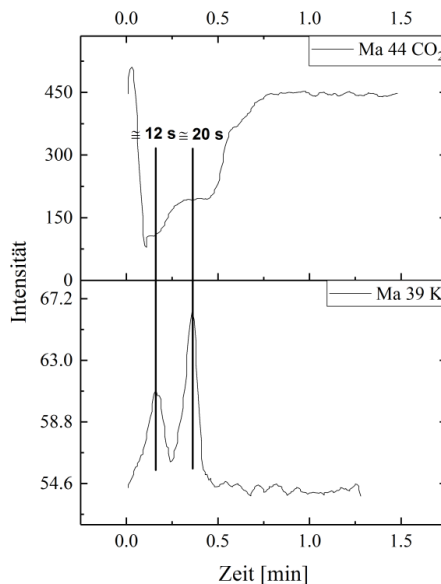


Abbildung 45: MBMS-Spektren des zeitabhängigen Gasphasengehaltes von CO₂ (Masse 44) und K (Masse 39) während der Vergasung bei 1400°C der Probe H10

Das Kalium ist einer der flüchtigen Bestandteile des anorganischen Teils des Pyrolysekokes (s. Kap. 3.7.2). Der Kaliumgehalt in der Gasphase kann somit als Marker für den Start und das Ende der anorganischen Reaktionen in den Proben benutzt werden. Die silikatreichen Proben H5 und H10 zeigen eine zweistufige K-Freisetzung, die mit der Oxidation des Kohlenstoffs im Ethylenglykol und Koks korreliert (Abb. 45). Die erste K Freisetzung erfolgt nach ca. 12 s, also 3 s später als die erste Freisetzung des Ethylenglykols. Die umgebende Ethylenglykol-Flüssigphase verzögert so nachweislich die Reaktionen im anorganischen Anteil. Nach ca. 20 s erfolgt eine zweite K-Freisetzung, die aus sekundärem K-Einbau stammt und zusammen mit den folgenden Analysen genauer beschrieben wird. Das Vorhandensein von Ethylenglykol in der Koksprobe nach 10 s konnte bildgebend durch REM-Analysen nachgewiesen werden. In Abb. 46 lassen sich Suspensionsstrukturen von agglomerierten anorganischen Aggregaten erkennen, die nach längeren Verweilzeiten von 50 s nicht mehr zu erkennen sind. Das Ethylenglykol wurde zwar während der Probenvorbehandlung für die REM-Analyse verdampft, die anorganischen Bestandteile verbleiben jedoch in der durch die Flüssigkeit hervorgerufenen Struktur (Abb. 46A und 46C). Nach längeren Verweilzeiten im MBMS-Versuch verdampft das Ethylenglykol ebenfalls, jedoch schneller und bei höheren Temperaturen. Dies führt zu Ablagerungen von einzelnen anorganischen Aggregaten, die nicht agglomerieren und sich so in anderen Strukturen ablagern (Abb. 46B).

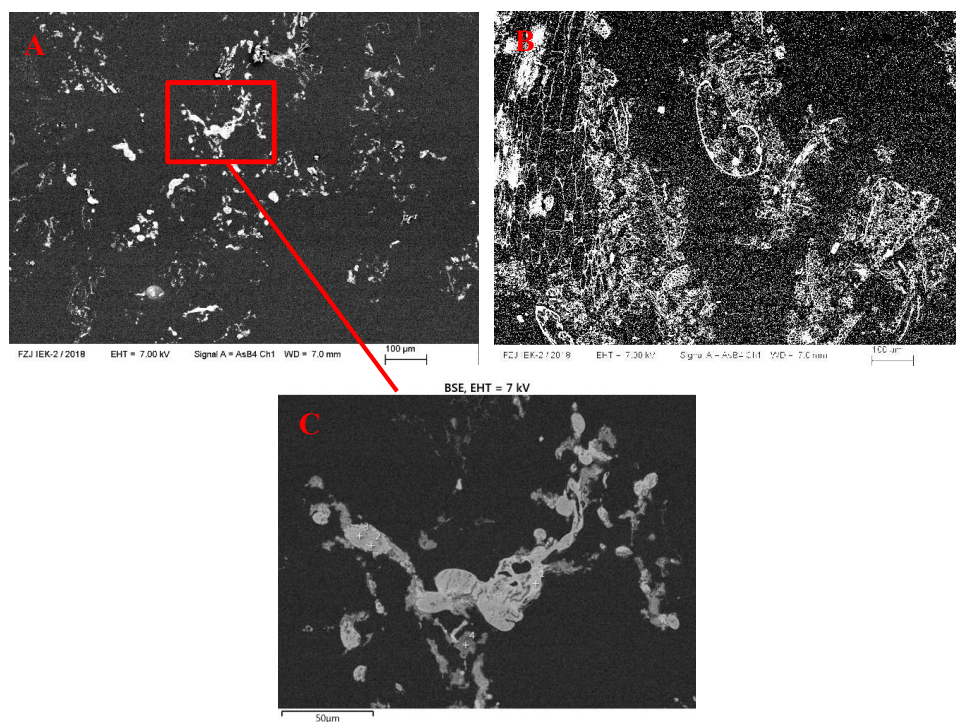


Abbildung 46: Strukturen im Strohkoks aus der REM-EDX-Analyse in der Probe H5 nach 10 s Verweilzeit (A und C) und nach 50 s Verweilzeit (B)

6.3.2 Charakterisierung des Vergasungsrückstandes

Die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Slurries der 6 untersuchten Proben zum Vergasungsrückstand werden in Abb. 47 dargestellt. Dabei wird der Fokus auf die An- und Abreicherung der drei schlackebildenden Hauptkomponenten CaO, K₂O und SiO₂ in den Proben H2, H5, H7, H10 und SA, sowie CaO, Na₂O und SiO₂ bei dem Na-Glas gelegt.

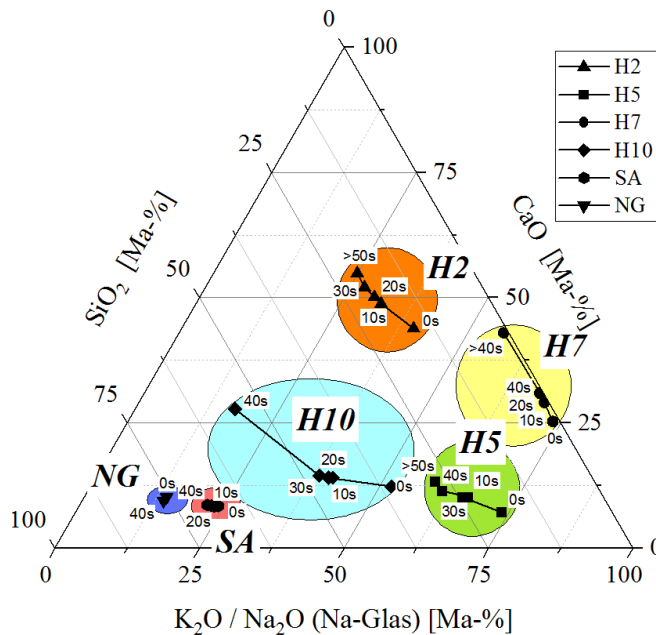


Abbildung 47: Konzentrationsänderung der 3 Hauptkomponenten der 4 Strohbiomassen H2, H5, H7, H10, der Strohasche SA und dem Na-Glas NG nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C

In allen 6 Proben wird ein Teil der Alkalien bei längeren Verweilzeiten in die Gasphase abgegeben und ist folglich nicht mehr im Vergasungsrückstand zu finden. Die freigesetzte Menge in der SA und dem NG ist dabei sehr gering und weist auf deren stabile chemische Bindung im Feststoff hin. Die Bindungen wurden in der SA durch die vorherige Oxidation bei 550 °C erreicht. Dort ging ein Teil flüchtiges K in die Gasphase. Der andere, größere Teil wurde stabil, z.B. silikatisch, in der Asche gebunden (s. Kap. 3.7.2). Auch NG wurde bei höheren Temperaturen hergestellt und die Alkalien dabei stabil gebunden.

Die vier Strohkoksproben zeigen im Gegensatz dazu einen höheren Alkali- bzw. K-Gehalt als NG und SA, der auch stärker mit längeren Verweilzeiten abnimmt. Ein Großteil der K-Freisetzung findet dabei in 2 Ereignissen nach 10 s und nach 30-40 s statt.

Die erste K-Abgabe nach 10 s steht im Zusammenhang mit der Reaktion des K direkt an der Probenoberfläche. Der Zeitpunkt korreliert gut mit der K-Freisetzung im MBMS-Spektrum (Abb. 45). Zu diesem Zeitpunkt liegt das K als KCl in H5 und H10 vor. Diese Erkenntnis korreliert gut mit den Elementverhältnissen in Tab. 21, die in beiden Proben eine Assoziation von K und Cl indiziert. Die größere Menge von KCl in H5 führt dazu, dass es auch nach längeren Verweilzeiten von 30 s in der Probe nachgewiesen werden konnte (Abb. 48). Weiteres K wird aus den Sulfaten in H5 und H7 frei. Die Sulfate werden durch die Oxidation des Kohlenstoffes reduziert und zersetzen sich.

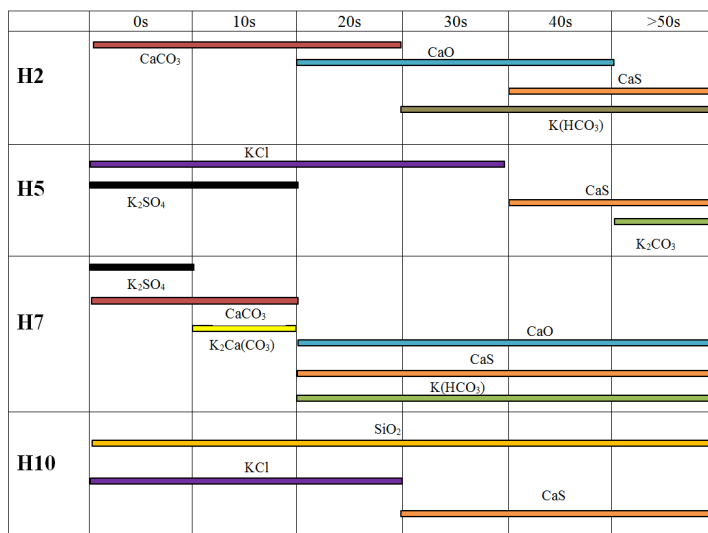


Abbildung 48: Eindeutig mittels XRD bestimmbarer Phasenbestand in den vier Strohproben H2, H5 und H7 und H10 bei variierten Verweilzeiten

Die Cl-Abgabe korreliert mit der K-Abgabe in den MBMS-Spektren (Abb. 45) und findet zu ähnlichen Zeitpunkten nach 10 s, 40 s und 50 s in der Probe H5 statt (Abb. 49). Die chemische Analyse zeigt weiterhin den Verbleib von ca. 50 Ma-% des K und eines sehr geringen Anteils von <10% Cl im Vergasungsrückstand.

In den Proben H2, H7 und H10 ist ebenfalls der stufenweise Verlust von K nach 10 s und nach 40 s bzw. nach 50 s festzustellen (Anhang 4-6).

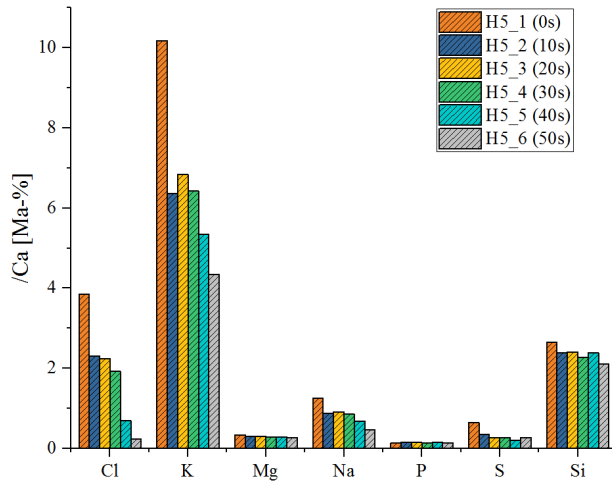


Abbildung 49: Chemische Zusammensetzung der Probe H5 nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C, normiert mit dem Ca-Gehalt

Die K-Freisetzung hat Auswirkungen auf die potenzielle Schlackeviskosität. Aus den nach variierten Verweilzeiten veränderten Zusammensetzungen von H5 wurden exemplarisch die potenziellen Verläufe der Schlackeviskositäten berechnet und so die Auswirkung der K-Fraktionierung während der Vergasung auf die Viskosität beschrieben (Abb. 50). Als Zielgröße wird die die Viskosität des Na-Glases (NG) angegeben, da der Vergaser in diesem Viskositätsbereich störungsfrei betrieben werden konnte.

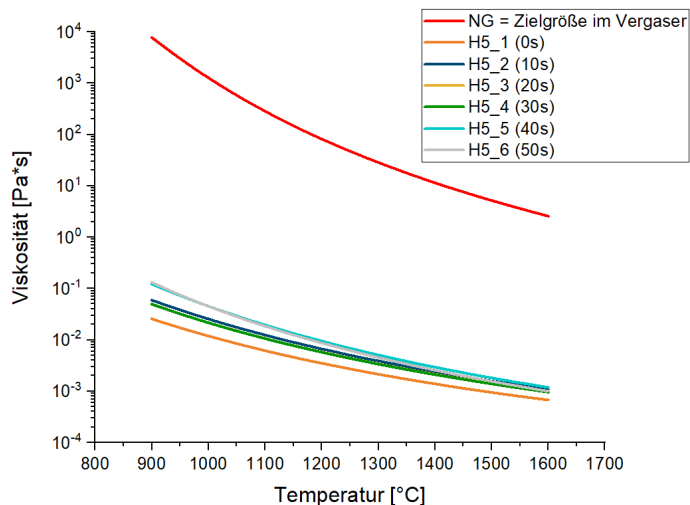


Abbildung 50: Berechnete Viskositätsverläufe zu den durch die Verweilzeiten variierten chemischen Zusammensetzungen in Probe H5

Der auch nach 50 s Verweilzeit hohe K-Gehalt in H5 macht die Viskosität der potenziellen Schlacke der Koksprobe wesentlich geringer als die Viskositäten in der Zielgröße Na-Glas. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch die Verweilzeiten im Vergasungsversuch haben jedoch Auswirkungen auf die Viskosität der potenziellen Schlacke von H5 bis zu einem Faktor von 10.

Als weiterer Hauptbestandteil der Strohproben kommt das Kalzium als CaCO_3 in den Proben mit hohen Ca-gehalten H2 und H7 vor (Abb. 47/48). Die Zersetzung erfolgt bereits nach 10 s und resultiert in der Bildung von CaO. Da der Kohlenstoff weiterhin jeden Sauerstoff bindet, herrschen im Koks reduzierende Bedingungen und der Schwefel aus den sich zeitgleich zersetzenden Sulfaten bildet CaS (s. Kap. 3.7.2).

Im selben Zeitraum der Zersetzung von KCl und K_2SO_4 konnten K-Karbonate detektiert werden (Abb. 48). Dies spricht für den Einbau eines Teils des freigeworden K in bei höheren Temperaturen von ca. 900 °C stabileren K-Karbonaten (K_2CO_3 und KHCO_3)^{87, 88}. Da nicht genug Sauerstoff zur vollständigen Oxidation des Kohlenstoffs vorhanden ist, kann der Kohlenstoff aus der Matrix und aus der Zersetzung des CaCO_3 für die K-Karbonat-Bildung verwendet werden. Das in Karbonaten gebundene K wird nach längeren Verweilzeiten freigesetzt und resultiert in der zweiten K-Abgabe nach ca. 30-40 s (Abb.45).

In H10 ist ein Teil des K neben in KCl auch in K-Silikaten enthalten (Tab. 20, Kap. 6.1). Diese können mit der Röntgenanalyse nicht aufgezeigt werden, da die schwachen Röntgenreflexe der Silikate nicht vor den hohen Untergrundreflexen des enthaltenen Kohlenstoffs aufgelöst werden können. In H10 treten während der Zersetzung des KCl keine neuen Karbonatphasen auf. Da weiterhin relevante Mengen K im Koks enthalten sind, kann der bevorzugte Einbau des freigesetzten K in Silikaten durch die Reaktion mit SiO_2 gefolgert werden^{88, 101, 126}. Ein Großteil des K geht dennoch in die Gasphase, obwohl noch ausreichend SiO_2 zur Silikatbildung bis zum Ende der Reaktion enthalten ist.

Die anorganischen Komponenten liegen als kleine Aggregate in der C-Matrix des Kokspartikels vor. Die Größe der einzelnen Aggregate ist dabei so gering, dass die EDX-Messung der REM-Analyse eine Vielzahl von Signalen an einem bestimmten Messpunkt ausgibt, die von Elementen mehrerer Aggregate stammen (Abb. 51). Diese zufällige Verteilung im Kokspartikel führt zu diskontinuierlichen Reaktionspfaden der anorganischen Bestandteile, die abhängig von der Lage der Aggregate zum Partikelzentrum und der in direkter Nachbarschaft befindlichen chemischen Verbindungen sind.

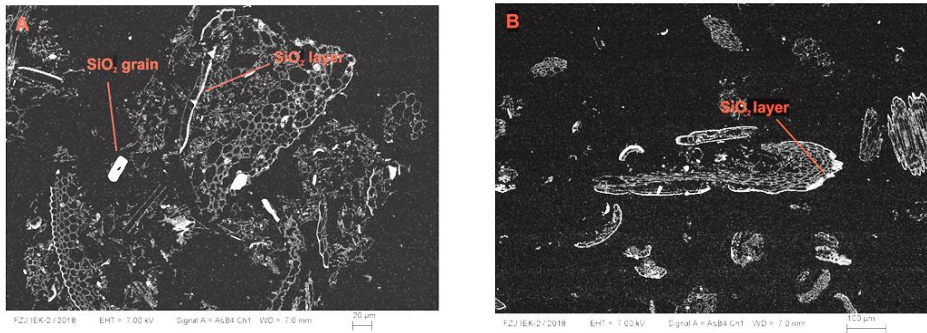


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der siliziumreichen Proben H5 (A) und H10 (B) nach 40 s Vergasungszeit

Silizium hat eine besondere Bedeutung im Koks, da es K in Form von Silikaten bindet und so K stabil im Vergasungsrückstand hält. In den siliziumreichen Strohproben H5 und H10 wurde Si zur Stabilisierung in die Randstrukturen der Pflanze eingebaut. Diese Strukturen sind auch nach der Vergasung rudimentär im Kokspartikel sichtbar (Abb. 51B). Zusätzlich wird Si durch Sandkörner während der Ernte eingetragen (Abb. 51A). Die EDX-Messungen zeigen den Einbau von Ca, K, und Na in diesen Si-Strukturen nach 40 s, was auf die Bildung von Silikaten hindeutet. Die heterogene Verteilung von Si durch die Konzentration von Si-Aggregaten an bestimmten Positionen im Kokspartikel führt zu einem heterogenen Reaktionsverlauf. So wird das K, welches sich räumlich zu weit weg von diesen Si-Strukturen befindet, nicht so eingebaut, wie es die Gleichgewichtsreaktion vorsehen würde, sondern in die Gasphase abgegeben.

6.4 Fazit

6.4.1 Reaktionskinetik

Die kinetischen Prozesse lassen sich gut am Beispiel des KCl erläutern und sich dabei gut mit theoretisch beschriebenen Prozessen aus Kap. 3.7.2 und Kap. 3.7.3 korrelieren. Die schnelle Freisetzung eines Großteils des KCl nach 10 s Vergasungszeit stimmt gut mit der hohen Flüchtigkeit des Salzes bei 700°C überein^{88, 91, 99, 100}. Eine verstärkte Freisetzung von K findet durch das Fehlen von Si in direkter Umgebung von KCl statt. Das Si kann das K nicht in stabilere Silikatstrukturen einbauen und es folgt die vermehrte K-Freisetzung.

Dem entgegen wirkt die Verzögerung der ablaufenden Reaktionen zum Zentrum der einzelnen Kokspartikel. Der Temperaturgradient und die gehemmte Diffusion durch die C-Matrix und an den Korngrenzen führen zu einem heterogenen Reaktionsverlauf^{88, 91, 93}. So verbleibt ein signifikanter Anteil KCl auch nach 20-30 s Vergasungszeit im Vergasungsrückstand, obwohl es unter

Gleichgewichtsbedingungen längst zersetzt worden wäre. Die Bildung und anschließende Zersetzung von intermediären Verbindungen, z.B. Karbonaten, ist am Rand des Kokspartikels bereits abgeschlossen, während sie im Zentrum noch nicht einmal begonnen hat. Aus diesem Grund können auch nach verhältnismäßig langen Vergasungszeiten noch instabilere Verbindungen aus der initialen Probe nachgewiesen werden.

Die Reaktionen im Pyrolysekoks sind im Experiment auch nach 50 s Verweilzeit nicht abgeschlossen. So finden sich noch immer über 60% Kohlenstoff in dem Vergasungsrückstand aller Proben, der unter den leicht oxidierenden Bedingungen nach wesentlich längeren Vergasungszeiten vollständig zu CO umgesetzt wird. Die Reaktionen der anorganischen Komponenten sind dementsgegen weitestgehend abgeschlossen. Ab 50 s Vergasungszeit wird kein K, dessen Freisetzung als Marker für die anorganischen Reaktionen gilt, mehr freigesetzt.

Da sich innerhalb der Kokspartikel unterschiedliche Temperaturzonen herausbilden, verläuft die Reaktion heterogen und die beschriebenen Reaktionen laufen zeitversetzt ab. Daraus folgt die K-Freisetzung aus den Kokspartikeln aus vielen parallel ablaufenden Reaktionen^{91, 93} (Kap. 3.7).

6.4.2 Anwendung auf reale Vergaserbedingungen

Die zerstäubten Partikel der 6 untersuchten Slurrys haben im Flugstromvergaser eine um mehrere Größenordnungen größere reaktive Oberfläche. Die Reaktionszeiten der Kokspartikel sind dort deshalb auch wesentlich kürzer als die im hier durchgeführten Vergasungsexperiment.

Dennoch soll die Übertragbarkeit der ablaufenden Prozesse, vor allem deren zeitliche Abfolge, nachfolgend diskutiert werden. Dazu wurden die Reaktionen im Vergasungsexperiment bewusst durch das Anlegen der CO₂-Atmosphäre verlangsamt, um die einzelnen Reaktionen von flüssigen und festen Brennstoffkomponenten auflösen und beschreiben zu können. So konnte eine Verzögerung der Reaktionen durch die umgebende Flüssigphase konnte im Experiment nachgewiesen werden. Im Flugstromvergaser wird diese Verzögerung durch die homogenere Zerstäubung von Fest- und Flüssigphase vermutlich verstärkt stattfinden. Die kurzen Verweilzeiten der Brennstoffe von 2-6 s führen im Vergaser zu einer durchschnittlichen Partikeltemperatur von 400 °C, obwohl in der Flamme Temperaturen bis 3000 °C erreicht werden. Diese hohen Temperaturen werden jedoch nur die Reaktionen an den Rändern einiger Kokspartikel beeinflussen^{127, 128}.

Einerseits ist bei diesen Bedingungen nicht mit einer vollständigen Bildung der anorganischen Endprodukte zu rechnen. Vielmehr werden Zwischenprodukte aus der Mitte der Reaktionsketten an der Vergaserwand enden. Der Fortschritt der Reaktionskette hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Bindungsform der Anorganik im Pyrolysekoks ab.

Weiterhin spielen Partikelgröße, die Verteilung der Anorganik im Kokspartikel und die Menge und Zusammensetzung der umgebenden Flüssigphase eine entscheidende Rolle. Konkret können sich im Kokskorn enthaltene Salze (z.B. KCl) in Karbonate umwandeln und dann in Karbonatform an der

Vergaserwand landen. Dort zersetzen sie sich, das freiwerdende K wird im Schlackenetzwerk gebunden und verringert die Schlackenviskosität.

Andererseits wird K aus K-Salzen freigesetzt, da stabile Bindungspartner in unmittelbarer Umgebung fehlen. Das K gelangt als KOH oder KCl in das Produktgas, verunreinigt das Quenchwasser oder korrodiert die Anlagen der Gasreinigung und kann die Schlackenviskosität im Vergaser nicht beeinflussen, obwohl es in den Gleichgewichtsberechnungen dort enthalten sein sollte.

Der Einfluss der diskutierten Fraktionierungsprozesse muss deshalb besonders in den thermodynamischen Modellierungen von alkalireichen Proben berücksichtigt werden, da der Einfluss auf die Viskosität signifikant ist.

7. Thermodynamische Modellierung des bioliq[®]-Prozesses mit SimuSage

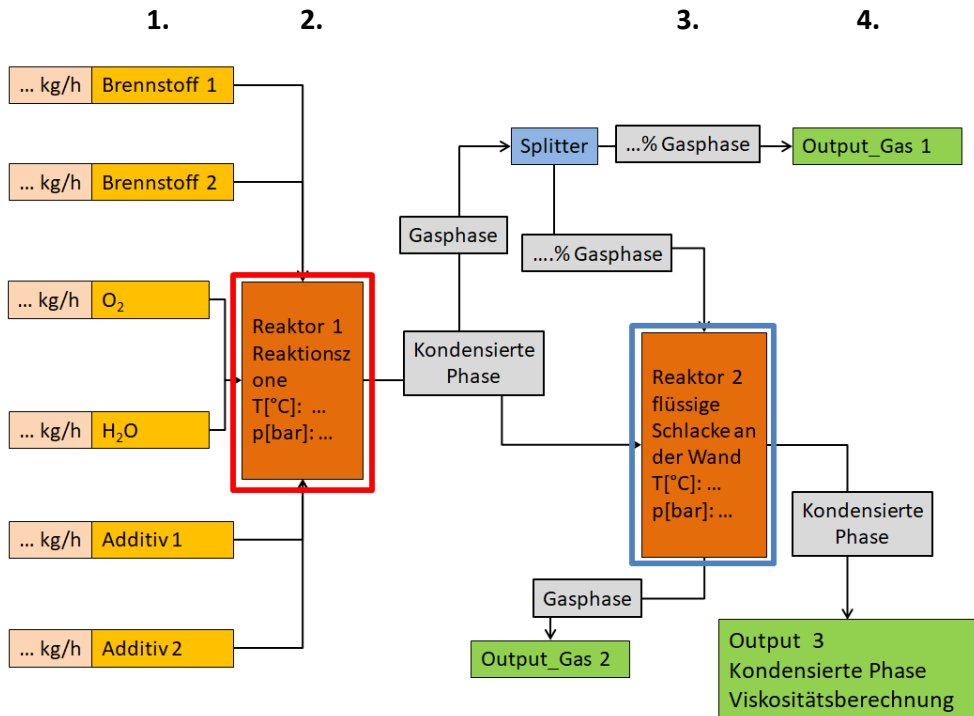
Die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 5 und Kap. 6 können nun für die thermodynamische Simulation genutzt werden. Dazu wird das Softwarepaket SimuSage benutzt (s. Kap. 4.5). Die Inputdaten und Rahmenbedingungen können in einem Flussdiagramm implementiert werden. Die veränderte chemische Zusammensetzung wird an relevanten Stellen im Flussdiagramm ausgegeben. Im ersten Teil werden die möglichen Modelle vorgestellt. Anschließend wird eine Beispielprobe SL34 auf ihre Sensitivität bezüglich des K-Gehaltes untersucht. Im letzten Teil wird der praktische Bezug zu den bioliq[®]-Schlacken und den Strohproben im experimentellen Vergasungsversuch hergestellt und die Anwendbarkeit auf die Auswahl alternativer Additive beschrieben.

7.1 Modellbeschreibung

Im folgenden Abschnitt werden die zwei, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten SimuSage-Modelle vorgestellt und die modellierten Prozesse erklärt. Dabei wird Wert auf den Bezug der modellierten Prozesse zu den im bioliq[®]-Vergaser ablaufenden Prozessen gelegt.

7.1.1 Modell 1

In Abb. 52 ist die Darstellung des 1. entwickelten thermodynamischen Modells als Flowsheet dargestellt. Dabei werden die thermodynamischen Prozesse im Vergaser vom Eintrag des Brennstoffes in die Vergaserflamme bis zum Herabfließen als flüssige Schlacke an der Reaktorwand simuliert. Die initiale chemische Zusammensetzung wird in Inputströmen (gelb) festgelegt. In den Gibbs-Reaktoren (orange) wird eine neue Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht aus den Zusammensetzungen der Inputströme zu festgelegten Temperatur- und Druckbedingungen berechnet. Die neuen, daraus resultierenden chemischen Zusammensetzungen (grau und grün) der entstehenden Gasphasen und kondensierten Phasen können nach jeder veränderten thermodynamischen Bedingung in den Gibbs-Reaktoren oder Phasensplittern ausgegeben werden. Als kondensierte Phase wird die Gesamtphase aus geschmolzener Schlacke und aus den ggf. kristallisierten Phasen bezeichnet. Zur besseren Erklärung wird das Modell in 4 Stufen (1., 2., 3. und 4.) unterteilt, die nachfolgend definiert und erklärt werden.



Prozesse im Vergaser

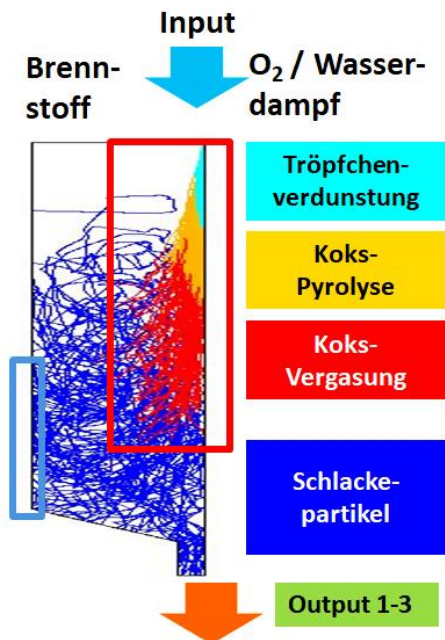


Abbildung 52: Flussdiagramm von Modell 1 erstellt in SimuSage

1. Hier werden die Inputströme Brennstoff 1 und 2, Sauerstoff (O_2), Wasserdampf (H_2O) und Additiv 1 und 2 definiert, deren chemische Zusammensetzung zuvor festgelegt wurde. Dabei können jeweils 2 Brennstoffe und Additive mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung gleichzeitig in das Modell einfließen.
2. Die Inputströme fließen hier in einem Gibbs-Reaktor (Reaktor 1) zusammen. Dieser repräsentiert die ablaufenden Reaktionen im Zentrum des Vergasers, im Bereich der Vergaserflamme. Es werden die Prozesse der Tröpfchenverdunstung, der Kokspyrolyse und der Koksvergasung in einer thermodynamischen Berechnung zusammengefasst (türkis, gelb und rot in Abb. 52 rechts). Am Ende wird die Zusammensetzung der Schlackepartikel und der Gasphase nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet (dunkelblau in Abb. 52 rechts). Dies entspricht dem Bereich des rot markierten Kästchens im Vergaserschema. Aus der Berechnung entstehen eine Gasphase und eine kondensierte Phase mit definierter chemischer Zusammensetzung, die durch einen Phasen-Splitter aufgetrennt ausgegeben werden.
3. Die kondensierte Phase reagiert in einem weiteren Gibbs-Reaktor (Reaktor 2) bei niedrigerer Temperatur aufgrund der weiteren Entfernung zu der Vergaserflamme. Die berechnete kondensierte Phase entspricht der an der Vergaserwand herunterlaufenden Schlacke. Dabei reagiert die kondensierte Phase mit einem Teil der in Reaktor 1 generierten Gasphase, die vorher zu einem festgelegten Masseverhältnis abgespalten wurde, da die Oberfläche für die Interaktion von Gas- und Schlackephase im Vergaser begrenzt ist. Die Reaktionszone im Vergaser ist durch ein blaues Kästchen gekennzeichnet (rechts Abb. 52). Am Ende entstehen wiederum eine kondensierte Phase und eine Gasphase mit neuer chemischer Zusammensetzung.
4. Die Zusammensetzung der Gasphase, die nicht mit Schlacke an der Wand reagiert, wird in Output_Gas_1 ausgegeben. Die Zusammensetzung der Gasphase, die mit Reaktor 2 reagiert hat, ist in Output_Gas_2 zu sehen. Die kondensierte Phase aus Reaktor 2 wird in Output 3 ausgegeben und kann nachfolgend für Viskositätsberechnungen verwendet werden.

7.1.2 Modell 2

Das Modell 2 ist eine Erweiterung von Modell 1. Die Beschreibungen beschränken sich deshalb auf die Erweiterungen zu Modell 1. Modell 2 betrachtet die Reaktionen in der Flammenzone des Vergasers detaillierter (Abb. 53). Es berücksichtigt den Umstand, dass nicht alle Aschebestandteile des Brennstoffes im Gleichgewicht reagieren und den in den Gleichgewichtsrechnungen vorgesehenen Reaktionspartner finden (s. Kap. 6). So kann es z.B. passieren, dass flüchtigen Alkalien (K, Na) im Brennstoff und in den Additiven isoliert reagieren und in die Gasphase übergehen, obwohl sie in der Gleichgewichtsreaktion mit den stabileren Komponenten, z.B. SiO_2 , reagieren sollten.

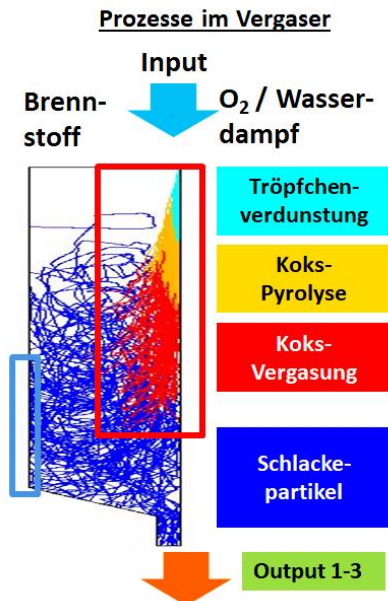
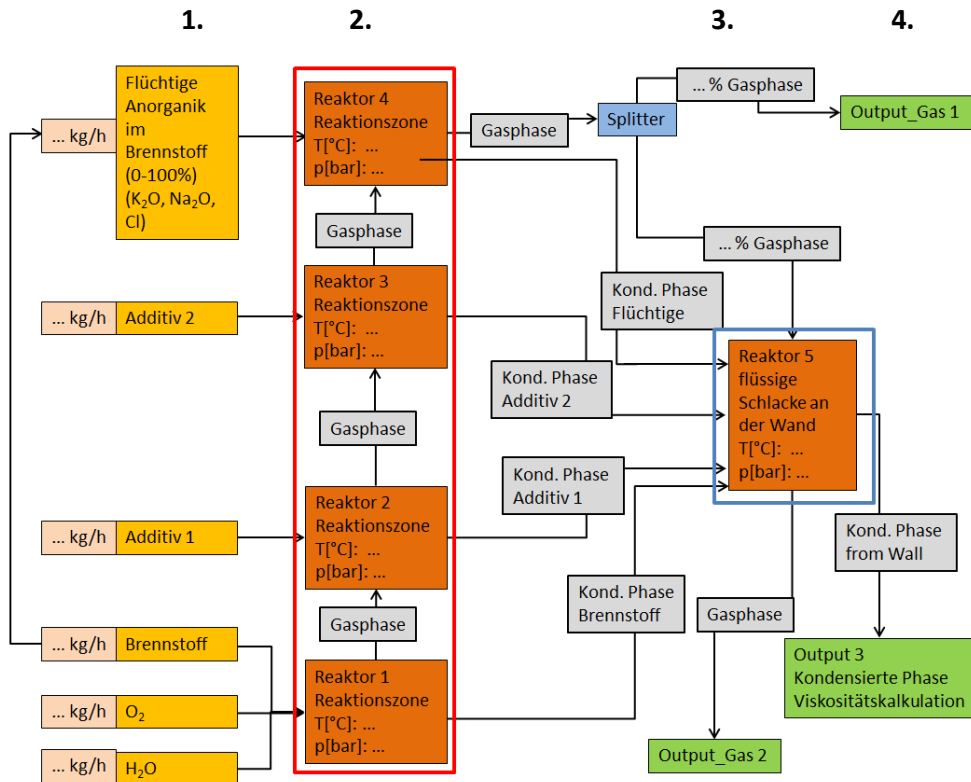


Abbildung 53: Flussdiagramm von Modell 2 erstellt in SimuSage

1. Analog zu Modell 1 werden Additive, ein Brennstoff und die initiale Gasphase definiert. Der wesentliche Unterschied zu Modell 1 ist die Aufspaltung der flüchtigen Bestandteile (K, Na, Cl, ...) des Brennstoffes zu einem festgelegten Masseverhältnis von 0-100% (Abb. 53). Dabei reagiert der eine Teil der „Flüchtigen“ mit den stabileren Aschekomponenten des Brennstoffes (z.B: SiO_2 , CaO) und der initialen Gasphase (O_2 , H_2O) in Reaktor 1. Der andere Teil reagiert separat.
2. Aus der Reaktion des Brennstoffes und initialen Gasphase in Reaktor 1 entsteht eine Gasphase. Diese reagiert mit den ggf. hinzugefügten Additiven 1 und 2 jeweils separat in den Reaktoren 2 und 3. Auch hieraus resultiert wiederum eine Gasphase, die mit dem abgespalteten Teil der flüchtigen Brennstoffkomponenten ebenfalls separat in Reaktor 4 reagiert.
3. Aus den vier Gleichgewichtsreaktionen in den Reaktoren 1-4 entsteht eine finale Gasphase, die die vier Reaktoren mit ihren Inputströmen nacheinander durchlaufen hat. Weiterhin entstehen in den Reaktoren 1-4 vier separate kondensierte Phasen, die in Reaktor 5 zusammenlaufen und bei niedrigeren Temperaturen analog zu Modell 1 reagieren. Die Gasphase aus Reaktor 4 wird analog zu Modell 1 aufgesplittet. Ein Teil reagiert mit den kondensierten Phasen in Reaktor 5, der andere wird ausgegeben.
4. Der Gasphasenanteil, der nicht mit der Schlacke an der Wand reagiert, wird direkt in Gas_Output_1 ausgegeben (Abb. 53). Analog zu Modell 1 wird die Gasphase, die mit der kondensierten Phase in Reaktor 5 reagiert, in Gas_Output_2 ausgegeben. Auch die finale kondensierte Phase aus Reaktor 5 wird im Output_3 ausgegeben und kann für die Viskositätsberechnung benutzt werden.

7.2 Sensitivitätsanalysen der thermodynamischen Modelle

Die beiden in Kap. 7.1 vorgestellten Modelle werden auf die Sensitivität des K-Gehaltes in der kondensierten Phase zu den einzelnen Rahmenbedingungen untersucht. Dazu wurden die Temperatur, der Druck und der Faktor der Gasaufspaltung im Modell 1 auf ihre Sensitivität bezüglich des K-Gehalts untersucht und anschließend die Unterschiede im K-Gehalt von Modell 1 zu Modell 2 betrachtet. Für alle Untersuchungen wurde der Brennstoff SL34 ausgewählt und dann für die Auswertung der potenziellen Änderung der K-Gehalte im Flussdiagramm der SimuSage-Modelle implementiert. Die Zusammensetzung der kondensierten Phase am Output_3 des Modells wird für die Kalkulation der temperaturabhängigen Viskositätskurven nach dem Viskositätsmodell (s. Kap. 4.4) benutzt. Die Diagramme für die Veränderung des K-Gehaltes in den verschiedenen Punkten des Flussdiagramms sind im Anhang vergrößert dargestellt.

7.2.1 Modellbrennstoff für die Berechnungen

Der Modellbrennstoff Slurry SL34 korrespondiert mit der Schlacke V26, die bereits in Kap. 5 bezüglich ihrer Chemie und Viskosität charakterisiert wurde. In dem Slurry wurde Glykol (Gl) als flüssige Phase benutzt. Dazu wurden 25% Holzkoks (HK) und 5% Strohasche (SA) als feste Phasen zugemischt. In Tabelle 22 wurde zuerst die chemische Zusammensetzung der Slurrykomponenten auf die im Slurry enthaltenen Masseanteile berechnet. Die finale Slurryzusammensetzung ergibt sich dann aus der Summe der Masseanteile der drei Komponenten und wird als Input für das Modell verwendet.

Tabelle 22: Zusammensetzung des Modellbrennstoffes SL34 für die Sensitivitätsanalysen

	Glykol 70%	Strohasche 5%	Holzkoks 25%	Slurry = Summe Gl + SA + HK
C (Ma-%)	31,99	0,310	21,026	53,33
H (Ma-%)	5,215	0,033	0,553	5,80
N (Ma-%)	0,035	0,006	0,135	0,176
org. O (Ma-%) (berechnet)	32,76		2,564	35,32
Cl (Ma-%)		0,096	0,001	0,097
Al ₂ O ₃ (Ma-%)		0,051		0,051
CaO (Ma-%)		0,389	0,322	0,710
Fe ₂ O ₃ (Ma-%)		0,033		0,033
K ₂ O (Ma-%)		0,842	0,277	1,119
MgO (Ma-%)		0,111	0,058	0,169
Na ₂ O (Ma-%)		0,011	0,002	0,013
P ₂ O ₅		0,122	0,028	0,149
SO ₃		0,013		0,013
SiO ₂ (Ma-%)		2,983	0,035	3,018
Σ	70,00	5,000	25,000	100,00

7.2.2 Temperatursensitivität der K-Freisetzung in Reaktor 1 und Reaktor 2

In Tabelle 23 sind die Rahmenbedingungen für die Sensitivitätssimulation für Reaktor- und Flammentemperatur zusammengefasst. Diese wurden in Anlehnung an die realen Vergaserbedingungen für diesen Brennstoff festgelegt. Angegeben ist der Input-Massestrom, sowie die Temperaturen und Drücke in den Gibbs-Reaktoren. Weiterhin wird ein sinnvoller Splitfaktor von 0,8 festgelegt, sodass 20% der in Reaktor 1 entstandenen Gasphase erneut mit der kondensierten Phase in Reaktor 2 reagieren. Die variierten Größen sind die Temperaturen im Reaktor 1 und 2 des Modells 1, deren untersuchte Bereiche rot eingefärbt sind.

Zu einer festgelegten Temperatur in Reaktor 1 (z.B. 1000 °C) wird stets eine korrespondierende Temperatur in Reaktor 2 definiert (z.B. 800 °C, 1000 °C, 1200 °C). Dieses Verfahren wird für die weiteren fünf Temperaturstufen analog fortgesetzt. Zur kompletten Beschreibung der Sensitivität werden auch höhere Temperaturen in Reaktor 2 als im Reaktor 1 angenommen. Dieser Fall ist für einen Anteil der Aschepartikel im Brennstoff möglich, deren Reaktion durch die umgebende Flüssigkeit (s. Kap. 6.3.1) verzögert wird und deren Reaktion aufgrund der Verweilzeit (s. Kap. 5.3) nicht abgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse sind in Abb. 54 dargestellt.

Tabelle 23: Rahmenbedingungen für das SimuSage Modell 1

	SL34					
Brennstoff [kg/h]	859,78					
Wasser [kg/h]	306,67					
Sauerstoff [kg/h]	799,49					
Druck [bar]	40					
Splitfaktor für die Gasphase	0,8					
Temperatur Reaktor 1 [°C]	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Temperatur Reaktor 2 [°C]	800-1200	1000-1400	1200-1400	1400-1800	1600-2000	1800-2200

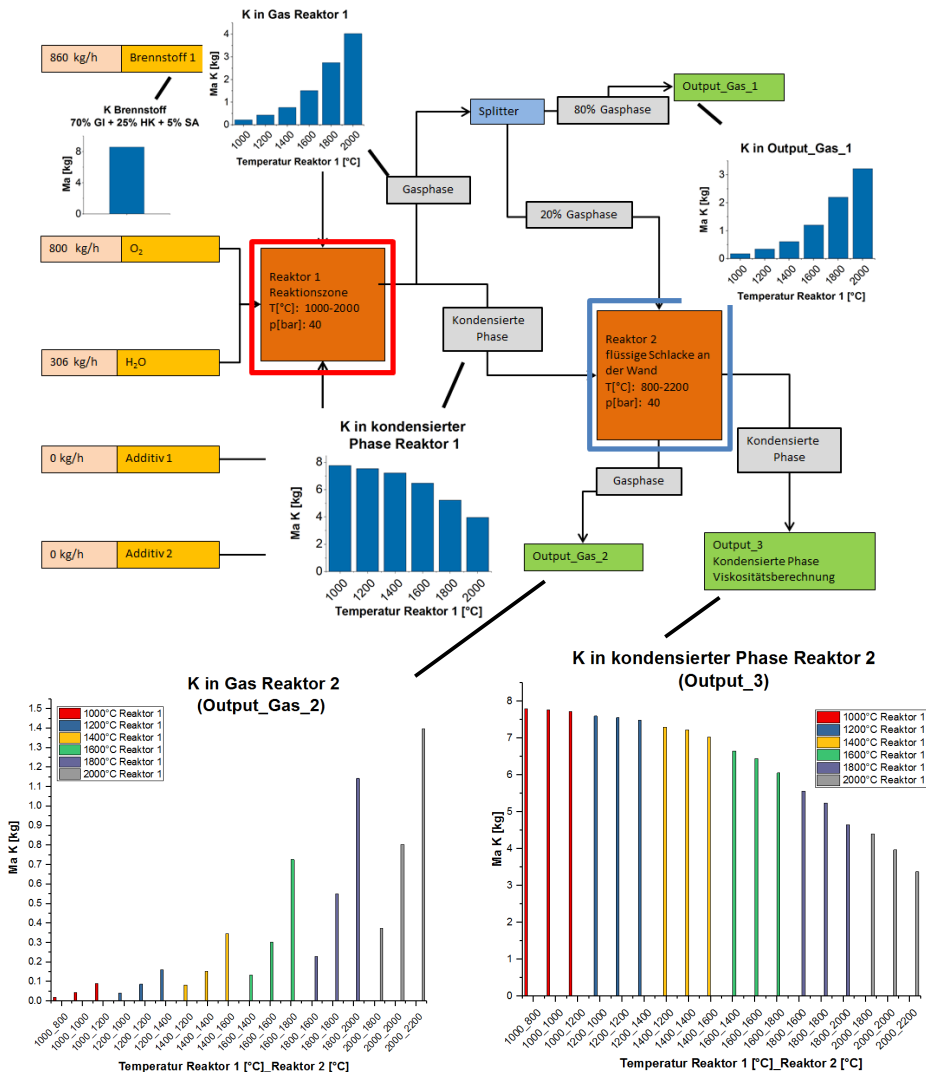


Abbildung 54: Temperatursensitivität der K-Freisetzung in SL34 im Modell 1 (vergrößerte Diagramme in Anhang 7-12)

In Abb. 54 ist die ansteigende Abgabe von K aus der kondensierten Phase bei steigenden Temperaturen festzustellen. Dieses K befindet sich dann in der Gasphase (Gas_Output_1 = Produktgas). Ein Teil des K aus der Gasphase wird bei niedrigeren Temperaturen im Reaktor 2 (=Vergaserwand) wieder in die kondensierte Phase eingebaut. Dabei sorgt eine höhere Temperatur in Reaktor 1 für einen geringeren K-gehalt in der kondensierten Phase als in Reaktor 2. Eine signifikante K-Freisetzung im Gleichgewicht beginnt ab ca. 1400 °C-1600 °C und nimmt exponentiell zu höheren Temperaturen zu.

Die Auswirkungen der Reaktortemperatur auf die Viskosität sind bei diesen Schlackeproben relativ gering (Abb. 55). Vor allem in Reaktor 2 haben die Temperaturänderungen nur geringen Einfluss. Generell steigt die Viskosität der Schlacken mit steigenden Temperaturen in Reaktor 1 und 2 durch den Verlust des Netzwerkwandlers K an. Diesem Prozess wirkt die physikalische Abnahme der Viskosität zu höheren Temperaturen entgegen (s. Kap. 3.6.4). Die geringe Viskositätsänderung ist auf das Zusammenwirken beider Prozesse zurückzuführen.

Bei niedrigen Temperaturen treten außerdem Kristallisationseffekte auf. Bei der Simulation von 1000 °C im Reaktor 1 und 800 °C im Reaktor 2 (800_1000) ist beispielsweise viel K in den Kristallen eingebaut (Abb. 55 rechts). So ist der Netzwerkwandler K nicht in der Schmelze verfügbar und die Viskosität steigt. Geht man von einer unterkühlten Schmelze aus, wo es zu keiner Kristallisation kommt und das K vollständig in der Schmelze verbleibt, werden die Si-Gehalte aus den Kristallphasen zur Schlackephase summiert und die Viskosität sinkt (purpur in Abb. 55 links).

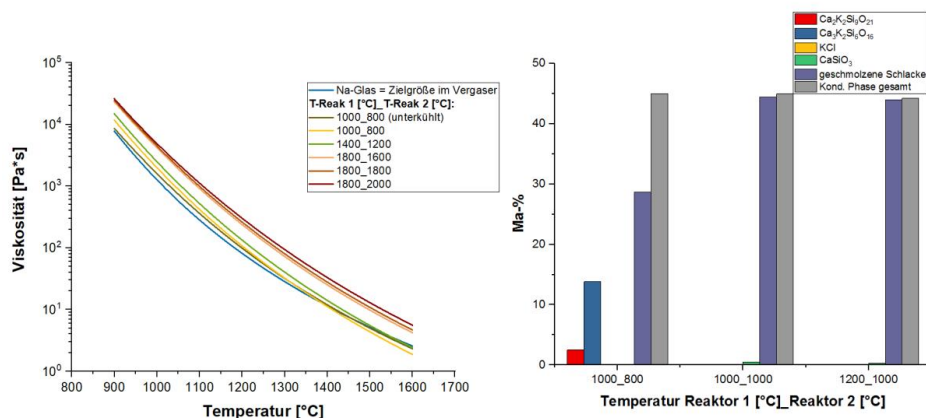


Abbildung 55: Links: berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 54; rechts: Kristallisation am Output_3 von Abb. 54

7.2.3 Drucksensitivität der K-Freisetzung

Die Rahmenbedingungen für die Sensitivität der K-Abgabe bei verschiedenen Druckbedingungen sind in Tab. 24 zusammengefasst. Die Masseströme und der Splitfaktor für die Gasphase wurden konstant gelassen. Der Unterschied besteht in der Variation des Drucks in Reaktor 1 und 2. Dabei bleibt der Druck in Reaktor 1 und 2 in Übereinstimmung mit den realen Vergasungsbedingungen in den einzelnen Simulationen konstant.

Tabelle 24: Rahmenbedingungen für das SimuSage Modell 1

	SL34		
Brennstoff [kg/h]	859,78		
Wasser [kg/h]	306,67		
Sauerstoff [kg/h]	799,49		
Splitfaktor für die Gasphase	0,8		
Temperatur Reaktor 1 [°C]	1000	1400	1800
Temperatur Reaktor 2 (Wand) [°C]	800	1200	1600
Druck Reaktor 1 und 2 [bar]	1, 40, 80	1, 40, 80	1, 40, 80

Zusätzlich ergibt es mehr Sinn, den Druckbedingungen einzelne Temperaturstufen zuzuordnen, da hier jeweils andere Reaktionen ablaufen. Dabei wird eine Temperaturmodifikation für Reaktor 1 und 2 (z.B. 1400 °C in Reaktor 1 und 1200 °C in Reaktor 2) übereinstimmend mit den Reaktorbedingungen festgelegt und die entsprechenden Drücke zur Temperaturstufe variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 56 zusammengefasst.

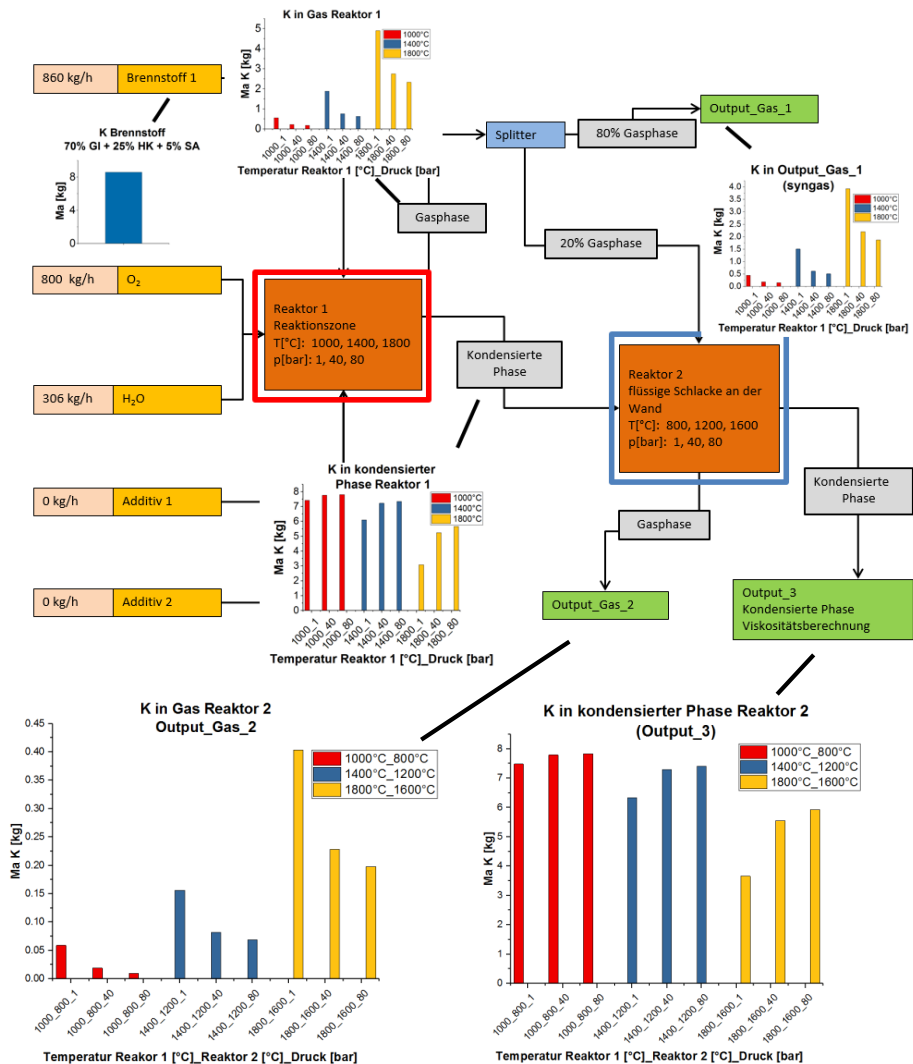


Abbildung 56: Drucksensitivität der K-Freisetzung in SL34 im Modell 1 (vergrößerte Diagramme in Anhang 13-18)

Über alle Temperaturstufen hinweg hat der Druck im Vergaser signifikanten Einfluss auf den Einbau von K in die kondensierte Phase. Dabei führt erhöhter Druck zu verstärktem Einbau von K in die kondensierte Phase. Der Effekt ist bei dem Druckunterschied von 1 bar zu 40 bar stark ausgeprägt. Bei höheren Drücken wird der Effekt schwächer. Höhere Temperaturen bewirken einen qualitativ verstärkten Einfluss des Druckes auf den K-einbau in die kondensierte Phase.

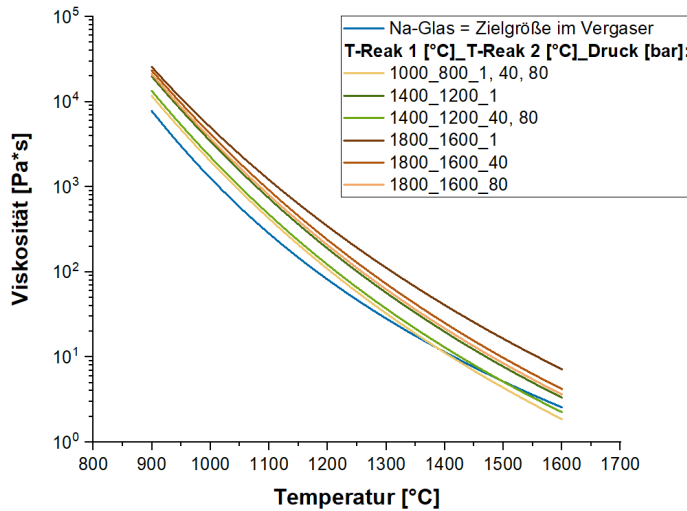


Abbildung 57: Berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 56

Sichtbare Auswirkungen des Druckes auf die Schlackeviskosität treten erst bei höheren Temperaturen auf. Bei niedrigen Temperaturen von 1000 °C ist die temperaturbedingte K-Freisetzung zu gering und die berechneten Viskositätskurven sind nahezu identisch (Abb. 57). Der verstärkte K-Einbau in die Schlacke bei steigenden Drücken führt zu einer Viskositätsabnahme. Dabei hat die Druckänderung von 1 bar auf 40 bar wesentlich stärkere Auswirkung als die Änderung von 40 auf 80 bar. Erhöht sich die K-Freisetzung durch höhere Temperaturen bei 1400 °C und 1800 °C wird auch der Einfluss des Druckes auf die Viskosität deutlicher.

7.2.4 Sensitivität des Splitfaktors der Gasphase

Nach der Reaktion des Brennstoffes in Reaktor 1 wird die entstehende Gasphase in zwei Teile gespalten. Ein Teil wird direkt im Output_Gas_1 ausgegeben. Der andere Teil reagiert zusammen mit der in Reaktor 1 entstandenen, kondensierten Phase in Reaktor 2. Der Splitfaktor legt die Masseanteile für die Aufspaltung der Gasphase fest und kann auf Werte von 0-1 festgelegt werden. Ein Splitfaktor von 0 bedeutet, dass 100% des Gases in Reaktor 2 reagieren. Die Rahmenbedingungen für die Sensitivitätssimulation des Splitfaktors sind in Tab. 25 zusammengefasst. Die Masseströme und der Druck wurden konstant gehalten. Drei Temperaturstufen wurden analog zu 7.2.3 festgelegt und die Splitfaktoren zu den einzelnen Temperaturstufen variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 58 zusammengefasst.

Tabelle 25: Rahmenbedingungen für das SimuSage Modell 1

	SL34		
Brennstoff [kg/h]	859,78		
Wasser [kg/h]	306,67		
Sauerstoff [kg/h]	799,49		
Druck [bar]	40		
Temperatur Reaktor 1 [°C]	1000	1400	1800
Temperatur Reaktor 2 (Wand) [°C]	800	1200	1600
Splitfaktor für die Gasphase	0; 0,4; 0,8; 1	0; 0,4; 0,8; 1	0; 0,4; 0,8; 1

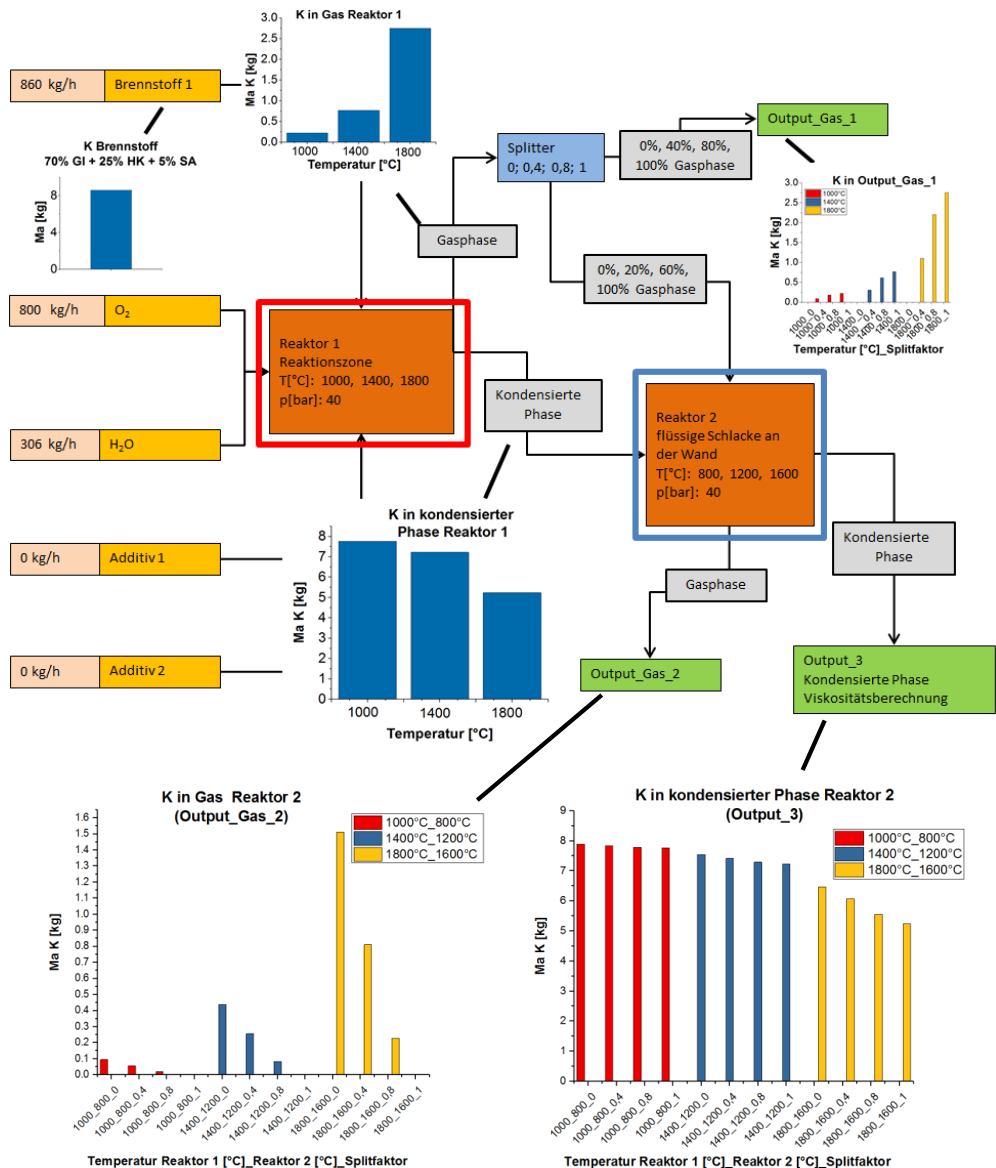


Abbildung 58: Sensitivität des Gasphasen-Splitfaktors auf die K-Freisetzung in SL34 in Modell11 (vergrößerte Diagramme in Anhang 19-24)

Der Splitfaktor hat bei niedrigen Temperaturen von unter 1400 °C einen geringen Einfluss auf den K-Gehalt der kondensierten Phase. Bei Betrachtung des K-Gehaltes in der Gasphase fällt die Beeinflussung deutlicher auf. Bei hohen Temperaturen von 1800 °C sind die Auswirkungen auch in der kondensierten Phase zu sehen. Hier wird mehr K in die Gasphase freigesetzt, welches bei hohen Splitfaktoren nicht mehr in die kondensierte Phase eingebaut werden kann. Umgekehrt ist der Effekt

durch den steigenden K-Gehalt in der Gasphase sichtbar. Reagiert 100% des Gases im Reaktor 2 (Splitfaktor = 0) wird das gesamte K der Gasphase in Output_Gas_2 ausgegeben und die K-Gehalte im Output_Gas_1 sind null. Im umgekehrten Fall (Splitfaktor = 1) geht im Reaktor 2 fast kein K mehr in die Gasphase, da die Temperaturen niedriger sind als im Reaktor 1.

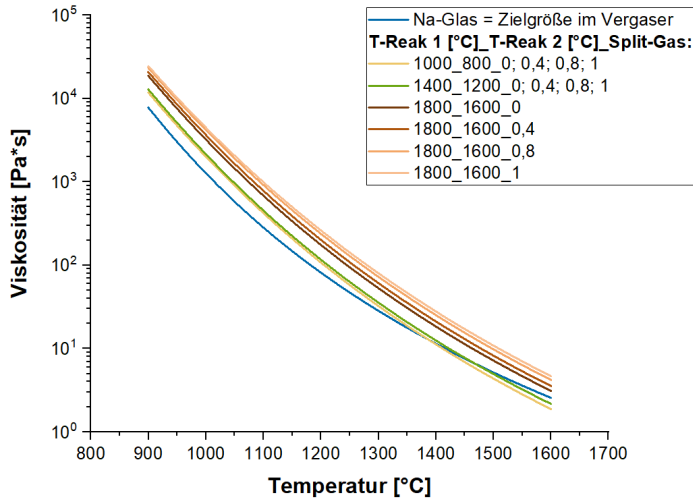


Abbildung 59: Berechnete temperaturabhängige Viskositätskurven aus den chem. Zusammensetzungen am Output_3 von Abb. 58

In Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung sind die stärksten Viskositätsunterschiede, die durch den Gasphasen-Splitfaktor hervorgerufen werden, bei 1800 °C festzustellen (Abb. 59). Bei niedrigen Temperaturen von 1400 °C oder 1000 °C sind die Änderungen minimal.

Zusammenfassend übt der Splitfaktor nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der Schlacke und damit die Viskosität der Schlacke aus. Für die weiteren Simulationen wird zugunsten der Vergleichbarkeit ein Splitfaktor für die Gasphase von 0,8 festgelegt, da er eine realistische Annahme zu dem Gasanteil im Vergaser darstellt, der mit der Schlacke an der Wand in Reaktionen treten kann. Eine genaue Bestimmung des Splitfaktors, z.B. durch CFD-Simulation, erweist sich als schwierig und ist bei niedrigen Temperaturen unnötig.

7.2.5 Sensitivität der Erweiterungen von Modell 2 gegenüber Modell 1

Der wesentliche Unterschied zwischen Modell 1 und Modell 2 ist die separate Reaktion der flüchtigen anorganischen Komponenten (K, Na, Cl). Dabei werden die Komponenten des Brennstoffes SL34 aufgeteilt. Ein Teil verbleibt im Brennstoff und reagiert mit den anderen Brennstoffbestandteilen. Ein anderer Teil wird abgespalten und reagiert separat im Massestrom „Flüchtige“ (Fl). In diesem

Abschnitt wird nun die Sensitivität der Masseanteile der als „Flüchtige“ definierten Anorganik untersucht. Dabei wurden jeweils 0% (=Modell 1), 30%, 70% und 100% K₂O, Na₂O und Cl als „Flüchtige“ aus dem Brennstoff abgespalten (Tab. 26). Es wurden analog zu Kap. 7.2.3 und Kap. 7.2.4 verschiedene Temperaturstufen festgelegt. Massenströme und Drücke bleiben konstant. Die Ergebnisse sind in Abb. 60 dargestellt.

Tabelle 26: Rahmenbedingungen für die SimuSage Modelle 1 und 2

	SL34		
Brennstoff [kg/h]	859,78		
Wasser [kg/h]	306,67		
Sauerstoff [kg/h]	799,49		
Druck [bar]	40		
Splitfaktor für die Gasphase	0,8		
Temperatur Reaktor 1 und 2 [°C]	1000	1400	1800
Temperatur Reaktor 2 (Wand) [°C]	800	1200	1600
Anteile Flüchtige	0, 30%, 70%, 100%	0, 30%, 70%, 100%	0, 30%, 70%, 100%

Die Sensitivitätsanalyse zeigt einen signifikanten Einfluss auf den K-Einbau in der kondensierten Phase am Output_3 bei Änderung des Anteils der separat definierten „Flüchtigen“ (Anhang 33). So reagiert das als „Flüchtige“ definierte K separat ohne die Reaktionspartner im Brennstoff, z.B. mit SiO₂, und befindet sich dann zu großen Teilen in der Gasphase. Mit steigenden Temperaturen steigt auch der Anteil von freigesetztem K. Während der Effekt bei niedrigen Temperaturen von 1000 °C noch minimal ist, ist er bei Temperaturen von 1400 °C und 1800 °C deutlich auftretend (Anhang 28, 31). Da bei 1800 °C bereits sehr viel K auch aus dem Brennstoff freigesetzt wird, wirkt sich der Anteil als „Flüchtige“ definiertem K bei dieser Temperaturstufe nicht mehr so auf den K-Gehalt der kondensierten Phase aus wie bei 1400 °C (Anhang 27-29). Der K-Anteil in Gas_Output_2 sinkt mit steigendem Anteil „Flüchtigen“, da in Reaktor 2 mehr K in die Gasphase abgegeben wird und nicht im Reaktor 3 zur Bildung der Gasphase in Gas_Output_2 zur Verfügung steht (Anhang 32).

°C in Reaktor 1 endet auch in geringen Viskositätsänderungen bei dieser Temperaturstufe (Abb. 61 rechts). Deutlicher sind die Unterschiede zwischen den Splitfaktoren bei 1400 °C (Abb. 61 links).

7.2.6 Fazit

Alle vier der untersuchten Einflussfaktoren üben einen dezenten Einfluss auf den K-Gehalt und die Viskosität der kondensierten Phase (=fließende Schlacke an Wand) aus. Dabei ist die Änderung der K-Gehalte in kg deutlich sichtbar, die sich auch auf die Viskositäten auswirkt. Die Verwendung der Splitfaktoren für die Gasphase und für die separat definierten „Flüchtigen“ ist jeweils von Fall zu Fall zu betrachten, da der Einfluss sich mit den Temperaturen ändert (s. Abb. 61).

Aus Kap. 5.2 sind bereits die hohen Viskositäten der Probe V26 bekannt. Auch durch Veränderung der vier Einflussparameter liegen die berechneten Viskositäten fast immer über den Viskositäten des Na-Glases.

7.3 Modellrechnungen

Die in Kap. 7.1 und 7.2 vorgestellten Modelle können für konkrete Modellrechnungen an Schlacken aus dem bioliq[®]-Vergaser (s. Kap. 5) und an Modellschlacken basierend auf den Strohproben (s. Kap. 6) angewandt werden. Dabei können die berechneten chemischen Zusammensetzungen aus dem Modell und die gemessenen aus den Versuchen verglichen werden, um so die Modelle zu evaluieren. Aus den Zusammensetzungen wird dann die Auswirkung auf die Viskosität dargestellt und beschrieben. Als mögliche Anwendung können Modellrechnungen mit potenziellen Additiven durchgeführt werden und so der Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und der daraus folgenden Schlackenviskosität an der Wand prognostiziert werden.

7.3.1 bioliq[®] - Schlacken

Als Grundlage für die Modellrechnungen an bioliq[®]-Schlacken wurden drei Slurries mit verschiedener chemischer Zusammensetzung verwendet. Es werden zuerst die Inputdaten für das Modell erläutert. Dann wird die chemische Zusammensetzung an der Vergaserwand mit den in Kap. 7.1 und 7.2 eingeführten SimuSage-Modellen berechnet. Die Ergebnisse werden mit den gemessenen Zusammensetzungen der Schlacken aus dem bioliq[®]-Vergaser verglichen und die Auswirkung auf die Viskosität berechnet.

7.3.1.1 Inputdaten und Rahmenbedingungen der bioliq[®]-Brennstoffproben

1. Probe SL34 (V26):

Als erste Brennstoffprobe wird der Slurry SL34 mit der korrespondierenden Schlacke V26 verwendet. Diese Probe wurde bereits für die Sensitivitätsanalysen in Kap. 7.2 verwendet und besteht aus Ethylenglykol (Gly) als Flüssigphase, sowie 25% Holzkoks (HK) und 5% Strohasche (SA) als Festphase. Sie ist chemisch durch hohe SiO_2 -Gehalte und moderate K_2O und CaO -Gehalte charakterisiert. Diese anorganischen Komponenten bauen primär die Schlacke im Vergaser auf und sind inhomogen in der Strohasche verteilt (s. Kap. 6.3). Diese inhomogene Verteilung der Anorganik begünstigt Reaktionen im Ungleichgewicht und fordert die Aufteilung des Brennstoffes in SimuSage Modell 2. Es ist mit hohen Viskositäten und einer langen Schlacke zu rechnen (s. Kap. 5.2 und 7.2)

2. Probe SL111 (V82):

Die Brennstoffprobe SL111 besteht aus Ethylenglykol als Flüssigphase, der 4,5% Na-Glas als feste Phase zugesetzt wurde. Die Asche ist durch die chemische Zusammensetzung des Na-Glases mit hohen Si- und moderaten Na-Gehalten charakterisiert. Die korrespondierende Schlackeprobe V82 ergibt sich folglich aus der Zusammensetzung des Glases. In dem synthetisch hergestellten Glas ist davon auszugehen, dass das Na stabil in der Glasstruktur gebunden ist und erst bei höheren Temperaturen freigesetzt wird. Dies zeigt auch der Vergleich der Viskositäten in Kap. 5.2. Folglich macht eine Aufteilung des Brennstoffes in Modell 2 wenig Sinn und der Brennstoff wird in Modell 1 gerechnet. Es ist mit hohen Viskositäten und einer langen Schlacke zu rechnen.

3. Probe SL122 (V86):

Die Brennstoffprobe SL122 besteht aus Pyrolyseöl mit 5% NaOH-Lösung (50%) als Flüssigphase, der 3% Na-Glas als feste Phase zugesetzt wurde. Das Na-Glas hat hohe Si und moderate Na-Gehalte. Der Na-Gehalt des Slurrys wird durch den Zusatz von NaOH signifikant erhöht. Sowohl das Na-Glas als auch das NaOH machen zusammen ca. 8% des Brennstoffes aus. Folglich kommen sie im Brennstoff nicht zwangsläufig miteinander in Kontakt. Daher werden die Reaktionen von dem Brennstoff und der Additive 1 und 2 separat im SimuSage Modell 2 betrachtet. Es ist mit niedrigen Viskositäten und einem kurzen Schlacke zu rechnen (s. Kap. 5.2)

Die chemische Zusammensetzung der drei verwendeten Brennstoffproben wird in Tabelle 27 zusammengefasst:

Tabelle 27: Zusammensetzungen der Slurries SL34, SL111, SL122

	SL34	SL111	SL122		
	Gly + 25% HK + 5% SA	Gly + 4,5% Na-Glas	Profagus	3% Na-Glas	5% NaOH
C (Ma-%)	53,33	36,96	54,5		
H (Ma-%)	5,80	9,31	6,48		0,342
N (Ma-%)	0,176	0	0,12		
org. O (Ma-%) (berechnet)	30,5	49,23	30,7		2,721
Asche 550 °C	5,3	4,5	0,1	3	
Cl (Ma-%)	0,097				
Al ₂ O ₃ (Ma-%)	0,051	0,036	0,004	0,012	
CaO (Ma-%)	0,710	0,466	0,008	0,294	
Fe ₂ O ₃ (Ma-%)	0,033	0,014	0,026	0,006	
K ₂ O (Ma-%)	1,119	0,024	0,025	0,003	
MgO (Ma-%)	0,169	0,187	0,003	0,099	
Na ₂ O (Ma-%)	0,013	0,601	0,002	0,411	1,937
P ₂ O ₅ (Ma-%)	0,149	0,008	0,001		
SO ₃ (Ma-%)	0,013	0,041	0,018		
SiO ₂ (Ma-%)	3,018	3,123	0,014	2,175	

Die Rahmenbedingungen in den SimuSage-Modellen entsprechen denen aus dem Vergasungsprozess, den die Slurryproben durchlaufen haben (Tab. 28). Die Reaktor- und Wandtemperaturen wurden im Modell variiert, da die charakteristischen Fraktionierungstendenzen der Alkalien stark durch die Temperatur beeinflusst werden (s. Kap. 7.2.2) und diese ggf. im realen Vergaser angepasst werden muss. Die Wandtemperaturen (Reaktor 4) sind im Modell auf 125 K niedriger als die Reaktortemperaturen (Reaktor 1, 2 und 3) festgelegt worden. Dies entspricht der realen Abweichung von Reaktor- und Wandtemperatur und wurde innerhalb des Projektes in CFD-Simulationen modelliert.

Tabelle 28: Rahmenbedingungen für die SimuSage Modelle 1 und 2

	SL34	SL111	SL122
SimuSage Modell	2	1	2
Brennstoff [kg]	860	779	731
Wasser [kg]	306	300	288
Sauerstoff [kg]	800	615	592
Additiv NaOH [kg]			36,59
Additiv Na-Glas [kg]			21,95
Splitfaktor für die Gasphase	0,8	0,8	0,8
Druck [bar]	40	40	40
Temperatur Reaktor 1, 2, 3[°C]	1000-2200	1300-2000	1300-2000
Temperatur Reaktor 4 [°C]	875-2075	875-1875	875-1875
Temperatur Reaktor real [°C]	1540	1350	1270

7.3.1.2 Temperaturabhängige Simulationen

Die Inputbedingungen werden nun in das SimuSage-Modell übertragen und die berechneten Zusammensetzungen an den einzelnen Positionen im Modell-Flowsheet angegeben. Dabei wird sich mit der Fraktionierung der Alkalien (K in SL34 und Na in SL111, SL122) in der kondensierten Phase und in der Gasphase befasst.

Es werden 3 Inputströme definiert:

1. Die Additive Holzkoks und Strohasche bei SL34 und Na-Glas bei SL111 und SL122 werden in den **Brennstoff-Inputstrom** integriert, der zum Reaktor 1 führt. Zusätzlich werden Reaktor 1 **Wasserdampf und Sauerstoff** als Vergasungsmittel hinzugefügt
2. In SL122 wird 50% verdünnte **Natronlauge als Additiv** in einem separaten Inputstrom zugegeben. So wird die Reaktion gesondert von der Reaktion des Na-Glases im Brennstoff-Input in Reaktor 2 betrachtet.
3. 30% der flüchtigen Bestandteile aus SL34 (K, Na, und Cl) werden im Inputstrom **Flüchtige** definiert und reagieren in Reaktor 3. So wird die lokale Abwesenheit von Reaktionspartnern (z.B. SiO₂) simuliert.

Die Inputströme reagieren in 3 voneinander getrennten Reaktorfeldern (Reaktor 1, 2, 3). Die Zusammensetzung der kondensierten Phasen und der Gasphasen wird im Gleichgewicht an den verschiedenen Positionen im Flowsheet berechnet und für verschiedene Temperaturintervalle einzeln zu den Proben bestimmt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 62 und 63 dargestellt.

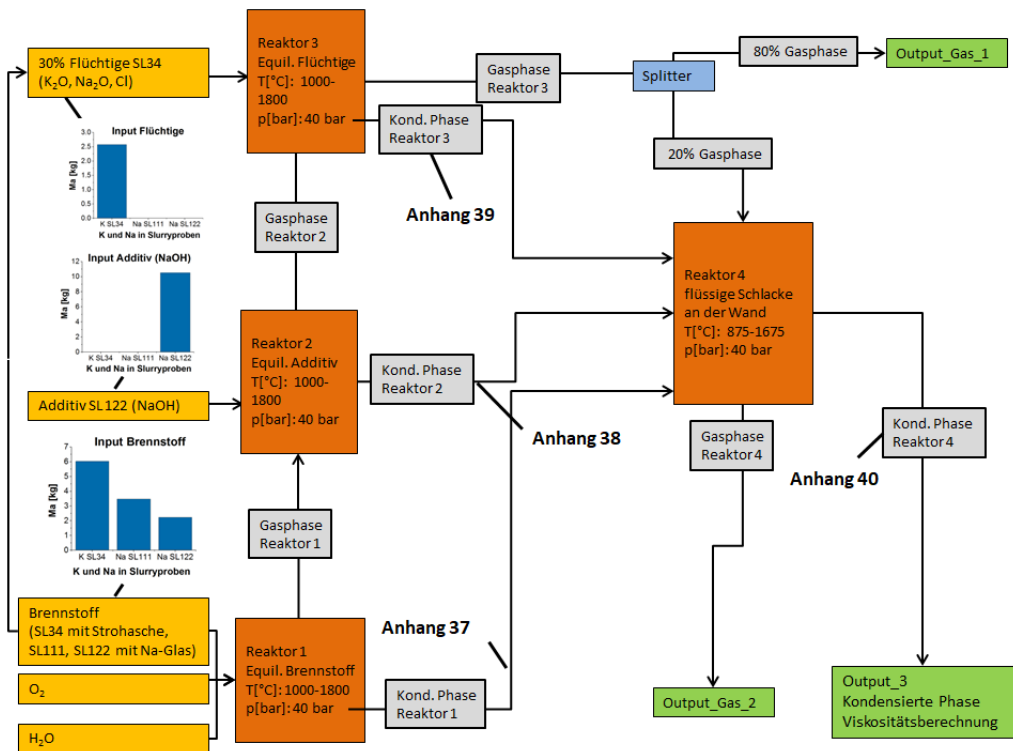


Abbildung 62: Alkalifraktionierung in der kondensierten Phase im bioliq®-Vergaser
(Diagramme in Anhang 34-40)

Die Auswertung der Simulation erfolgt reaktorweise. Die Bezeichnungen in den Anhängen 34-47 stehen für die einzelnen Simulationsdurchläufe stehen für Reaktortemperatur_Wandtemperatur (z.B. 1000_875). Nun wird im Einzelnen auf Besonderheiten während der Reaktionen eingegangen:

Reaktor 1: Das Na aus dem Na-Glas in den Proben SL111 und SL122 nimmt auch bei hohen Temperaturen von 1800°C kaum ab. Der Kaliumgehalt dagegen sinkt signifikant in V26 bei 1400 °C und stärker bei 1800 °C (Anhang 37).

Reaktor 2: Das Na in der Natronlauge in SL122 verdampft zu ca. 25% bei 1400 °C und geht bei hohen Temperaturen um 1800°C vollständig in die Gasphase über (Anhang 38).

Reaktor 3: 30% „flüchtiges“ Kalium ist bereits bei 1400 °C vollständig verdampft (Anhang 39).

Reaktor 4: Die kondensierten Masseströme aus den Reaktoren 1, 2, 3 treffen an der Wand mit einem Teil der Gasphase zusammen. CFD-Simulationen zeigten, dass die Temperaturen an der Wand um ca. 125 K niedriger sind als im Reaktor. Das zugesetzte Na in SL122 ist in der Schlacke an der Wand (Reaktor 4) zu finden. Jedoch ist die signifikante Abnahme von Na in der Schlacke durch die Fraktionierung von dem Na aus der Natronlauge im Reaktor 2 bei hohen Temperaturen (1400 °C und

1800 °C) deutlich erkennbar. Das Na aus dem Na-Glas bleibt bei steigenden Temperaturen in der kondensierten Phase und ist auch in der Schlacke an der Wand enthalten (Anhang 40).

Die Simulationen zeigen, dass K sich flüchtiger als Na verhält. Das verdampfte K führt zur Abnahme von K in der Schlacke an der Wand (SL 34). Parallel werden schon relevante K-Mengen in der Gleichgewichtsreaktion in Reaktor 1 bei 1400 °C und 1800 °C freigesetzt.

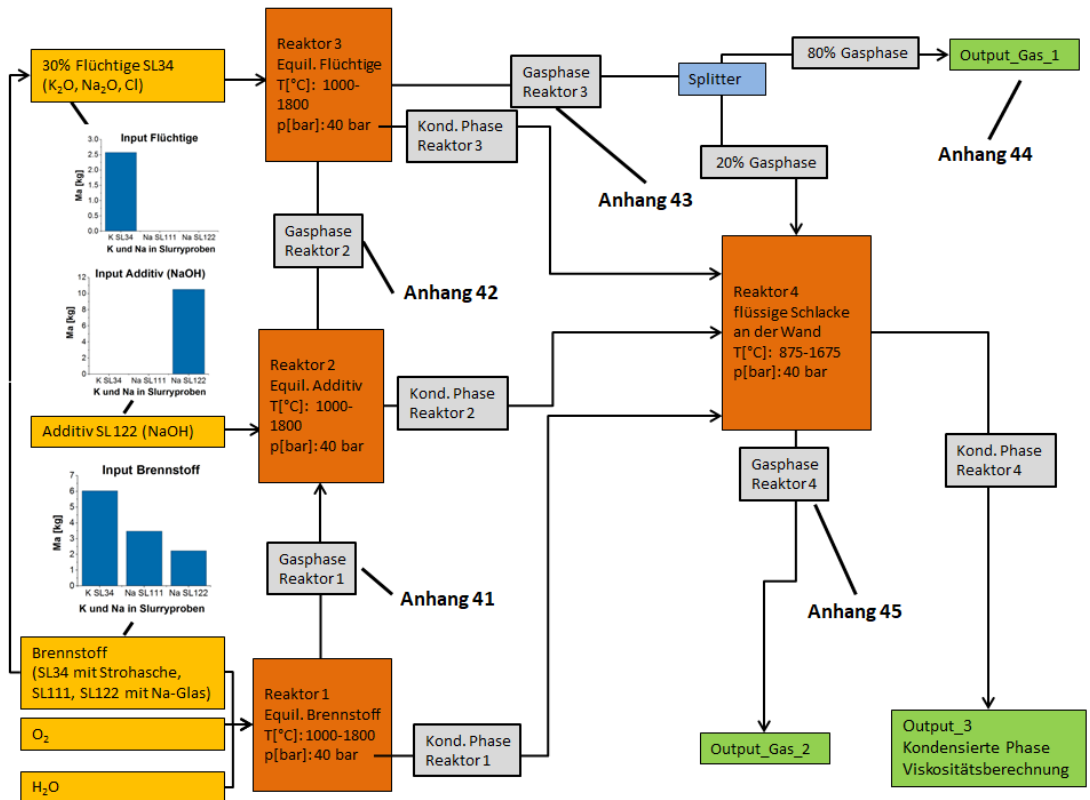


Abbildung 63: Alkalifraktionierung in der Gasphase im bioliq®-Vergaser (Diagramme in Anhang 41-48)

Reaktor 1: relevante Mengen an K aus der Strohasche SL34 sind in der Gasphase enthalten. Na aus dem Na-Glas von SL111 und SL122 ist bei hohen Temperaturen von 1800 °C in der Gasphase festzustellen (Anhang 41).

Reaktor 2: Der Zusatz von NaOH in SL122 erhöht den Gehalt an Na in der Gasphase ab 1400°C. Das freigesetzte K aus den hohen Temperaturen in Reaktor 1 wird auch im Reaktor 2 mitgeführt (Anhang 42).

Reaktor 3: Die 30% flüchtigen K erhöhen den Gehalt an K in der Gasphase ab 1400 °C signifikant und zusätzlich zu den in Reaktor 1 freigesetztem K. Die relative Gaszusammensetzung vom Output

des Reaktors 3 stimmt mit Output_Gas 1 überein (Anhang 43, 44). Die Gesamtmenge der Alkalien im Output_Gas_1 ist geringer, da hier 20% des Gases zur Reaktion mit der Schlacke an Reaktor 4 abgespalten werden (Anhang 44).

Reaktor 4: 20% der in den Reaktoren 1, 2 und 3 gebildeten Gasphase reagieren mit den kondensierten Phasen im Reaktor 4. Der Output_gas_2 zeigt, dass das Na, welches durch das Gas an die Vergaserwand gelangt auf Grund der niedrigeren Temperaturen (1675 °C anstatt 1800 °C) wieder in die Schlacke eingebunden wird. Das flüchtigere K verbleibt zu großen Teilen in der Gasphase (Anhang 45).

Dennoch nimmt der Na-Gehalt in der kondensierten Phase an der Wand mit steigenden Temperaturen signifikant ab (Abb. 62). Diese Entwicklung ist im Output_Gas_2 (Abb. 63) nicht sehr deutlich erkennbar. Grund ist, dass bereits sehr viel Na aus dem Glas und NaOH im Reaktor 1 und 2 bei 1800 °C in die Gasphase übergegangen und nur verhältnismäßig geringe Mengen (20%) wieder an die Wand gelangen. Dort wird ein Teil bei den niedrigeren Temperaturen wieder in die Schlacke eingebaut.

Bei 1000 °C Reaktortemperatur und resultierenden 875 °C an der Vergaserwand kommt es in allen 3 Proben zur Kristallisation von Mineralphasen. Die wachsenden Kristalle schwimmen in der Schmelze und binden viskositätsbeeinflussende Komponenten (Na, Si, K). Dies beeinflusst auch das Fließverhalten der Schlacken maßgeblich (Kap. 3.7).

Die berechnete, chemische Zusammensetzung der Schlacke an der Vergaserwand in SimuSage dient als Grundlage für die Berechnung der Viskosität. Der obige Abschnitt führt bereits die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung durch die Fraktionierungsprozesse im Reaktor auf. Die Auswirkung dieser chemischen Veränderungen auf die Viskositätskurven wird ausgehend von den bereits berechneten, chemischen Zusammensetzungen bei den Temperaturstufen 1000_875, 1400_1275 und 1800_1675 dargestellt (Abb. 64). Zum Vergleich wird das reine Na-Glas als Zielgröße für die ideale Reaktorviskosität angegeben. Für die berechneten Viskositätskurven werden unterkühlte Schmelzen angenommen. So werden bei der Temperaturstufe 1000_875 aller Proben die Elemente in den Kristallen zur Schmelze hinzuaddiert und die Viskosität berechnet.

Die Nomenklatur der Proben folgt folgendem System:

Probenname_Temperatur-Reaktor 1[°C]_Temperatur-Reaktor 2[°C] _ Anteil-Flüchtige[%]

(z.B. SL34_1000_875_30)

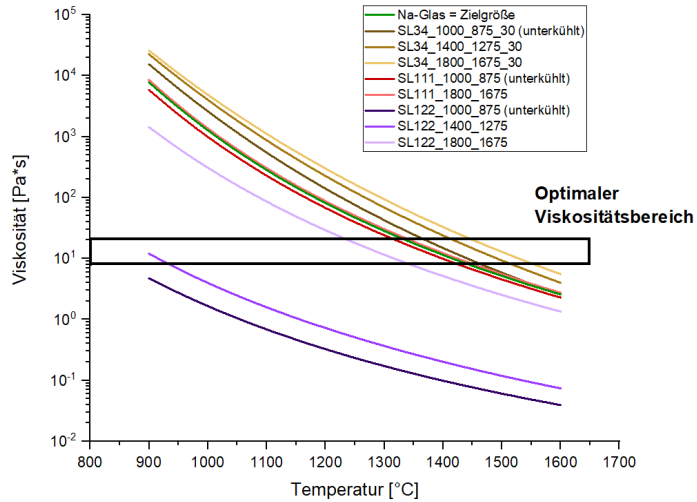


Abbildung 64: Viskositätskurven zu den berechneten bioliq®-Schlackezusammensetzungen aus dem SimuSage Modell

Die K-reiche Probe SL34 (gelb) weist die höchsten Viskositätswerte auf, die selbst bei der unterkühlten Schmelze bei niedrigen Temperaturbedingungen noch über der Viskosität des Na-Glases liegen. Dies stimmt gut mit den Erkenntnissen aus den vorherigen Kapiteln 5.2 und 7.2 überein. Bei steigenden Reaktortemperaturen steigen auch die Viskositäten, da das K als viskositätserniedrigender Netzwerkzähler verdampft und so diesen Einfluss nicht mehr auf die Schlacke ausübt. Der Einfluss sinkt dabei mit steigenden Temperaturen aufgrund der sinkenden K-Menge, die noch aus der kondensierten Phase verdampfen kann.

In der kondensierten Phase von SL111 (rötlich) wird die Viskosität am wenigsten durch die Temperatur beeinflusst. Da hier Na-Glas zu Glykol gemischt wurde, gibt es kaum Unterschiede zur Viskositätskurve von reinem Na-Glas. Eine bessere Anpassung an das Na-Glas wird mit einer geringen Erhöhung der Viskosität durch höhere Temperaturen erreicht.

In Übereinstimmung mit den vorausgegangenen Untersuchungen führt die Zusammensetzung der kondensierten Phase von SL122 (violett) zu den niedrigsten Viskositäten durch den Zusatz von NaOH. Durch das Abdampfen von Na steigt die Viskosität mit höheren Temperaturen an. Der größte Viskositätsunterschied ist beim Überschreiten des Verdampfungspunktes von NaOH zwischen 1400 °C und 1800 °C festzustellen. In diesem Temperaturbereich sind die größten Unterschiede in den Na-Gehalten der kondensierten Phase zu erkennen (Abb. 62 und 63).

Der massive Zusatz von NaOH in SL122 wirkt sich vor allem bei niedrigen Temperaturen stark viskositätserniedrigend aus. Die Viskositäten liegen bei 1400_1275 noch deutlich unter dem optimalen Viskositätsbereich von 5-25 Pa*s aus der Literatur.

Die Viskositäten in den Si-reicheren Proben SL34 und SL111 bleiben auch bei Temperaturänderungen verhältnismäßig konstant. Die leichtere Freisetzung von K als Na in die Gasphase (s. Kap. 3.7.3) bewirkt eine geringfügig stärkere Temperaturbeeinflussung von SL 34 im Vergleich zu SL111. In beiden Proben kann der optimale Viskositätsbereich bei ausreichend hohen Temperaturen von 1300-1400 °C eingestellt werden. Dabei ist auf Schwankungen aufgrund der Alkalifraktionierung in der kondensierten Phase zu achten.

Durch das Modell können die Abhängigkeiten von Probenzusammensetzung und Temperaturen gut dargestellt und ermittelt werden. So können Rückschlüsse auf das Verhalten der Brennstoffe bei verschiedener Temperatur im Vergaser gezogen werden.

7.3.1.3 Evaluierung des Modells an bioliq[®]-Versuchsbedingungen

7.3.1.3.1 Chemische Zusammensetzungen und Rahmenbedingungen

Mit SimuSage wurden aus den Slurryzusammensetzungen die chemischen Zusammensetzungen der kondensierten Phasen an Output 3 (=Reaktorwand) berechnet. Diese Zusammensetzung wird nun mit der chemischen Analyse der Schlacken aus dem bioliq[®]-Vergaser in Bezug gebracht (Tab. 29). Die Rahmenbedingungen für die Simulationen sind an die realen Versuchsbedingungen für die Proben im Vergaser angepasst. Die Masseströme, Drücke und Gasphasen-Splitfaktoren bleiben für die Proben analog zu Kap. 7.3.1.1. Die Temperaturen in Reaktor 2 wurden entsprechend parallel durchgeführter CFD-Simulationen 125 K niedriger als die Temperaturen in Reaktor 1 angenommen. Je nach Charakter der Proben werden die verschiedenen SimuSage-Modelle 1 und 2 verwendet (s. Kap. 7.3.1.2).

Tabelle 29: Versuchsbedingungen und chemische Zusammensetzung der gemessenen (gem.) und berechneten (ber.) Schlacken SL 34 (V26), SL 111 (V82) und SL 122 (V86)

	SL 34 (V26)			SL 111 (V82)		SL 122 (V86)			
Brennstoff (Slurry)	Glykol +25% Holzkoks (HK) +5% Strohasche (SA)			Glykol + 4,5% Na-Glas		Pyrolyseöl + 3% Na-Glas + 5% NaOH			
T in Reaktor 1 [°C]	1540			1350		1270			1420
T in Reaktor 2 [°C]	1415			1225		1145			1295
Druck [bar]	40			40		40			40
Splitfaktor für die Gasphase	0,8			0,8		0,8			0,8
Bestimmung der Schlacke	gem.	ber.		gem.	ber.	gem.	ber.		
Methode	Chem. Ana- lyse	Output_3 Modell 2 0% K flüchtig	Output_3 Modell 2 30% K flüchtig	Chem. Ana- lyse	Output_3 Modell 1	Chem. Ana- lyse	Output_ 3 Modell 1	Output_ 3 Modell 2	Output_ 3 Modell 2
Al ₂ O ₃ (Ma-%)	1,34	1,03	1,07	0,82	0,82	0,53	0,32	0,33	0,37
CaO (Ma-%)	9,11	14,36	14,93	10,46	10,54	5,63	6,07	6,17	6,91
Fe ₂ O ₃ (Ma-%)	1,79	0,66	0,68	0,30	0,31	0,43	0,64	0,69	0,78
K ₂ O (Ma-%)	16,83	19,44	16,30	0,52	0,53	0,17	0,54	0,63	0,69
MgO (Ma-%)	2,32	3,42	3,55	4,20	4,22	2,13	2,05	2,08	2,33
Na ₂ O (Ma-%)	0,21	0,24	0,20	13,52	13,55	40,01	46,39	45,44	38,92
SiO ₂ (Ma-%)	68,39	60,85	63,27	70,18	70,02	51,07	43,99	44,65	50,00
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Die Zusammensetzungen der Probe SL34 weisen durch die natürliche Heterogenität der Additive Holzkoks und Strohasche einige Besonderheiten auf. Während die Si- und K-Gehalte der SimuSage-Simulationen durch die Definition 30% „Flüchtigen“ gut an die Werte der Schlackeanalyse angepasst werden konnten, weichen die Ca-Gehalte ab und lassen sich auch nicht durch höhere Anteile von „Flüchtigen“ im Modell anpassen lassen. Ursache sind höhere Ca-Werte in der Brennstoffzusammensetzung für das SimuSage-Modell als die in der Schlackeanalyse. Dies kann durch das Fehlen von Ca aus dem Holzkoks am Schlackenausfluss des Vergasers begründet werden. Wird die Zusammensetzung des SL 34 ohne Holzkoks in SimuSage gerechnet, stimmt die errechnete Zusammensetzung gut mit der Schlackeanalyse überein (Anhang 49). Dies kann prozessbedingte

Ursachen haben, da mehrere Brennstoffvariationen im Vergaser gefahren wurden und sich so eine Mischung aus mehreren Brennstoffen in den Schlackeanalysen wiederfindet. Weiterhin kann das Ca aus dem Holzkoks separat ohne die Strohasche reagiert haben und dann als CaCO_3 im Quenchwasser ausgewaschen werden.

In der Si-reichen Probe SL111 stimmt die modellierte Zusammensetzung gut mit der gemessenen Schlackezusammensetzung überein. Geringe Unterschiede sind auf Schwankungen durch die Inhomogenität im Material zurückzuführen.

In der Na-reichen Probe SL122 wird die chemische Zusammensetzung aus zwei Modellen mit der analysierten Zusammensetzung verglichen. In Modell 1 und 2 reagieren alle Additive und der Brennstoff zusammen im Gleichgewicht. In Modell 2 reagieren die Additive und der Brennstoff getrennt.

Der Na-Wert aus Modell 2 ist etwas geringer als der aus Modell 1 und liegt so etwas näher an den Werten der Schlackeanalyse. Der geringe Unterschied zwischen Modell 1 und 2 ist auf die Temperaturen $>1300\text{ °C}$ im Modell zurückzuführen. Eine signifikante Na-Abgabe erfolgt erst bei Temperaturen $>1300\text{ °C}$ (Kap. 7.3.1.2). Somit wird die Nutzung der unterschiedlichen Modelle erst bei höheren Reaktortemperaturen relevant.

Dies zeigt die Annahme höherer Reaktortemperaturen (1420_1295 in Tab. 29). Die Erhöhung der Temperatur bewirkt die Annäherung der Na- und Si-Gehalte an die analysierten Werte. Aus diesem Trend können höhere reale Temperaturen für die Schlacke aus SL122 im bioliq®-Vergaser gefolgert werden, die zu der entsprechenden Na-Fraktionierung führen.

Neben den Schlackeanalysen bietet auch die Analyse des Quenchwassers (QW) aus einem internen Bericht die Möglichkeit das Modell zu validieren. Hier kann das Na in Gas_Output_1 der SimuSage-Simulationen von SL111 und SL122 mit den Analysedaten des Quenchwasser (QW) verglichen werden (Tab. 30).

Tabelle 30: Vergleich von Na im Output_Gas_1 und in der Quenchwasseranalyse

Brennstoff (slurry)	SL111 (V82) Glykol + 4,5% Na-Glas		SL122 (V86)_1 Pyrolyseöl + 3% Na-Glas + 5% NaOH		SL122 (V86)_2 Pyrolyseöl + 3% Na-Glas + 5% NaOH	
Reaktortemperatur im Vergaser [°C]	1350		1270		1420	
Wandtemperatur im Vergaser [°C]	1225		1145		1295	
Na-Bestimmung	Chem. Analyse QW1	Gas_Out- put_1 Modell 1	Chem. Analyse QW2	Gas_Out- put_1 Modell 2	Gas_Out- put_1 Modell 1	Gas_Out- put_1 Modell 2
Na-Gehalt [g]	0,123	11	5,06	36	26,6	116,9

Die Ergebnisse aus der Quenchwasseranalyse sind nur indirekt mit den Ergebnissen der Simulation vergleichbar, da sich während der Vergasung nur ein Teil des im Gas befindlichen Na im Quenchwasser löst. Aufgrund des chemischen Ungleichgewichtes während des Quenchvorgangs wird sich ein weiterer Teil des Na nicht im Quenchwasser lösen und so im Produktgas zu finden sein. Aus diesem Grund ist im Gas_Output_1 der Simulation auch immer mehr Na enthalten als in der Analyse des Quenchwassers. Ein weiterer Grund für die Abweichungen ist die Annahme einer geschlossenen Bilanz in der Simulation. Dies ist im realen Vergaser schwer möglich, da erhöhte oder verringerte Na-Gehalte von den vorangegangenen Versuchspunkten die Quenchwasserzusammensetzung beeinflussen. Außerdem kann Na in der Gasphase oder in der festen Schlacke im Reaktorraum des Vergasers verbleiben und so die niedrigeren Na-Gehalte in den Quenchwasseranalysen verursachen.

Dennoch können relative Vergleiche zwischen den Versuchspunkten SL111 und SL122 angestellt werden. So ist in Quenchwasseranalyse QW1 von SL111 weniger Na als in Quenchwasseranalyse QW2 zu finden. Dies deckt sich gut mit den Simulationsergebnissen der Modelle 1 und 2. Das stabile Na-Glas von SL111 entlässt wenig Na in die Gasphase, während durch die Zersetzung der großen Mengen von NaOH in SL122 mehr Na in dessen Gasphase zu finden ist. Höhere Temperaturen in SL122_2 lassen das Na in der Gasphase signifikant ansteigen. Reagiert das NaOH im Modell 2 separat (SL122_2), steigt das Na in der Gasphase.

Zusammenfassend liefern die Modelle zufriedenstellende Ergebnisse, die gut mit den Schlackeproben korrelieren. Das Beispiel von V26 zeigt, dass mit dem Modell auch Unterschiede von Brennstoffinput und Schlackeanalyse aufgedeckt werden können und so auf Unstimmigkeiten in der Analyse oder der Prozessführung hinweisen. Durch die Modellierung konnte weiterhin das Na in der Gasphase mit dem Na im Quenchwasser in Verbindung gebracht werden.

7.3.1.3.2 Viskositäten

Aus den chemischen Zusammensetzungen der kondensierten Phasen und den analysierten Schlackezusammensetzungen der Slurries SL34 (V26), SL111 (V82) und SL122 (V86) aus Kap. 7.3.1.3.1. werden nun die Viskositätskurven berechnet und die unterkühlten Schmelzen unterhalb des Liquiduspunktes T_L gestrichelt analog zu Kap. 5.2 dargestellt. Zusätzlich werden die im Hochtemperaturviskosimeter gemessenen (gem.) Viskositätskurven geplottet (Abb. 65).

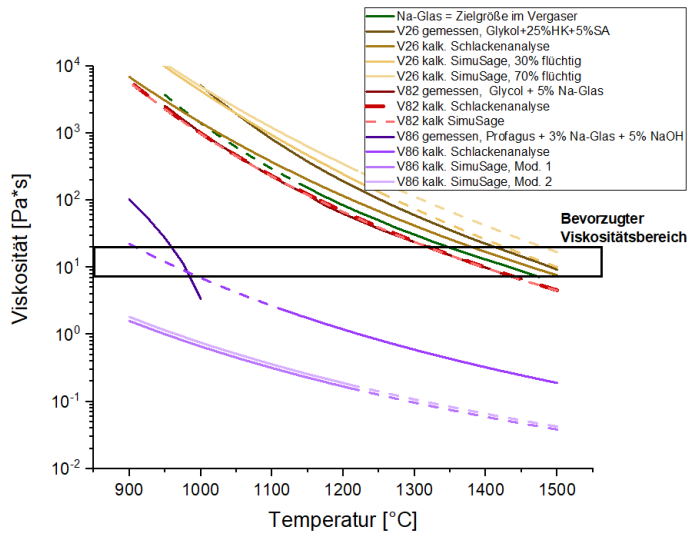


Abbildung 65: Viskositäten von gemessenen und berechneten bioliq®-Schlacken (logarithmische Darstellung) mit unterkühlter Schmelze (gestrichelt) unterhalb des Liquiduspunktes

Die Schlackenzusammensetzungen der Probe V26 (gelb) liegen nahe beieinander und liefern sehr hohe Viskositätswerte über der Zielgröße Na-Glas (Abb. 65). Daraus folgt ein signifikanter Anstieg der Viskosität bei Temperaturen $< 1100^{\circ}\text{C}$ (Anhang 50). Die Simulation mit 30% und 70% Anteil an flüchtigen K im SimuSage-Modell 2 lassen die Viskosität ansteigen. Die Unterschiede durch die verschiedenen K-Abgaben aus der Schlacke sind jedoch relativ gering. Weiterhin sind die berechneten Liquidustemperaturen T_L (s. Kap. 3.7.1) in den aus SimuSage berechneten Viskositätskurven zu denen aus der Schlackenanalyse verschieden. Dies ist wesentlich auf die höheren Ca-Gehalte in den SimuSage-berechneten Kurven zurückzuführen, die T_L durch die Bildung von höher schmelzenden Ca-Phasen (s. Kap. 3.7.2) um ca. 200 K nach oben verschieben.

Die Viskositäten von V82 (rot) sind aufgrund des hohen Si-Gehalts ebenfalls hoch. Die gemessenen Werte von V82 stimmen gut mit den berechneten Werten aus SimuSage und der Schlackeanalyse von V82 überein. Dies deckt sich mit den geringen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung aus Tabelle 29. Auch liegen die Werte nahe von denen des reinen Na-Glases (s. Kap. 5.2).

Wie die chemische Zusammensetzung von V86 bereits vermuten lässt, sind die Viskositätsunterschiede zwischen Modell 1 und 2 bei den angenommenen Konditionen sehr gering. Auf Grund des niedrigeren Na-Gehaltes in der gemessenen Schlacke sind die ermittelten Viskositäten höher als die von SimuSage berechneten. Durch das Zusetzen von NaOH in V86 konnte der kritische Viskositätsanstieg auf sehr niedrige Temperaturen außerhalb der Vergaserbedingungen herabgesetzt werden (Anhang 3). Die Viskositäten liegen aber auch deutlich unter dem optimalen Bereich, der bei

den SimuSage-modellierten Werten auch bei niedrigen Temperaturen nicht eingestellt werden kann. Analog zu den anderen beiden Proben V26 und V82 verschiebt sich der berechnete Liquiduspunkt aus den mit SimuSage berechneten Zusammensetzungen zu höheren Temperaturen.

Da die Viskositäten aus dem SimuSage-Modell mit dem Viskositätsmodell berechnet wurden, werden in den berechneten Viskositätskurven die Kristallisationseffekte nicht berücksichtigt (s. Kap. 5.2). Dies spielt in den Schlacken V26 und V82 keine Rolle, da es sich um lange, unterkühlte Schlacken handelt, bedingt durch die hohen Si-Gehalte. Der optimale Viskositätsbereich kann hier gut eingestellt werden. In der kurzen Schlacke V86 weichen dagegen die berechneten Kurvenverläufe von dem gemessenen Kurvenverlauf ab.

Die Unterschiede zwischen der Schlackezusammensetzung und der aus SimuSage berechneten kondensierten Phase, die auf der Brennstoffzusammensetzung basiert, führen zu höheren T_L in den berechneten Zusammensetzungen aller Proben V26, V82 und V86. Es kann somit zu Kristallisation bei unterschiedlichen Temperaturen kommen, abhängig von der sich teilweise gering unterscheidenden chemischen Zusammensetzung. Die Menge der Kristalle wird sich in den meisten Fällen nicht signifikant auf den Schlackeabfluss im bioliq[®]-Vergaser auswirken, ist jedoch als Ursache von ggf. auftretenden Unstimmigkeiten in der Prozessführung zu berücksichtigen (s. Kap. 5.3).

7.3.2 Evaluierung des Modells an Strohproben

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Rechnungen der SimuSage-Modelle (Kap. 7.1) mit denen aus den experimentellen Vergasungsversuchen (s. Kap. 6) zueinander in Beziehung gebracht. Dabei wurden in dieser Arbeit exemplarisch die Strohkoksproben H10 und die Strohascheprobe SA ausgewählt.

7.3.2.1 Inputdaten und Rahmenbedingungen

Als chemischer Input wurden die chemischen Analysen der beiden Proben H10 und SA (s. Kap. 6.1) verwendet. Dabei wurde sich auf die drei schlackebildenden Hauptkomponenten CaO, K₂O und SiO₂ in den Proben konzentriert. Die Rahmenbedingungen für die Berechnung in SimuSage-Modell 2 werden als Bedingung 1 an die Versuchsbedingungen im Vergaser angepasst, die mit denen im Vergasungsexperiment (Bedingung 2) verglichen werden.

Tabelle 31: Inputdaten für das SimuSage Modell

	Bedingung 1 (bioliq [®])	Bedingung 2 (Vergasungsexperiment)
SimuSage Modell	2	2
Brennstoff [kg]	860	5
Trärgas (N ₂) [kg/h]	-	3,2
CO ₂ [kg/h]	-	0,8
Wasser [kg/h]	306,67	-
Sauerstoff [kg/h]	799,49	-
Splitfaktor für die Gasphase	0,8	0,8
Druck [bar]	1	1
Temperatur Reaktor [°C]	1400	1400
Temperatur Wand [°C]	1275	1275

7.3.2.1 Strohasche (SA)

Für SA wurden Verweilzeiten von 0 s, 40 s und 80 s im Experiment verglichen (Abb. 66). Für den Vergleich in SimuSage wurden 0%, 30% und 70% des K, Na und Cl aus dem Brennstoff im Modellfeld „Flüchtige“ (s. Kap. 7.1.2) definiert. Zusätzlich wurde die Schlackeanalyse der bioliq[®]-Schlacke V26 eingefügt, deren Zusammensetzung hauptsächlich durch die untersuchte Strohasche als Additiv bestimmt wird (s. Kap. 5.1). Die Ergebnisse sind in Abb. 66 dargestellt.

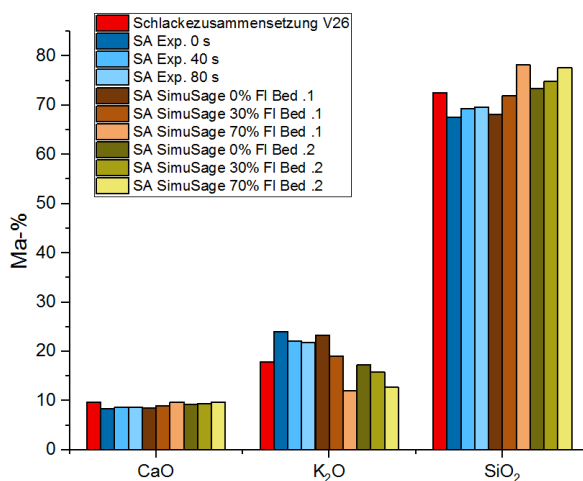


Abbildung 66: Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus dem Vergasungsversuch mit modellierten SimuSage-Ergebnissen der Strohasche SA aus V26

Die Modellierungen und die chemischen Untersuchungen zeigen eine korrelierende K-Abnahme bei steigenden Verweilzeiten im Vergasungsrückstand und bei höher definiertem Anteil Flüchtige (FI) im Output der kondensierten Phasen im SimuSage-Modell (Abb. 66). Die Menge des freigesetzten K unterscheidet sich sowohl zwischen den SimuSage-Bedingungen 1 (braun) und 2 (gelb) als auch zwischen den experimentell ermittelten Werten (blau).

So sind die K-Gehalte im Vergasungsrückstand des Experiments hoch und nehmen wenig mit längeren Verweilzeiten ab. Dies wird durch die stabilere Bindung des K in der Strohasche (s. Kap. 6) ermöglicht. Im Vergaser führen die zeitweise höheren Temperaturen $>>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Aufspaltung dieser Bindungen und somit zu niedrigeren K-Gehalten in der Vergaserschlacke V26 (rot). Die Modellierungen mit 0% und 30% „Flüchtigen“ von Bedingung 2 stimmen gut mit der Schlackenzusammensetzung von V26 überein. Werden in Bedingung 1 0% K definiert, kann eine Übereinstimmung der K-Werte mit den experimentellen Werten erreicht werden. Durch die Definition von 30% „flüchtiges“ K in Bedingung 1 kann eine Annäherung an die Schlackezusammensetzung erreicht werden.

Die berechneten Viskositäten in Abb. 67 korrelieren gut mit den chemischen Zusammensetzungen in Abb. 66. Die hohen experimentell ermittelten K-Gehalte in der SA führen zu niedrigeren Viskositäten, die sich auch bei längeren Verweilzeiten wenig ändern. Die stärksten Viskositätsänderungen sind in Bedingung 1 durch Änderung des „flüchtigen“ Anteils festzustellen. Unter Bedingung 2 sind die Änderungen durch die geringen Unterschiede im K-Gehalt kleiner.

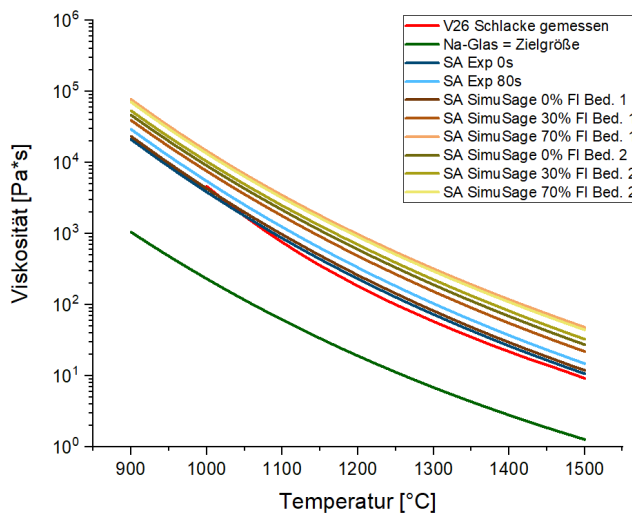


Abbildung 67: Berechnete Viskositätskurven aus den Zusammensetzungen von SA in Abb. 66

7.3.2.2 Strohkoks H10

Als nächstes werden die Ergebnisse der Strohprobe H10 vorgestellt. Diese unterscheidet sich von SA im Wesentlichen durch höhere K-Gehalte in der Ausgangsprobe (Abb. 68).

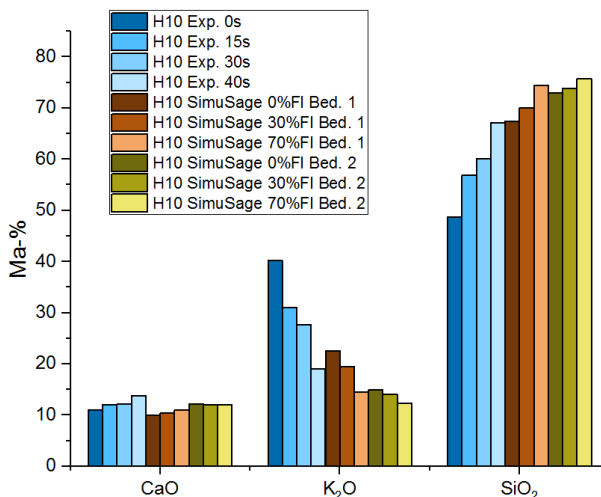


Abbildung 68: Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus dem Vergasungsversuch mit den modellierten SimuSage-Ergebnissen der Strohkokspoke H10

Aus den hohen K-Gehalten in H10 resultieren auch starke K-Verluste vor allem in den experimentell ermittelten Werten (blau in Abb. 68). Die Bedingungen 1 (braun) und 2 (gelb) in den SimuSage-Modellen unterscheiden sich untereinander auf ähnliche Weise wie bei der Probe SA. Dies ist auf die höher oxidierende Atmosphäre in Bedingung 1 zurückzuführen, die den Kohlenstoff dort vollständig zu CO/CO₂ oxidiert, so dass kein C in der kondensierten Phase bei Bedingung 1 modelliert wird (Tab. 32).

Der K-Gehalt der Vergasungsrückstände des Experiments nähert sich erst nach Verweilzeiten von 40 s an die höchsten, modellierten K-Gehalte in SimuSage bei 0% Flüchtige. an. Dabei wird nach jeder Verweilzeitstufe signifikant K abgegeben. Die verzögerte K-Abgabe im Experiment kann auf die hohen C-Gehalte in den Vergasungsrückständen zurückgeführt werden, deren relativer Gehalt nach den Verweilzeiten durch die stärkere Abgabe anorganischer Komponenten sogar leicht ansteigt. Der hohe C-Gehalt lässt eine umgebende C-Matrix vermuten, die die Reaktionen im Koks hemmt und deshalb zu der stufenweise, langsameren Abgabe des K in den experimentellen Ergebnissen führt (s. Kap. 3.7.3) Dieser kinetische Effekt wird in den Modellen nicht berücksichtigt und führt zu unterschiedlichen K-Gehalten in der kondensierten Phase der modellierten Bedingung 2 und im Vergasungsrückstand des Experiments bei ähnlich hohen C-Gehalten (Tab. 32). Weiterhin wird der kinetische Einfluss der Flüssigphase Ethylenglykol in den Modellierungen nicht berücksichtigt, der

neben den anorganischen Reaktionen auch die Oxidation des Koks-Kohlenstoffs im Experiment verzögert (s. Kap. 6.3.1).

Tabelle 32: Kohlenstoffgehalte im Vergasungsrücksand des Experiments (exp.) nach Verweilzeiten (s) und in der kondensierten Phase nach definierten „Flüchtigen“(Fl.) im SimuSage Modell 2 (mod.)

	C in Festphase (Ma-%)		
H10 exp.	79,92 (0 s)	84,32 (30 s)	84,82 (40 s)
H10 mod. Bedingung 1	0 (0% Fl.)	0 (30% Fl.)	0 (70% Fl.)
H10 mod. Bedingung. 2	65,85 (0% Fl.)	64,83(30% Fl.)	65,02 (70% Fl.)

Die Änderung des K-Gehaltes hat sichtbare Auswirkungen auf die berechneten Viskositäten. Besonders bei variierten Verweilzeiten im Experiment steigt die Viskosität signifikant mit steigenden Verweilzeiten an, erreicht aber auch nach 40 s nicht die aus SimuSage modellierten Viskositäten (Abb. 69).

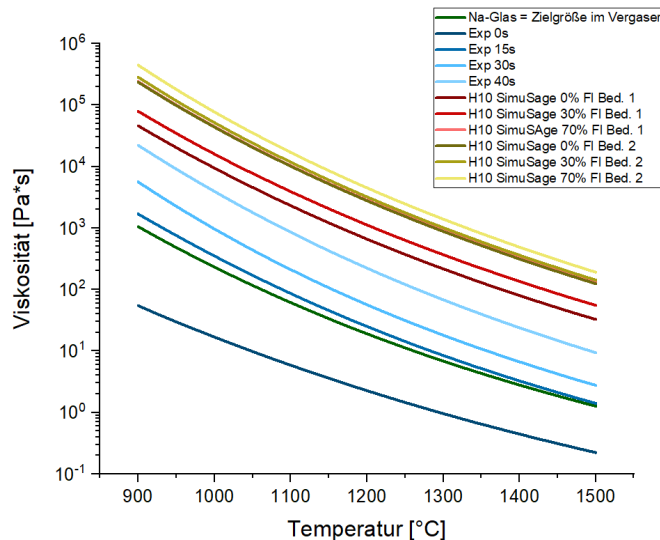


Abbildung 69: Berechnete Viskositätskurven aus den Zusammensetzungen von H10 in Abb. 68

Die meisten potenziellen Viskositätskurven aus der mit SimuSage berechneten kondensierten Phase liegen über denen der Zielgröße Na-Glas (Abb. 67 und 69). Dabei geht die K-Abnahme in Bedingung 1 (bioliq[®]-Atmosphäre) stärker von statten als in Bedingung 2 (Atmosphäre im Experiment). Dies kann auf den Zusatz von Wasserdampf und die stärkeren oxidierenden Verhältnisse in Bedingung 1 zurückgeführt werden, die zu anderen Reaktionsmechanismen in der K-Abgabe führen.

Im Vergasungsexperiment verbleibt C im Vergasungsrückstand, der die Reaktionen von K-Verbindungen verzögert. Obwohl in der modellierten Bedingung 2 auch Kohlenstoff in der kondensierten Phase zu finden ist, wird der im Experiment auftretende kinetische Effekt im Modell nicht berücksichtigt und führt zu Unterschieden in der Kinetik der K-Abgabe. Weiterhin sind die Bedingungsverhältnisse des K im Slurry schwer zu bestimmen und führen zu Abweichungen von modellierten und experimentell bestimmten Reaktionsprozessen z.B. durch die Bildung von unterschiedlichen Zwischenphasen (Kap. 6.3.2).

Die Vergaserbedingungen sind schwer im experimentellen Maßstab herzustellen. Dennoch sind die berechneten Unterschiede in der Zusammensetzung der kondensierten Phase nach Bedingung 1 und 2 relativ gering. Auch können die Viskositätskurven aus den Experimenten bei längeren Verweilzeiten gut an die aus den kondensierten Phasen der SimuSage-Modelle angenähert werden.

7.3.3 Alternative Additive

Alkalien können in Form von synthetischen Alkaliverbindungen, wie Silikaten, Karbonaten oder Hydroxiden zugegeben werden. In der Natur kommen relevante Mengen von Alkalien in Salzen, wie Chloriden und Sulfaten, vor. Die Freisetzung von korrosiven S- und Cl-Verbindungen durch deren Einsatz ist jedoch nicht zu empfehlen¹⁸. Die Viskosität bei der Nutzung von anderen natürlichen Mineralen (z.B. Tonmineralen) ist aufgrund deren komplexer chemischen Zusammensetzung sehr schwer zu bestimmen. Weiterhin ist stets mehr Si und Al in diesen Mineralen enthalten, die dem gewünschten viskositätserniedrigenden Effekt entgegen wirken. In Tab. 33 sind einige potenzielle Additive zur Viskositätsbeeinflussung der Schlacken im Flugstromvergaser aufgeführt.

Tabelle 33: Übersicht zu möglichen Additiven in der Flugstromvergasung

Silikate	Carbonate	Natürliche Minerale	Hydroxide
K_2SiO_3	K_2CO_3	Perlit (65-80% SiO_2 , 12-16% Al_2O_3 , 3-4,5% Na_2O)	NaOH
K_4SiO_4	Na_2CO_3		KOH
$K_2Si_2O_5$			
Na_2SiO_3			

Die aufgeführten Additive werden nun dem Slurry SL 34 zu 5 Ma-% zugeführt. Die chemische Zusammensetzung der kondensierten Phase an der Vergaserwand aus Slurry und Additiv wird bei Vergaserbedingungen von 1400 °C in Reaktor 1 und 1275 °C in Reaktor 2 mit dem SimuSage-Modellen 1 und 2 berechnet (Tab. 34).

Tabelle 34: Rahmenbedingung für die SimuSage-Berechnungen in 6.3.3

SimuSage Modell		1, 2
Brennstoff		SL 34
Brennstoff-Strom [kg]		860
Wasser [kg/h]		306,67
Sauerstoff [kg/h]		799,49
Splitfaktor für die Gasphase		0,8
Druck [bar]		40
Temperatur Reaktor 1 [°C]		1400
Temperatur Reaktor 2 [°C]		1275

Aus den berechneten kondensierten Phasen am Output_3 des SimuSage-Modells 2 werden im nächsten Schritt die Viskositätskurven berechnet (Abb. 70).

Bei den vorliegenden Konditionen fällt deutlich auf, dass bei gleichen Masseanteilen Na-basierte Additive die Viskosität stärker verringern als K-basierte Additive. Dies liegt zum einen an der höheren molaren Masse von K (s. Kap. 5.2). Zum anderen ist K flüchtiger als Na. So wird das KOH bei den vorliegenden Konditionen im Modell 2 bereits vollständig verdampft und die Zusammensetzung unterscheidet sich durch den KOH-Zusatz nicht von der Ausgangszusammensetzung.

Die stärkste Viskositätsverringern wird durch Na_2CO_3 erreicht. Das K_2CO_3 ist bei den Konditionen schon verdampft und übt nur noch einen geringen viskositätserniedrigenden Einfluss aus.

Die stärkste Viskositätserniedrigung durch K-basierte Additive wird durch Silikate erreicht, in denen das K stabil gebunden ist, somit an der Vergaserwand ankommt und dort die Viskosität beeinflussen kann. Damit K als Netzwerkandler wirken kann ist folglich stets ein Einbindemittel, z.B. SiO_2 , nötig, welches der Viskositätserniedrigung als Netzwerkbildner leicht entgegen wirkt. Die stärkste Viskositätserrhöhung wird durch Perlit erreicht. Das Na-Glas besitzt eine geringere Viskosität als Probe SL34 (s. Kap. 5.2) und wirkt sich deshalb viskositätsverringern aus.

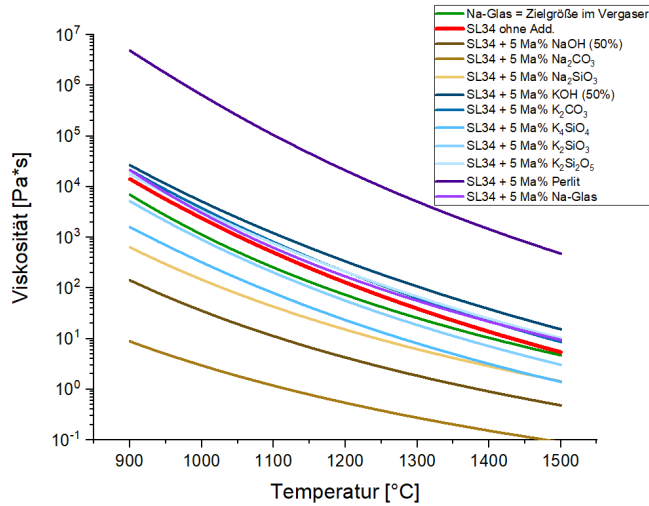


Abbildung 70: Berechnete Viskositätsverläufe aus den kondensierten Phasen im SimuSage-Modell 2 für verschiedene Additive

Bei den Additiven fallen weiterhin starke Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen der in Modell 1 und 2 berechneten kondensierten Phasen auf (Abb. 71). So führt die Berechnung in Modell 2 in allen Simulationen zu teilweise signifikant höheren Viskositäten, da die Additive separat reagieren, eher in die Gasphase übergehen und nicht die Schlacke in der kondensierten Phase beeinflussen. Einzig im Na-Silikat Na_2SiO_3 gibt es keine Unterschiede, da es bei den angewandten Rahmenbedingungen auch als einzelne Verbindung stabil ist.

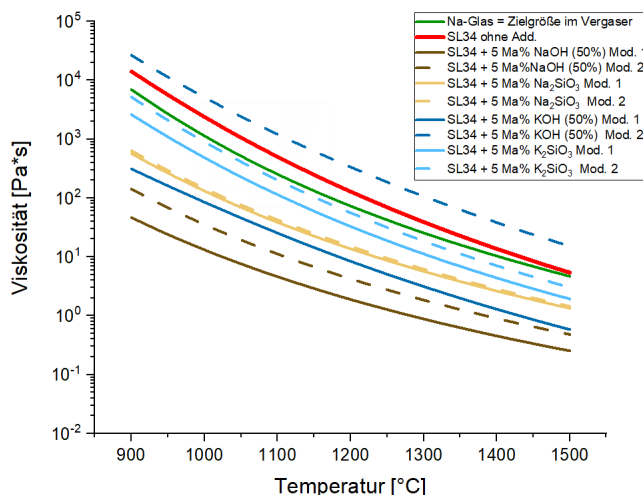


Abbildung 71: Berechnete Viskositätsverläufe aus den kondensierten Phasen im SimuSage-Modell 1 und 2 für verschiedene Additive

Allgemein üben die Additive abhängig von Bindungsform und stöchiometrischem Verhältnis sehr unterschiedlichen Einfluss auf die Viskosität aus. Na ist weniger flüchtig und wirkt sich aufgrund niedrigerer molarer Masse bei gleichen Masseanteilen stärker viskositätsniedrigend aus. Der Zusatz von K-reichen Additiven, die in Modell 2 separat reagieren, kann sogar zu höheren Viskositäten als in der nicht additvierten Probe (rot) führen (Abb. 70/71).

Aus den Simulationen ist ersichtlich, dass Na_2CO_3 die Viskosität am stärksten verringert. Da der Slurry als Brennstoff im bioliq®-Vergasungsprozess einen leicht sauren pH-Wert hat, führt die Zugabe von Karbonaten als Additiv zu Ausflockungen im Slurry, die die Brennstoffzufuhr verstopfen. Aus diesem Grund sind Karbonate als Additive in der bioliq-Vergasung® nicht praktikabel.

Die synthetischen Silikate als fertige Verbindungen sind aufgrund ihres Preises ebenfalls nicht wirtschaftlich. Die Mischung von billigerem SiO_2 mit den Hydroxiden kann jedoch im Vergaser zur Bildung von Silikaten mit ähnlichen Auswirkungen auf die Schlackenviskosität führen. Dies muss in entsprechenden Versuchen im bioliq®-Vergaser bestätigt werden.

8. Charakterisierung von Laborschlacken, Mischungen und Additiven

In diesem Kapitel wird sich mit dem Verhalten der schlackenbildenden Komponenten bezüglich zugesetzter Additive beschäftigt. Dabei wurden 50%-ig verdünnte Lösungen von NaOH und KOH als netzwerk wandelnde Zusätze und SiO₂ als netzformender Zusatz benutzt. Die Auswirkung auf die Viskosität wurde experimentell und durch Simulation bestimmt und im ersten Kapitel beschrieben. Im zweiten Kapitel wird das Einbindungsverhalten der Additive in die Brennstoffslurries charakterisiert.

8.1 Viskositätsbeeinflussung durch Additivierung

Im folgenden Abschnitt wird auf die Viskositätsänderung in den Strohaschen von H5 und H10, sowie dem Na-Glas durch den Zusatz von NaOH, KOH und SiO₂ eingegangen. Im ersten Schritt wurden synthetische Mischungen der Strohbiomasseaschen hergestellt und deren Viskosität im Hochtemperaturviskosimeter (s. Kap. 4.1) mit und ohne Additive bestimmt. Im zweiten Schritt wurde die Zusammensetzung der Proben unter den Rahmenbedingungen der Hochtemperaturviskositätsmessung in den SimuSage-Modellen modelliert (Tab. 35). In den Versuchen mit den Strohaschen wurde zusätzlich der Einfluss der während des Versuches vorherrschenden Ar/H₂-Atmosphäre auf die modellierten Ergebnisse untersucht. Aus den modellierten Zusammensetzungen der kondensierten Phasen wurden dann mit dem Viskositätsmodell (s. Kap. 4.4) die temperaturabhängigen Viskositätskurven berechnet und mit den im Hochtemperaturviskosimeter bestimmten verglichen (Abb. 72 und 73).

Tabelle 35: Rahmenbedingung für die SimuSage-Kalkulationen in 7.1

SimuSage-Modell	1, 2
Brennstoffe	Na-Glas, H5, H10 (s. Kap. 6)
Brennstoffmasse [kg]	65
Additive	NaOH (50%-ig), KOH (50%-ig), SiO ₂
Additivmasse [kg]	NaOH: 2,6 (4%); 10,4 (16%) KOH: 2,6 (4%) SiO ₂ : 1,3 (2%)
Ar/H ₂ -Masse [kg]	H5, H10, NG: 0 H5, H10: 60
Druck [bar]	1
Temperatur Reaktor 1, 2 [°C]	1500

8.1.1 Na-Glas

In Abb. 72 sind Viskositätskurven dargestellt, die aus dem Zusetzen verschiedener Additivkombinationen zum Na-Glas resultieren.

Analog zum reinen Na-Glas sind sowohl die gemessenen als auch die berechneten Viskositäten der additvierten Proben in dieser Versuchsreihe durch die Eigenschaften langer Schlacken gekennzeichnet und decken einen weiten Temperaturbereich mit kontinuierlicher Viskositätsänderung ab (s. Kap. 5.2). Dies steht im Gegensatz zu der Schlackeprobe V87 aus dem bioliq[®]-Vergaser, die das Verhalten einer kurzen Schlacke zeigt. Der Unterschied liegt in der Menge der zugesetzten Additive. Während in V87 ca. 50 Ma-% NaOH bezogen auf das Na-Glas zugesetzt wurden, sind im Versuch nur 4% zugesetzt. Der hohe Na-Gehalt bestimmt das Fließverhalten in V87, während die übrigen Proben durch den noch hohen Si-Gehalt des Na-Glases beeinflusst werden.

Analog zu den modellierten Erkenntnissen in Kap. 7.3.3 wirkt sich der gleiche Massezusatz von NaOH stärker viskositätserniedrigend aus als der von KOH. Dennoch liegen die Werte nah beieinander. Der Zusatz von SiO₂ erhöht die Viskosität.

Die Auswahl des SimuSage-Modells hat den stärksten Einfluss bei den Proben, die mit dem flüchtigeren KOH additviert wurden. Dabei kann die veränderte chemische Zusammensetzung zu höheren Viskositätswerten als die Ausgangszusammensetzung führen und so die durch den Netzwerkwandler zu erwartende Viskositätsverringerung kompensieren.

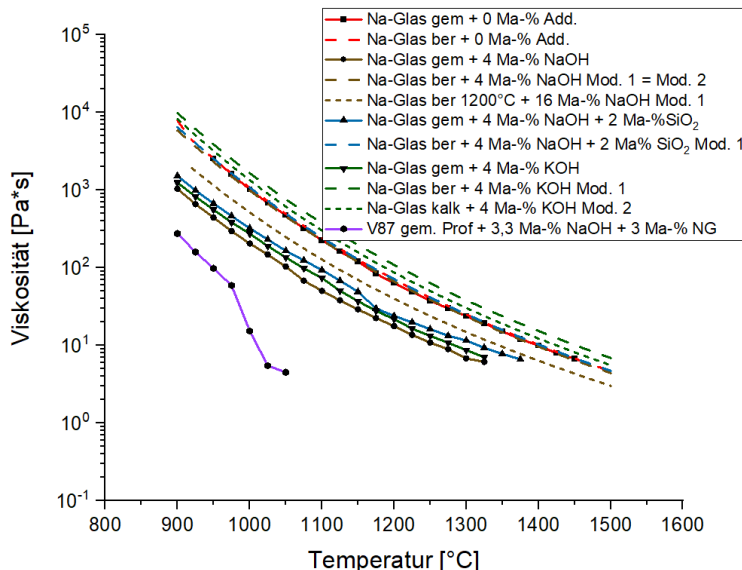


Abbildung 72: Gemessene (gem) und berechnete (ber) Viskositätskurven des Na-Glases nach dem Zusatz von verschiedenen Additivkombinationen aus NaOH (50%), KOH (50%) und SiO₂

Modellierte und gemessene Werte weichen teils stark voneinander ab (Abb. 72). Dabei wird der Einfluss der viskositätserniedrigenden Additive in den Modellen unterschätzt. Selbst der modellierte Extremfall bei niedrigeren Temperaturen von 1200 °C als Versuchstemperatur und zugesetztem NaOH in 4-facher Menge kann die modellierte Viskositätskurve lediglich an die gemessenen Viskositäten annähern. Dabei ist die Haupturasche im SimuSage-Modell zu sehen, welches den massiven Na-Zuschuss von 16 Ma-% nur geringfügig in die kondensierte Phase einfließen lässt (Tab. 36). Die resultierende Viskositätskurve hat somit höhere Viskositäten als die gemessenen Werte.

Tabelle 36: Veränderung der Na- und Si-Gehalte in der kondensierten Phase des Na-Glases nach massiver Erhöhung des NaOH-Zusatzes

	4 Ma-% NaOH - Zusatz	16 Ma-% NaOH - Zusatz
Na	10,79	13,90
Si	33,56	31,92

8.1.2 Strohaschen

Die Abhängigkeit der Modellzuverlässigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Proben zeigt sich in dem Vergleich der Strohaschen der Proben H5 und H10. In der Si-reichen Probe H10 (s. Kap. 6.2) liegen dabei modellierte und gemessene Viskositätswerte der reinen synthetischen Asche und der mit NaOH additvierten nahe beieinander (Abb. 73, gelb). Die berechnete, additvierte Viskositätskurve weist analog zum Na-Glas (Abb. 72) leicht höhere Werte als die gemessene auf.

In der K-reichen Probe H5 (s. Kap. 6.2) ist dieser Trend umgekehrt. Die gemessenen Viskositätswerte liegen wesentlich über den berechneten. Dies liegt an dem hohen K-Gehalt, der beim Aufheizen der Probe im Viskosimeter in die Gasphase entlassen wird und so die Viskosität nicht mehr verringert. Er wird im SimuSage Modell 1 nicht berücksichtigt. Werden im Modell 2 70% des K als Flüchtige (FI) definiert (s. Kap. 7.2.5), erhöht sich die K-Freisetzung und somit auch die Viskosität.

Das Anlegen einer Ar/H₂-Atmosphäre analog zu den Bedingungen im Experiment erhöht die K-Freisetzung massiv in Modell 1 und Modell 2. Die Zusammensetzung aus Modell 2 mit Ar/H₂-Atmosphäre führt sogar zu den ähnlich hohen Viskositäten, die auch gemessen wurden.

Jedoch wirkt sich der Zusatz der Ar/H₂-Atmosphäre auch viskositätserhöhend auf die Viskositäten von H10 aus und distanziert die modellierten Viskositätswerte in H10 so von den gemessenen.

Der Zusatz von SiO₂ hat in den modellierten Kurven keine großen Auswirkungen, während er sich auf die gemessenen Viskositätskurven von H5 signifikant auswirkt. Im Modell ist die Viskositätserhöhung durch SiO₂ durch den zusätzlichen Einbau des viskositätserniedrigenden K kompensiert und der Effekt minimiert sich. Der Additiveinfluss wird auch in der Modellierung dieser Proben unterschätzt.

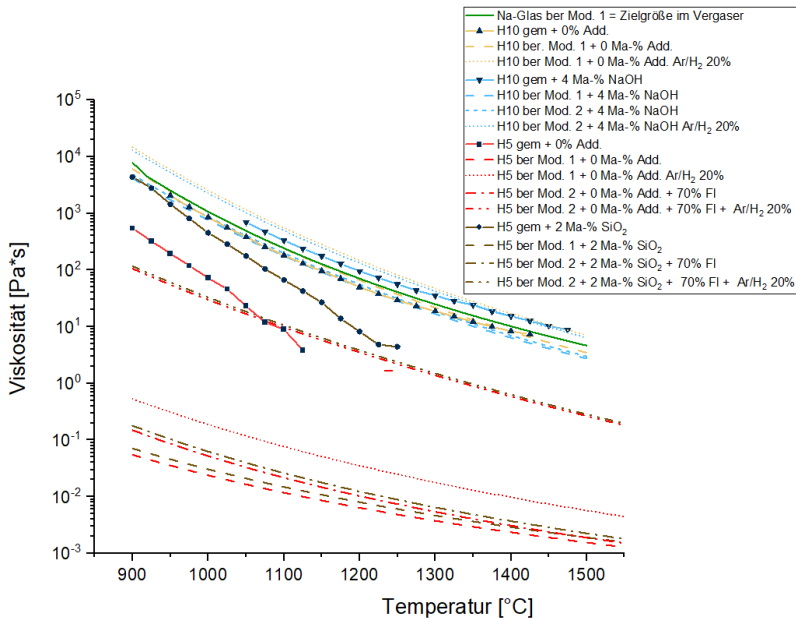


Abbildung 73: Gemessene (gem) und berechnete (ber) Viskositätskurven der Strohaschen der Proben H5 und H10 mit und ohne Zusatz der Additive NaOH (50%), und SiO₂ mit und ohne Einfluss der Ar/H₂-Atmosphäre

8.1.3 Fazit

Die Modellierung der Viskositäten und der untersuchten synthetischen Zusammensetzungen der synthetischen Aschen und deren Additive erweist sich bei den hohen Temperaturen (>1200 °C) als Herausforderung. Die modellierten Werte weichen teilweise stark von den gemessenen ab, da offensichtlich andere Prozesse im Experiment ablaufen als modelliert werden können. Die Intensität der Abweichungen hängt von dem Charakter der Proben (Si-reich, K-reich, Na-reich), dem zugesetzten Additiv und der umgebenden Atmosphäre ab. Si-reiche Proben können generell besser modelliert werden. Die Viskositäten werden im Modell bei Si-reichen Proben überschätzt und in K-reichen Proben unterschätzt.

Die Anwendbarkeit der Modelle ist vom Schlackentyp und somit der Zusammensetzung der Schlacke abhängig. Weitere Optimierungen vor allem des thermochemischen Modells sind notwendig, um die modellierten Werte besser an die komplexen, ablaufenden Prozesse in jedem Schlackentyp anzupassen.

8.2 Einbindeverhalten von Additiven in Stroh und Schlacke

Das Einbindeverhalten der flüchtigen Additive wurde experimentell an den drei Proben NG, H5 und SA im Vergasungsversuch mit MBMS (s. Kap. 4.2) untersucht. Während NG und SA als Aschen Si-reich mit etwas Na bzw. K sind, repräsentiert die Strohkokssprobe H5 eine K-reiche Biomasse (Kap. 6.2).

Aus den 3 Proben wurde eine Suspension mit Ethylenglykol erzeugt, die dann mit den Additiven NaOH (50%-ig), KOH (50%-ig) und SiO₂ in verschiedenen Kombinationen und Mengen versetzt wurden (Tab. 37). Nach unterschiedlichen Verweilzeiten wird die chemische Zusammensetzung analog zu Kap. 4.3 analysiert und mit der Ausgangszusammensetzung verglichen. Dabei wird sich auf die 3 wichtigen Komponenten K, Na und Si konzentriert, die mit dem Ca-Gehalt normiert wurden. Aus diesen Zusammensetzungen wird dann die Viskosität (s. Kap. 4.4) berechnet. Zusätzlich wird der Gehalt von Na und K in der Gasphase durch das MBMS gemessen und die Ergebnisse dargestellt. Der Einfluss der drei Additive wird in 3 Unterkapiteln beschrieben.

Tabelle 37: Übersicht zu den untersuchten Proben in Kap. 8.2

Proben	Strohsorte	Verweilzeit	Additiv 1	Additiv 1	Abbildung
NG_1	Na-Glas (viel Si, etwas Na)	0 s	-	-	74
NG_2		0 s	5 Ma% NaOH	-	
NG_3		10 s	5 Ma% NaOH	-	
NG_4		0 s	-	-	75, 77, 78, 79
NG_5		0 s	5 Ma% KOH	-	
NG_6		>80 s	5 Ma% KOH	-	
NG_7		>80 s	10 Ma% KOH	-	
NG_8		>80 s	10 Ma% NaOH	-	
H5_1	H5 (viel K, etwas Si)	0 s	--		74, 75, 76
H5_2		0 s	5 Ma% NaOH	-	
H5_3		20 s	5 Ma% NaOH	-	
H5_4		>80 s	5 Ma% NaOH	-	
H5_5		20 s	5 Ma% NaOH	5% SiO ₂	80, 81
H5_6		20 s	5 Ma% NaOH	5% SiO ₂	
SA_1	Strohasche (viel Si, etwas K)	0 s	-	-	77, 78
SA_2		0 s	5 Ma% KOH	-	
SA_3		20s	5 Ma% KOH	-	
SA_4		>60 s	5 Ma% KOH	-	
SA_5		0	5 Ma% NaOH	-	81, 82
SA_6		>60 s	5 Ma% NaOH	-	
SA_7		0	5 Ma% NaOH	5% SiO ₂	
SA_8		>60 s	5 Ma% NaOH	5% SiO ₂	

8.2.1 Additiv NaOH

Bezüglich des Einbindeverhaltens von NaOH können klare Unterschiede zwischen der Si-reichen Probe NG (grün) und der K-reichen Probe H5 (rot) festgestellt werden (Abb. 74). Das Na wird in das NG eingebunden (NG_2) und wird auch nach längeren Verweilzeiten >20 s nicht aus der Probe abgegeben (NG_3).

Die Struktur des Strohkokses bindet indes sowohl Na als K ein (H5_2). Signifikante Mengen beider Alkalien werden schon nach 20 s abgegeben (H5_3). Dabei ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen das Na etwas stabiler eingebunden. Dies ändert sich nach langen Verweilzeiten >80 s.

Hier wird das Na-stärker abgegeben und nur ein Teil des fest in der Biomasse gebundenen Na verbleibt in der Probe (H5_4).

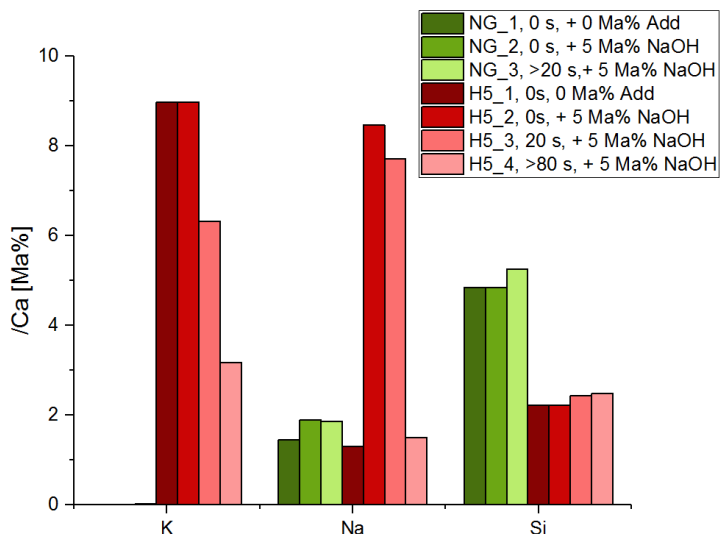


Abbildung 74: Einbindung von NaOH in die Proben NG und H5

Aufgrund des unterschiedlichen Si-Gehaltes unterschieden sich die berechneten Viskositäten von NG und H5 signifikant. Der Zusatz von NaOH führt zu einer leichten Viskositätsabnahme im Na-Glas NG (Abb. 75). Dabei werden geringe Mengen Na nach längeren Verweilzeiten abgegeben, was in der Folge die Viskosität leicht erhöht. Der Zusatz von NaOH zur Probe H5 hat keinen nennenswerten Effekt auf die Viskosität. Mit steigender Verweilzeit macht sich der Verlust von K und Na in der Probe bemerkbar und resultiert in der Erhöhung der Viskosität.

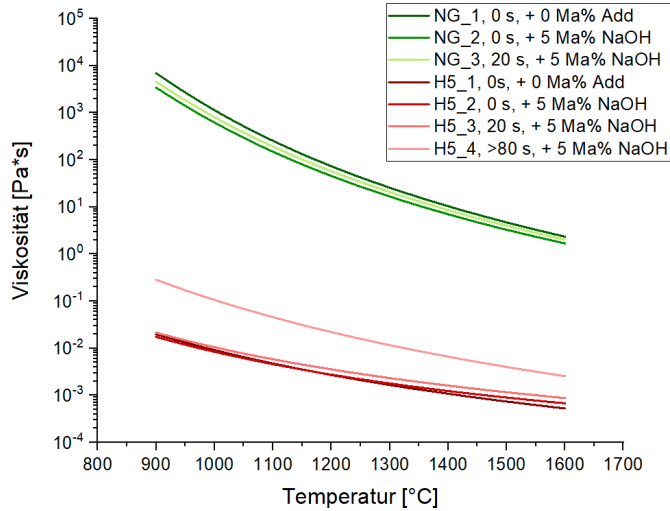


Abbildung 75: Berechnete Viskositäten zu den Proben NG und H5 aus Abb. 74

Das MBMS-Spektrum der Probe H5 zeigt die ablaufenden kinetischen Vorgänge. Als erstes wird analog zu Kap. 6.3.1 die umgebende Flüssigphase (Ethylenglykol) abgegeben, welche in der Reduzierung des CO_2 -Gehaltes in der Gasphase resultiert (Abb. 76-1). Als nächstes wird K aus der Strohkoksoberfläche freigesetzt (Abb. 76-2, 76-3). Die Freisetzung des K erfolgt stufenweise vornehmlich als KCl und stimmt damit mit den Erkenntnissen aus Kap. 6.3.2 überein. Das stabilere Na wird später als Na oder NaCl in die Gasphase abgegeben (Abb. 76-4, 76-5). Die Alkaliabgaben sind gut in Abb. 76-2 zusammengefasst, da sowohl K^+ und NaO^+ , ein Fragment von NaOH, die Masse 39 belegen.

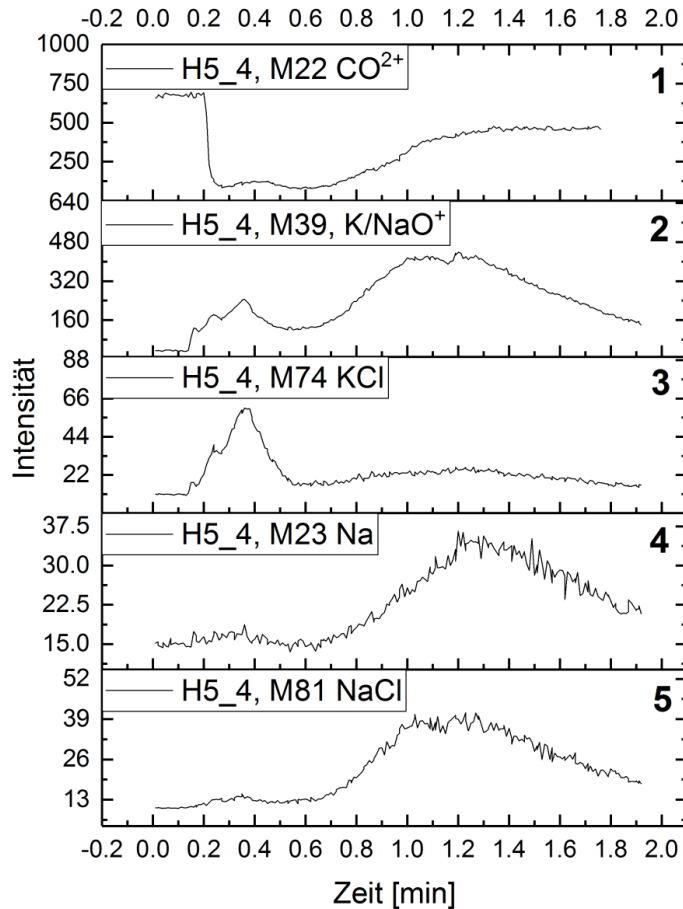


Abbildung 76: Wichtige Komponenten der Gasphase der Probe H5_4 (+5% NaOH) während des Vergasungsexperimentes

8.2.2 Additiv KOH

Die Einbindung von KOH wird an den Si-Reichen Proben SA (gelb) und NG (grün) verdeutlicht, die auch geringe Unterschiede untereinander aufweisen (Abb. 75). Analog zum NaOH in Kap. 8.2.1 wird auch das KOH stabil nach langen Verweilzeiten >80 s in die Struktur von NG eingebunden und in sehr geringen Mengen abgegeben. Dies gilt auch für die doppelten Mengen von 10 Ma%. Dabei unterscheiden sich die eingebundenen Massen von KOH und NaOH kaum.

Auch in SA wird das KOH eingebunden. Jedoch verlässt es nach längeren Verweilzeiten die Struktur wieder. Es bleibt das bereits in der SA enthaltene und stabil gebundene K, während das zusätzliche KOH wieder abgegeben wird.

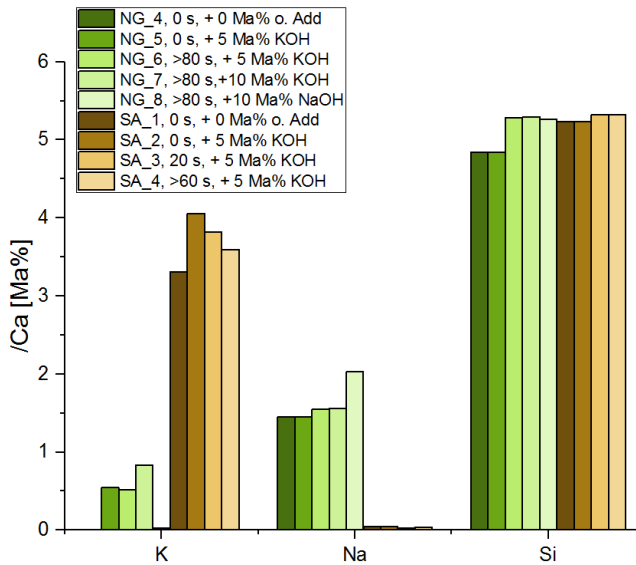


Abbildung 77: Einbindung von KOH in die Proben NG und SA

In ihrem viskositätsverringenden Einfluss kompensieren sich Na und K (Abb. 78). So wirkt der Zusatz von KOH zu der Si- und K-reichen Strohasche viskositätserniedrigend, wie zu erwarten war. In dem Si- und Na-reichen Na-Glas wirkt der Zusatz von KOH jedoch viskositätserhöhend, bis das KOH nach langen Verweilzeiten in die Gasphase verflüchtigt wurde. Dies stimmt mit den berechneten Ergebnissen aus Kap. 8.1.1 überein. Der Zusatz von NaOH zu dem Na-Glas wirkt dagegen, wie zu erwarten, viskositätsverringend.

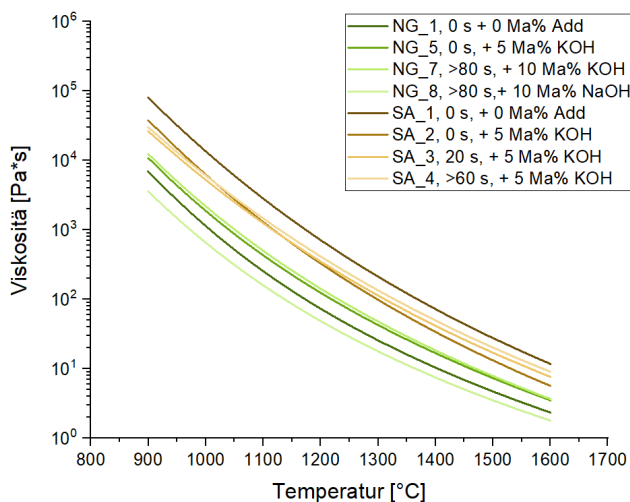


Abbildung 78: Berechnete Viskositäten zu den Proben NG und SA aus Abb. 77

Das Na aus der Probe NG_6 ist nicht in der Gasphase zu finden und verbleibt somit stabil im Vergasungsrückstand (Abb. 79-2). Somit wird die Zunahme der Masse M39 in Abb. 79-3 nicht durch NaO^+ verursacht. Folglich wird ein Teil des K mit der Masse M39 aus dem zugesetzten KOH einstufig in Gasphase freigesetzt. Der andere Teil wird im Vergasungsrückstand eingebaut (Abb. 79-3). Die K-Freisetzung findet leicht verzögert zur Verflüchtigung des Glykols in die Gasphase statt (Abb. 79-1, Abb. 79-3).

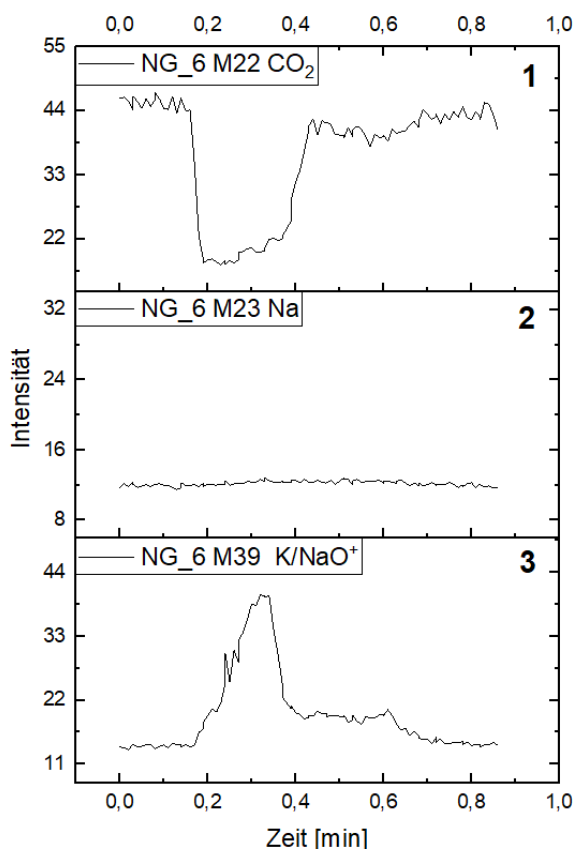


Abbildung 79: Wichtige Komponenten der Gasphase der Probe NG_6 (+5% KOH) während des Vergasungsexperimentes

8.2.3 Additiv SiO₂

Für den Einfluss von SiO₂ wurden die K-reiche Probe H5 (rot) und die Si-reiche Probe SA (gelb) ausgewählt. SiO₂ wird vornehmlich zugesetzt, um die flüchtigen Alkalien K und Na in der Probe zu binden und so ggf. die Viskosität zu verringern. Dies funktioniert in sehr geringem Maße mit dem K in Probe H5_6 (Abb. 80). Zu Probe SA wurde NaOH zugesetzt, welches dann durch SiO₂ in der Probe

gehalten werden soll. Dies hat in dieser Probe nicht funktioniert. Sowohl der Gehalt des K als auch der Na-Gehalt in der Probe sinkt mit steigenden Verweilzeiten (SA_8, Abb. 80).

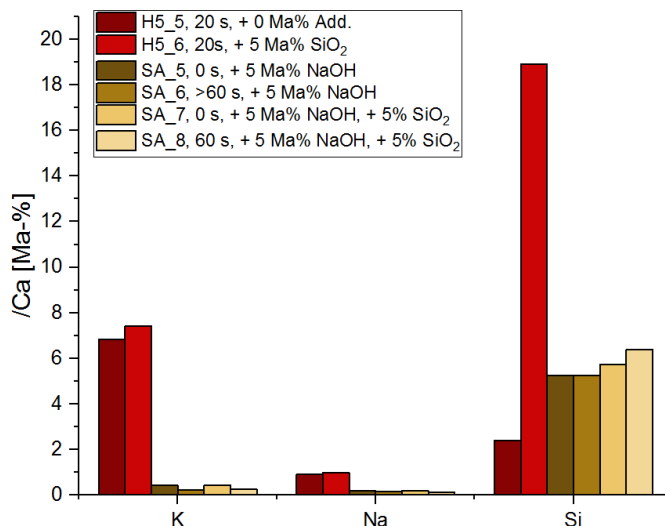


Abbildung 80: Einbindung von Alkalien in die Proben H5 und SA durch SiO₂-Zusatz

Auf die Viskosität aller Proben hat der Zusatz von SiO₂ eine erhöhende Wirkung. Die Menge des durch den SiO₂-Zusatz in der Probe H5 gehaltenen K ist zu gering um die Viskosität zu erniedrigen, und das SiO₂ erhöht seinerseits die Viskosität als Netzwerkandler (Abb. 81 rot). Auch in Kombination mit NaOH in der Probe SA wird die Viskosität in der Probe durch SiO₂ erhöht.

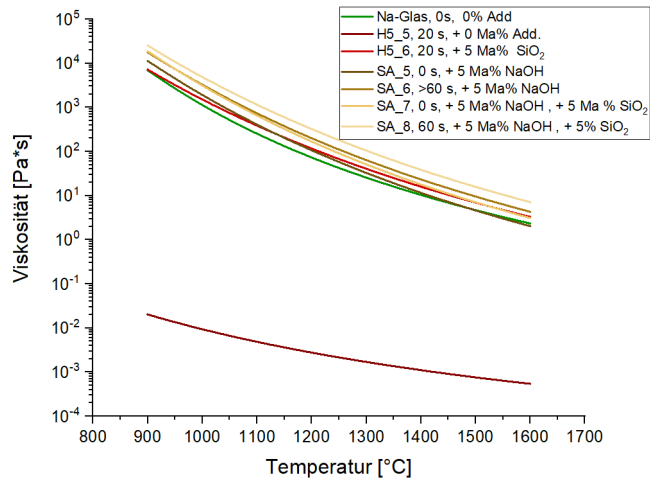


Abbildung 81: Berechnete Viskositäten zu den Proben H5 und SA aus Abb. 80

8.2.4 Fazit

Sowohl KOH als auch NaOH werden in die untersuchten Proben bei den experimentellen Vergasungsbedingungen eingebunden. Beide Additive werden analog zu den in Kap. 6.3.2 beschriebenen Prozessen über mineralische Zwischenphasen in Komponenten der Proben eingebaut und stufenweise nach längeren Verweilzeiten in die Gasphase entlassen (Abb. 76 und 79).

In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der vorherigen Kapitel (s. Kap. 6.3 und 7.3) wird auch in den experimentellen Untersuchungen dieses Abschnitts der stärkere viskositätsniedrigende Einfluss von Na im Vergleich zu K deutlich. Der höhere Verdampfungspunkt von Na konnte in der Gasphasenanalyse (MBMS) experimentell belegt werden. Dabei kommt es aber auch auf die Zusammensetzung der Strohbiomasse an, da zu hohe K-Gehalte den Einfluss des Na kompensieren können und so sogar zu höheren Viskositäten führen können. Dies kann auf die unterschiedliche Stärke der Netzwerkandler K und Na zurückgeführt werden, die um die freien Positionen im Schlackenetzwerk bzw. Kristallgitter konkurrieren (s. Kap. 3.5.1).

9. Zusammenfassung und Ausblick

Das grundlegende Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung des Fließverhaltens der an der Innenseite des bioliq[®]-Vergasers herabfließenden Schlacke. Diese bildet sich im Flugstromvergaser aus einem Brennstoff (BioSyncrude[®]), der aus einer Fest- und Flüssigphase besteht. Die schlackebildenden Komponenten in der Festphase des Brennstoffes können in zwei Gruppen nach ihrem Aufschmelz- und Fließverhalten eingeteilt werden.

Die Netzworkebildner als erste Gruppe haben Si als Vertreter und bauen das Schlackenetzwerk auf. Bei deren Aufschmelzung bilden sich hochviskose, unterkühlte Schmelzen, die ohne die Kristallisation einzelner Bestandteile abfließen.

Die Netzworkewandler, als zweite Gruppe mit K und Na als Vertreter, werden in das Si-Schlackenetzwerk eingebaut, destabilisieren es und verringern so die Viskosität der Vergaserschmelzen (s. Kap. 3.5).

Der Anteil dieser Komponenten an der Schlacke innerhalb des Reaktors ist somit essentiell für die Viskositätsbestimmung und wird durch die Simulation der chemischen Zusammensetzung an der Reaktorwand im thermodynamischen Modell mit SimuSage bestimmt. Besonders motiviert ist die Bestimmung dieser chemischen Zusammensetzung aus der Brennstoffzusammensetzung, da so bereits im Voraus das Schlackefließverhalten im Vergaser eingestellt werden kann. Die Herausforderung ist die Freisetzung der flüchtigen Alkalien (Na und K) in die Gasphase während der Vergasung. Die Aschezusammensetzung des Brennstoffes unterscheidet sich deshalb von der Zusammensetzung der Schlacke an der Vergaserwand (Kap. 3.7).

Ein wesentlicher Teil der Arbeit war es, das entsprechende thermodynamische Modell in SimuSage zu erstellen und zu evaluieren. Im ersten Schritt wurde dafür die Sensitivität der beeinflussenden Größen (Temperatur, Druck und Splitfaktoren) auf den Alkaligehalt in der berechneten kondensierten Phase untersucht, die der Schlacke an der Vergaserwand entspricht. Dabei üben die Faktoren einen Einfluss auf die Zusammensetzung und somit auch die Viskosität aus, der mit steigender Temperatur zunimmt (Kap. 7.2).

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Einfluss stark von der chemischen Ausgangszusammensetzung des Brennstoffs abhängt. So spielen die Bindungsverhältnisse der Alkalien im Brennstoff eine signifikante Rolle. In Salzen und Hydroxiden gebundene Alkalien (z.B. KCl oder NaOH) werden leichter in die Gasphase freigesetzt als silikatisch gebundene (z.B. Na₂SiO₃). Folglich ist z.B. in Salzen gebundenes K nur bedingt als netzwerkwechselnde Komponente in der Schlacke an der Vergaserwand wiederzufinden (s. Kap. 6.3).

Auch Na und K unterschieden sich untereinander in ihrem Freisetzungsverhalten. So besitzen Na-Verbindungen (z.B. NaOH und Na-Silikate) höhere Dampfdrücke als K-Verbindungen (z.B. KOH und

K-Silikate) und verbleiben somit bei höheren Temperaturen eher in der Schlacke an der Vergaserwand als K-Verbindungen (s. Kap. 3.7.3, 7.3.3 und 8.2).

Der durchgeführte, experimentelle Vergasungsversuch zeigte den Einfluss der Flüssigphase im Brennstoff auf. So verzögert die umgebende Flüssigphase die Reaktionen der gesamten anorganischen Komponenten in der Asche des Brennstoffes (Kap. 6.2). Die Reaktionen der Aschekomponenten verlaufen über die Bildung von Zwischenprodukten, z.B. Karbonaten. Dies hängt von der Verteilung der Aschekomponenten in der Festphase des Brennstoffes ab und resultiert in der mehrstufigen Freisetzung der Alkalien.

Weiterhin wurde der signifikante Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die Alkalifreisetzung festgestellt. Ein veränderter Sauerstoffgehalt führt zu einer zur Ausbildung unterschiedlicher anorganischer Phasen. Zum anderen wird die Kinetik innerhalb der Festphase des Brennstoffes durch den nicht vollständig abreagierten Kohlenstoff beeinflusst (Kap. 7.3.2). Weiterhin führt die Nutzung einer Ar/H₂ Atmosphäre während der Viskositätsmessungen auch zu anderen Reaktionsverläufen durch die Bildung z.B. von KOH und somit verstärkter K-Freisetzung (Kap. 8.1.2).

Eine Möglichkeit die Schlackenviskosität im Vergaser abzuschätzen ist die Simulation der chemischen Zusammensetzungen an der Vergaserwand aus dem Brennstoff. Aus der Wandzusammensetzung wurde dann die Viskosität berechnet und mit den Viskositätsmessungen realer Schlacken evaluiert.

Eine andere Möglichkeit ist die experimentelle und modellierte Viskositätsbestimmung der erkalteten Schlacke aus dem Vergaserausfluss zur Abschätzung der Schlackenviskosität im Vergaser. Dabei weist die Schlacke am Vergaserausfluss meist höhere Si-Gehalte als die Schlacke im Vergaser auf und hat deshalb leicht höhere Viskositäten (Kap. 5.3). Beide Möglichkeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit überprüft und eingeschätzt.

Allgemein führen hohe Si-Werte zu einer besseren Einbindung von Alkalien in die Schlacke (Kap. 7.3.2 und 8.2). Die modellierten Viskositätswerte von Si-reichen Schlacken stimmen unter Annahme der Bedingungen aus dem bioliq®-Vergaser gut mit den gemessenen Werten dieser Schlacken überein. Die Zugabe von geringen Mengen der Alkalien ändert diesen Charakter der langen Si-reichen Schlacken nicht, senkt aber die Viskosität. Der Einfluss der Alkalien wird in den meisten Simulationen unterschätzt und führt so zu leicht höheren Viskositäten im Vergleich zu den gemessenen Viskositäten. In K-reichen Schlacken konnten dagegen umgekehrte Trends festgestellt werden, da das K im Experiment stärker freigesetzt wird und so höhere Viskositäten bedingt als im Modell berechnet (Kap. 8.1).

Die beiden Alkalimetalle K und Na wirken dabei unterschiedlich auf die Viskosität der Schlacke ein. So ist Na bei höheren Temperaturen weniger flüchtig als K und kann so die Viskosität als Netzwerkwerdler auch bei höheren Temperaturen beeinflussen. Bei gleichen Masseanteilen wird Na

die Viskosität immer stärker verringern als K, da es die geringe molare Masse besitzt. Weiterhin wurde erkannt, dass sich K und Na in ihrer viskositätsverringenden Wirkung kompensieren. So führt z.B. der Zusatz von NaOH zu K-reichen Brennstoffen sogar zu einer leichten Viskositätserhöhung (s. Kap. 5, 7.3).

Hohe Mengen zugesetzter Alkalien, besonders von Na, ändern den Charakter der Schlacke von einer langen zu einer kurzen Schlacke und die Viskosität steigt rapide bei Temperaturverringung. Dies bewirkt Schwierigkeiten in der Viskositätsberechnung durch Kristallisationseffekte. Die Inkonsistenz dieser kurzen Schlacken kann zudem den Schlackeabfluss und die Haltbarkeit der Vergaserwand signifikant beeinflussen (Kap. 5.2).

Die Berechnung der Basizität nach der Ionentheorie gibt eine relative Abschätzung des Fließverhaltens der Schlacken untereinander. Eine Unterteilung nach der Basizitäten B in saure, Si-reiche Schlacken mit $B < 1$ und basische, alkalireiche Schlacken mit $B > 1$ konnte durch die gemessenen Viskositäten nur bedingt bestätigt werden (Kap. 5.2).

Ziel der Untersuchungen ist es, möglichst niedrige Viskositäten zu erreichen, da so ökonomisch effizient niedrige Vergasertemperaturen einen kontinuierlichen Schlackeausfluss gewährleisten. Diese Arbeit zeigt, dass dies am effektivsten durch den Zusatz von Na-Additiven zu erreichen ist. Dabei ist stets auf den K-Gehalt des Brennstoffes zu achten, da dieser die Na-bedingte Viskositätsniedrigung kompensieren kann. Als Additive sind synthetische Silikate, z.B. Na-Glas, zu empfehlen. Für niedrigere Viskositäten sind Verbindungen mit höherem Na-Anteil nötig. Alternativ können die Silikate auch durch Mischung von NaOH und SiO_2 unter den Vergaserbedingungen hergestellt werden (Kap. 7.3.3). Dies birgt weiterhin den Vorteil eines auf den Brennstoff optimierten NaOH/ SiO_2 -Verhältnisses. Dabei sind zu hohe Gehalte von NaOH zu vermeiden, da sie zu höherer Na-Freisetzung führen und das Produktgas und Quenchwasser verunreinigen (Kap. 7.3.1.3.1).

Die in dieser Arbeit benutzten und entwickelten SimuSage-Modelle und Viskositätsmodelle konnten das Aufschmelz- und Fließverhalten der Schlacken aus den Brennstoffen des bioliq[®]-Vergasers abschätzen. So konnten z.B. Hinweise auf Unstimmigkeiten von Brennstoff zu Schlacke und somit auch auf die Reaktorbedingungen aufgedeckt werden (Kap. 5.3) Weiterhin kann der Effekt einer Additivierung durch Na, K und Si abgeschätzt und so die Auswirkung der Schlacken prognostiziert werden.

Dennoch sind weitere Optimierungen der Modelle essentiell. Ein erweitertes Viskositätsmodell von GTT-Technologies ist bereits in der Testphase, welches die Kristallisationen in der Teilschmelze bei der Viskositätsberechnung berücksichtigt. Diese führten u.a. zu starken Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Viskositätswerten.

Das SimuSage-Modell wurde unter Laborbedingungen evaluiert, die sich von den realen Bedingungen im bioliq[®]-Vergaser teilweise stark unterscheiden können (Kap. 7.3.2). Folglich ist die experimentelle Nutzung von Modell-Biomassen als Brennstoff im bioliq-Vergaser nötig, um mit den gewonnenen Ergebnissen die Parameter im SimuSage-Modell weiter zu optimieren.

Die Grundlagen für diese weiterführenden Untersuchungen wurden in dieser Arbeit gelegt, deren Ergebnisse den potenziellen Untersuchungsbereich im bioliq[®]-Vergaser eingrenzen und Begründungen für das spezifische und komplexe Fließverhalten der Schlacken aus der Flugstromvergasung von Strohbiomasse liefern.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Statista GmbH, Verteilung der weltweiten Energieerzeugung nach Energieträger im Jahr 2017. IEA - Key World Energy Statistics 2019, Seite 6 (2019).
- [2] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V., Kraftstoffverbrauch in Deutschland. (2019).
- [3] Richtlinie (EU) 2015/1513 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. September 2015 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren und zur Änderung der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen In *Official Journal of the European Union*, 09.09.2015; Vol. L 239/1 1–29
- [4] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G., An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89 (2010) 913–933.
- [5] Eberhard, M.; Santo, U.; Böning, D.; Schmid, H.; Michelfelder, B.; Zimmerlin, B.; Günther, A.; Weigand, P.; Müller-Hagedorn, M.; Stapf, D.; Kolb, T., Der bioliq®-Flugstromvergaser – ein Baustein der Energiewende. *Chemie Ingenieur Technik*, 90 (2018) 85-98.
- [6] Hack, K.; Wu, G.; Yazhenskikh, E.; Jantzen, T.; Müller, M., A CALPHAD approach to modelling of slag viscosities. *Calphad*, 65 (2019) 101-110.
- [7] Schaafhausen, S.; Hugon, E.; Yazhenskikh, E.; Wilhelmi, B.; Müller, M., Corrosion of refractory materials in fluidised bed gasification of alkali rich fuels. *Advances in Applied Ceramics*, 114 (2015) 55-64.
- [8] Sefidari, H.; Wiinikka, H.; Lindblom, B.; Nordin, L. O.; Wu, G.; Yazhenskikh, E.; Müller, M.; Ma, C.; Öhman, M., Comparison of high-rank coals with respect to slagging/deposition tendency at the transfer-chute of iron-ore pelletizing grate-kiln plants: A pilot-scale experimental study accompanied by thermochemical equilibrium modeling and viscosity estimations. *Fuel Processing Technology*, 193 (2019) 244-262.
- [9] Wu, G.; Yazhenskikh, E.; Hack, K.; Wosch, E.; Müller, M., Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 1: Pure oxides and binary systems in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$. *Fuel Processing Technology*, 137 (2015) 93-103.
- [10] Wu, G., Modelling and Experimental Validation of Viscosity of Liquid Phases on Oxide Systems Relevant to Fuel slags. *Schriften des Forschungszentrum Jülich, Energy & Environment*, 282 (2015).
- [11] Wu, G.; Seebold, S.; Yazhenskikh, E.; Hack, K.; Müller, M., Slag mobility in entrained flow gasifiers optimized using a new reliable viscosity model of iron oxide-containing multicomponent melts. *Applied Energy*, 236 (2019) 837-849.
- [12] Wu, G.; Seebold, S.; Yazhenskikh, E.; Hack, K.; Müller, M., Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 3: The iron oxide containing low order systems in the system $\text{SiO}_2\text{-}$

- Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–K₂O–FeO–Fe₂O₃. *Fuel Processing Technology*, 171 (2018) 339-349.
- [13] Seebold, S., Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schlacken. *Schriften des Forschungszentrum Jülich, Energy & Environment*, 393 (2017).
- [14] Seebold, S.; Eberhard, M.; Wu, G.; Yazhenskikh, E.; Sergeev, D.; Kolb, T.; Müller, M., Thermophysical and chemical properties of biofuel slags. *Fuel*, 197 (2017) 596-604.
- [15] Seebold, S.; Wu, G.; Müller, M., The influence of crystallization on the flow of coal ash-slugs. *Fuel*, 187 (2017) 376-387.
- [16] Bulushev, D. A.; Ross, J. R. H., Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171 (2011) 1– 13.
- [17] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H., *Energie aus Biomasse*. Springer Vieweg: (2016).
- [18] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Vassileva, C. G., An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117 (2014) 152-183.
- [19] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Vassileva, C. G., An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*, 112 (2013) 391-449.
- [20] Ramperez-Carrasco, C.; Ramperez-Carrasco, M.; Lippert, H.; Porbatzki, D.; Schlüter, A.; Pude, R.; Müller, M., Release of inorganic species and ash behaviour in combustion of different miscanthus genotypes and switchgrass. *Europ Biomass Conf Paper*, (2008).
- [21] Tao, G.; Geladi, P.; Lestander, T. A.; Xiong, S., Biomass properties in association with plant species and assortments. II: A synthesis based on literature data for ash elements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 3507– 3522.
- [22] Isahak, W. N. R. W.; Hisham, W. M. M.; Yarmo, M. A.; Hin, T.-y. Y., A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5910-5923.
- [23] van Rossum, G.; Kersten, S. R. A.; van Swaaij, W. P. M., Catalytic and Noncatalytic Gasification of Pyrolysis Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2007) 3959-3967.
- [24] Basu, P., *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefication*. Elsevier Inc.: San Diego, USA, (2013).
- [25] Kumar, J. V.; Pratt, B. C., Compositional analysis of renewable biofuels. *Am. Lab.* , 28 (8) (1996) 15-20.
- [26] van Loo, S.; Koppejan, J., *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan: London, (2008).

- [27] Bridgwater, A. V., Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999) 3-22.
- [28] Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C., Fast Pyrolysis Processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4 (2000) 1-73.
- [29] Czernik, S.; Bridgwater, A. V., Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy and Fuels*, 18 (2004) 590-598.
- [30] Qi, Z.; Jie, C.; Tiejun, W.; Ying, X., Review of biomass pyrolysis oil properties und upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 87-92.
- [31] Chiaramonti, D.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y., Power generation using fast pyrolysis liquids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1056–1086.
- [32] Sakaguchi, M.; Watkinson, A. P.; Ellis, N., Steam gasification reactivity of char from rapid pyrolysis of bio-oil/char slurry. *Fuel*, 89 (2010) 3078-3084.
- [33] Marda, J. R.; DiBenedetto, J.; McKibben, S.; Evans, R. J.; Czernik, R.; French, R. J.; Dean, A. M., Non-catalytic partial oxidation of bio-oil to synthesis gas for distributed hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 8519-8534.
- [34] Dahmen, N.; Dinjus, E., Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse. *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010) 1147-1152.
- [35] Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J. R. H., Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* 73 (2001) 155-173.
- [36] Kolb, T.; Eberhard, M.; Dahmen, N.; Leibold, H.; Neuberger, M.; Sauer, J.; Seifert, H.; Zimmerlin, B. In *Btl - The bioliq Process at KIT, DGKM Tagungsbericht 2013-2, Dresden*, 81-87.
- [37] Henrich, E.; Dahmen, N.; Weirich, F.; Reimert, R.; Kornmayer, C., Fast pyrolysis of lignocellulosics in a twin screw mixer reactor. *Fuel Processing Technology*, 143 (2016) 151-161.
- [38] Nicoleit, T.; Dahmen, N.; Sauer, J., Production and Storage of Gasifiable Slurries Based on Flash-Pyrolyzed Straw. *Energy Technology*, 4 (2016) 221-229.
- [39] Pfitzer, C.; Dahmen, N.; Tröger, N.; Weirich, F.; Sauer, J.; Günther, A.; Müller-Hagedorn, M., Fast Pyrolysis of Wheat Straw in the Bioliq Pilot Plant. *Energy & Fuels*, 30 (2016) 8047-8054.
- [40] Dahmen, N.; Abeln, J.; Eberhard, M.; Kolb, T.; Leibold, H.; Sauer, J.; Stapf, D.; Zimmerlin, B., The bioliq process for producing synthetic transportation fuels. *WIREs Energy Environ*, 6 (2016) 1-10.
- [41] Dinjus, E.; Dahmen, N., The bioliq process. *MTZ worldwide*, 71 (2010) 4-8.
- [42] Henrich, E.; Dahmen, N.; Weirich, F.; Reimert, R.; Kornmayer, C., Fast pyrolysis of lignocellulosics in a twin screw mixer reactor. *Fuel Processing Technology*, 143 (2016) 151-161.

- [43] Nicoleit, T.; Dahmen, N.; Sauer, J., Production and Storage und Gasifiable Slurries Based on Flash-Pyrolyzed Straw. *Energy Technology*, 4 (2016) 211-229.
- [44] Dahmen, N.; Abeln, J.; Eberhard, M.; Kolb, T.; Leibold, H.; Sauer, J.; Stapf, D.; Zimmerlin, B., The bioliq process for producing synthetic transportation fuels. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 6 (2017) e236.
- [45] Wang, P.; Massoudi, M., Slag Behavior in Gasifiers. Part I: Influence of Coal Properties and Gasification Conditions. *Energies*, 6 (2013).
- [46] Johnson, E., A non-Newtonian flow model for coal-ash slag. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 106 (1984) 777-781.
- [47] Xu, S., Zhang, D., Ren, Y., Large-Scale Coal Gasification Technologies. Beijing: Chemical Industry Publishing, (2006).
- [48] Carpenter, A. M.; Niksa, S.; Scott, D. H.; Wu, Z., Effects of coal ash on compustion systems. IEA Coal Clean Centre, (2005).
- [49] Higman, C., van der Burgt, M., Gasification. Elsevier Science: Burlington, (2003).
- [50] Le Bourhis, E., Glass. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, (2014).
- [51] Vogel, W., Glaschemie. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, (1992).
- [52] Pauling, L., The nature of silicon-oxygen bonds. *Am. Mineral*, 65 (1980) 321-323.
- [53] Uhlmann, D. R.; Kreidl, N. J., Glass Science and Technology, Viscosity and Relaxation. Academic Press, Inc.: London, (1986).
- [54] Dietzel, A., Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechnische Berichte*, 22 (1948).
- [55] Folkedahl, B. C.; Schobert, H. H., Effects of Atmosphere on Viscosity of Selected. *Energy & Fuels*, 19 (2005) 208-215.
- [56] Froberg, M. G.; Kapoor, M. L., Die Anwendung eines neuen Basizitätsmaßes auf metallurgische Reaktionen. *Stahl und Eisen*, 91 (1971) 182-188.
- [57] Bruice, P. Y., Organic Chemistry, 4. Auflage. Prentice-Hall, (2003).
- [58] Gao, Y.; Liang, Z.; Bian, L., Influence of TiO₂ and Comprehensive Alkalinity on the Viscous characteristics of Blast Furnace type Slag. *Applied Mechanics and Materials*, 291-294 (2013) 2617-2620.
- [59] Mezger, T. G., Das Rheologie Handbuch, 4. Auflage. Vincentz Network: Hannover, (2012).
- [60] Arrhenius, S., On the dissociation of substances dissolved in water. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, (1887) 631.
- [61] Bottinga, Y.; Richet, P.; Sipp, A., Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *American Mineralogist*, 80 (1995) 305-318.
- [62] Vogel, H., Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *J. Physik Z.*, 22 (1921) 645-646.
- [63] Fulcher, G. S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8 (1925) 339-355.

- [64] Tammann, G., Hesse, W., Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur unterkühlter Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156 (1926) 245-257.
- [65] Fürth, R., On the theory of the liquid state III. The hole theory of the viscous flow liquids. *Math. Proc. Camb. Philo. Soc.*, 37 (1941) 281-290.
- [66] Auluck, F. C., De, S.C., Kothari, D.S., The hole theory of liquid state. *Proc. Nat. Inst. Sci.*, 10 (1944) 397-405.
- [67] Shaw, H., Viscosities of magmatic silicate liquids; an empirical method of prediction. *American Journal of Science*, 272 (1972) 870-893.
- [68] Bottinga, Y., Weill, D.F., The viscosity of magmatic silicate liquids: A model for calculation. *Am. J. Sci.*, 272 (1972) 438-475.
- [69] Urbain, G., Viscosity of silicate melts. *Transaction of the British Ceramic Society*, 80 (1981) 139-141.
- [70] Riboud, P. V., Roux, Y., Lucas, D., Gayes, H., Improvement of continious casting powders. *Fachber. Hüttenprax. Metallberarb.*, 19 (1981) 859-869.
- [71] Kondratiev, A.; Jak, E., Review of experimental data and modeling of the viscosities of fully liquid slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32 (2001) 1015-1025.
- [72] Kalmanovitch, D. P., Frank, M. In An effective model of viscosity for ash deposition phenomena, *Proceedings of the engineering foundation conference on mineral matter and ash deposition from coal*, Santa Barbara, CA, 89-101.
- [73] Zhang, L.; Jahanshahi, S., Review and modeling of viscosity of silicate melts: Part II. viscosity of melts containing iron oxide in the $\text{CaO-MgO-MnO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29 (1998) 187-195.
- [74] Zhang, L.; Jahanshahi, S., Review and modeling of viscosity of silicate melts: Part I. Viscosity of binary and ternary silicates containing CaO , MgO , and MnO . *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29 (1998) 177-186.
- [75] Avramov, I.; Rüssel, C.; Keding, R., Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324 (2003) 29-35.
- [76] Nentwig, T., Experimentelle Bestimmung und numerische Simulation von Viskositäten in Schlackensystemen unter Vergasungsbedingungen. *Schriften des Forschungszentrum Jülich, Energy & Enviroment*, 129 (2011).
- [77] Besmann, T. M.; Spear, K. E., Thermochemical Modeling of Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 2887-2894.
- [78] Kondratiev, A.; Hayes, P. C.; Jak, E., Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-SiO}_2$ System. Part I. Description of the Model and Its Application to the MgO , MgO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and CaO-MgO Sub-systems. *ISIJ International*, 46 (2006) 359-367.

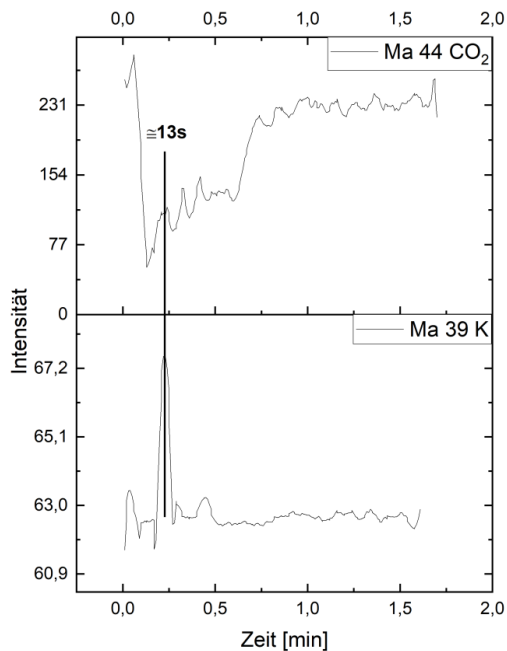
- [79] Kondratiev, A.; Jak, E.; Hayes, P. C., Predicting slag viscosities in metallurgical systems. *JOM*, 54 (2002) 41-45.
- [80] Stoke, G. G., On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, (1851).
- [81] Einstein, A., Eine neue Bestimmung der Moleküldimension. *Ann. Physik*, 19 (1906) 289-306.
- [82] Einstein, A., Berichtigung meiner Arbeit: "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". *Ann. Physik*, 34 (1911) 591-592.
- [83] Roscoe, R., The viscosity of suspensions of rigid spheres. *J. Phys. Coll. Chem.*, 52 (1952) 267-269.
- [84] Nowok, J. W.; Hurley, J. P.; Stanley, D. C., Local structure of a lignitic coal ash slag and its effect on viscosity. *Energy & Fuels*, 7 (1993) 1135-1140.
- [85] Oh, M. S.; Brooker, D. D.; de Paz, E. F.; Brady, J. J.; Decker, T. R., Effect of crystalline phase formation on coal slag viscosity. *Fuel Processing Technology*, 44 (1995) 191-199.
- [86] Roth, W. A., *Grundzüge der Chemie für Ingenieure. Grundzüge der Chemie für Ingenieure*, (1928).
- [87] Johansen, J. M.; Jakobsen, J. G.; Frandsen, F. J.; Glarborg, P., Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass. *Energy & Fuels*, 25 (2011) 4961-4971.
- [88] Knudsen, J. N.; Jensen, P. A.; Dam-Johansen, K., Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1385-1399.
- [89] Wornat, M. J.; Hurt, R. H.; Yang, N. Y. C.; Headley, T. J., Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combustion and Flame*, 100 (1995) 131-143.
- [90] Bryers, R. W., Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* (1996) 29-120.
- [91] Jensen, P. A.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K.; Sander, B., Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1280-1285.
- [92] Tchoffor, P. A.; Moradian, F.; Pettersson, A.; Davidsson, K. O.; Thunman, H., Influence of Fuel Ash Characteristics on the Release of Potassium, Chlorine, and Sulfur from Biomass Fuels under Steam-Fluidized Bed Gasification Conditions. *Energy & Fuels*, 30 (2016) 10435-10442.
- [93] Zhang, Z.-H.; Song, Q.; Yao, Q.; Yang, R.-M., Influence of the Atmosphere on the Transformation of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during Rice Straw Thermal Conversion. *Energy & Fuels*, 26 (2012) 1892-1899.

- [94] Dayton, D. C.; Jenkins, B. M.; Turn, S. Q.; Bakker, R. R.; Williams, R. B.; Belle-Oudry, D.; Hill, L. M., Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion. *Energy & Fuels*, 13 (1999) 860-870.
- [95] Frandsen, F. J.; van Lith, S. C.; Korbee, R.; Yrjas, P.; Backman, R.; Obernberger, I.; Brunner, T.; Jöller, M., Quantification of the release of inorganic elements from biofuels. *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 1118-1128.
- [96] Keown, D. M.; Favas, G.; Hayashi, J.-i.; Li, C.-Z., Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash. *Bioresource Technology*, 96 (2005) 1570-1577.
- [97] Wu, H.; Castro, M.; Jensen, P. A.; Frandsen, F. J.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K.; Røkke, M.; Lundtorp, K., Release and Transformation of Inorganic Elements in Combustion of a High-Phosphorus Fuel. *Energy & Fuels*, 25 (2011) 2874-2886.
- [98] Tchoffor, P. A.; Davidsson, K. O.; Thunman, H., Effects of Steam on the Release of Potassium, Chlorine, and Sulfur during Char Conversion, Investigated under Dual-Fluidized-Bed Gasification Conditions. *Energy & Fuels*, 28 (2014) 6953-6965.
- [99] Davidsson, K. O.; Stojkova, B. J.; Pettersson, J. B. C., Alkali Emission from Birchwood Particles during Rapid Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 16 (2002) 1033-1039.
- [100] van Lith, S. C.; Jensen, P. A.; Frandsen, F. J.; Glarborg, P., Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition. *Energy & Fuels*, 22 (2008) 1598-1609.
- [101] Knudsen, J. N.; Jensen, P. A.; Lin, W.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K., Sulfur Transformations during Thermal Conversion of Herbaceous Biomass. *Energy & Fuels*, 18 (2004) 810-819.
- [102] Cutler, A. J. B.; Raask, E., External corrosion in coal-fired boilers: Assessment from laboratory data. *Corrosion Science*, 21 (1981) 789-800.
- [103] Liaw, S. B.; Wu, H., A New Method for Direct Determination of Char Yield during Solid Fuel Pyrolysis in Drop-Tube Furnace at High Temperature and Its Comparison with Ash Tracer Method. *Energy & Fuels*, 33 (2019) 1509-1517.
- [104] IFA, G.-S. d. Eintrag zu Natriumhydroxid. (2020).
- [105] Hynes, A. J.; Steinberg, M.; Schofield, K., The chemical kinetics and thermodynamics of sodium species in oxygen-rich hydrogen flames. *The Journal of Chemical Physics*, 80 (1984) 2585-2597.
- [106] Guo, S.; Jiang, Y.; Liu, T.; Zhao, J.; Huang, J.; Fang, Y., Investigations on interactions between sodium species and coal char by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 214 (2018) 561-568.

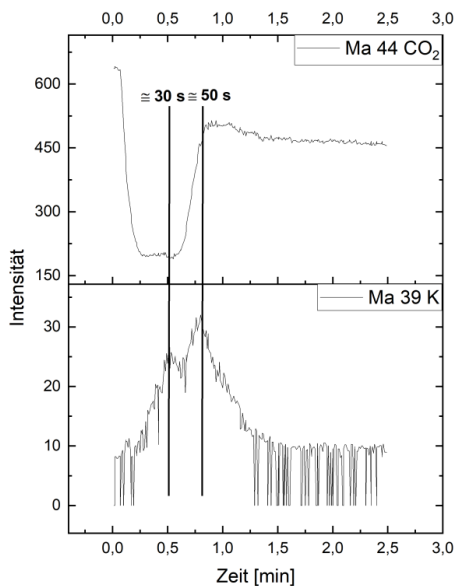
- [107] Wibberley, L. J.; Wall, T. F., Alkali-ash reactions and deposit formation in pulverized-coal-fired boilers: the thermodynamic aspects involving silica, sodium, sulphur and chlorine. *Fuel*, 61 (1982) 87-92.
- [108] Umeki, K.; Moilanen, A.; Gómez-Barea, A.; Konttinen, J., A model of biomass char gasification describing the change in catalytic activity of ash. *Chemical Engineering Journal*, 207-208 (2012) 616-624.
- [109] Wolf, K. J.; Müller, M.; Hilpert, K.; Singheiser, L., Alkali Sorption in Second-Generation Pressurized Fluidized-Bed Combustion. *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1841-1850.
- [110] Bläsing, M.; Hasir, N. B. A.; Müller, M., Release of Inorganic Elements from Gasification and Co-Gasification of Coal with Miscanthus, Straw, and Wood at High Temperature. *Energy & Fuels*, 29 (2015) 7386-7394.
- [111] Bläsing, M.; Müller, M., Release of alkali metal, sulphur, and chlorine species from high temperature gasification of high- and low-rank coals. *Fuel Processing Technology*, 106 (2013) 289-294.
- [112] Wu, G. Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags. Forschungszentrum Jülich, Germany, (2015).
- [113] Rohindra, D. R.; Lata, R. A.; Coll, R. K., A simple experiment to determine the activation energy of the viscous flow of polymer solutions using a glass capillary viscometer. *European Journal of Physics*, 33 (2012) 1457-1464.
- [114] Aune, R. E.; Sridhar, S.; Hayashi, M., Viscosities and Gibbs Energies - On a Common Structural Base. *High Temperature Materials and Processes*, 22 (2003) 369.
- [115] Bale, C. W.; Chartrand, P.; Degterov, S. A.; Eriksson, G.; Hack, K.; Ben Mahfoud, R.; Melançon, J.; Pelton, A. D.; Petersen, S., FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26 (2002) 189-228.
- [116] Hack, K.; Petersen, S., III.4 - Simulation of dynamic and steady-state processes. In *The SGTE Casebook (Second Edition)*, Hack, K., Ed. Woodhead Publishing: 2008; pp 351-358.
- [117] Petersen, S.; Hack, K.; Monheim, P.; Pickarz, U., SimuSage – the component library for rapid process modeling and its applications. *International Journal of Materials Research*, 98 (2007) 946-953.
- [118] Muggianu, Y.-M.; Gambino, M.; Bros, J.-P., Enthalpies de formation des alliages liquides bismuth-étain-gallium à 723 K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange. *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 83-88.
- [119] Redlich, O.; Kister, A. T., Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40 (1948) 345-348.
- [120] Sundman, B.; Ågren, J., A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42 (1981) 297-301.

- [121] Dohrn, M., Untersuchungen zum Ansatterhalten von Aschen in Kohledampferzeugern bei brennstoff- und lastflexiblem Betrieb. RWTH Aachen: (2018).
- [122] Bale, C. W.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Decterov, S. A.; Eriksson, G.; Gheribi, A. E.; Hack, K.; Jung, I. H.; Kang, Y. B.; Melançon, J.; Pelton, A. D.; Petersen, S.; Robelin, C.; Sangster, J.; Spencer, P.; Van Ende, M. A., FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad*, 54 (2016) 35-53.
- [123] GTT-Technologies, F. J., Database GTOX. GTT-Technologies, (2010-2019).
- [124] Fleck, S.; Santo, U.; Hotz, C.; Jakobs, T.; Eckel, G.; Mancini, M.; Weber, R.; Kolb, T., Entrained flow gasification Part 1: Gasification of glycol in an atmospheric-pressure experimental rig. *Fuel*, 217 (2018) 306-319.
- [125] Mancini, M.; Alberti, M.; Dammann, M.; Santo, U.; Eckel, G.; Kolb, T.; Weber, R., Entrained flow gasification. Part 2: Mathematical modeling of the gasifier using RANS method. *Fuel*, 225 (2018) 596-611.
- [126] Tchoffor, P. A.; Davidsson, K. O.; Thunman, H., Transformation and Release of Potassium, Chlorine, and Sulfur from Wheat Straw under Conditions Relevant to Dual Fluidized Bed Gasification. *Energy & Fuels*, 27 (2013) 7510-7520.
- [127] Mueller, A.; Stoesser, P.; Kolb, T., Biomass Char Gasification: Study on Reaction Kinetics Using a High-Pressure Thermogravimetric Analyzer. 39th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems, (2014) 744-755.
- [128] Kolb, T.; Aigner, M.; Kneer, R.; Müller, M.; Weber, R.; Djordjevic, N., Tackling the challenges in modelling entrained-flow gasification of low-grade feedstock. *Journal of the Energy Institute*, 89 (2016) 485-503.

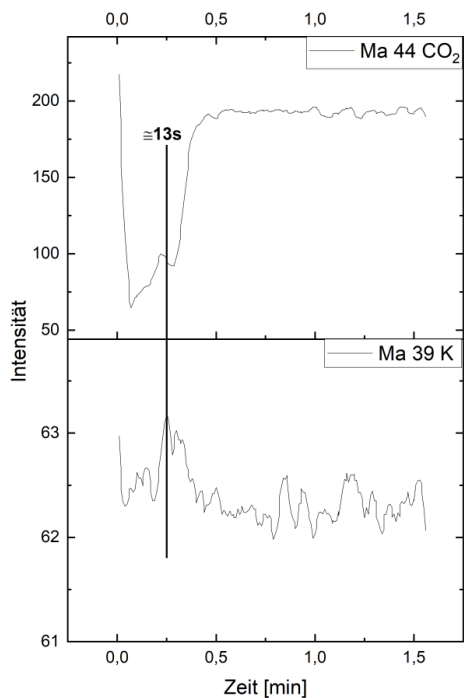
11. Anhang



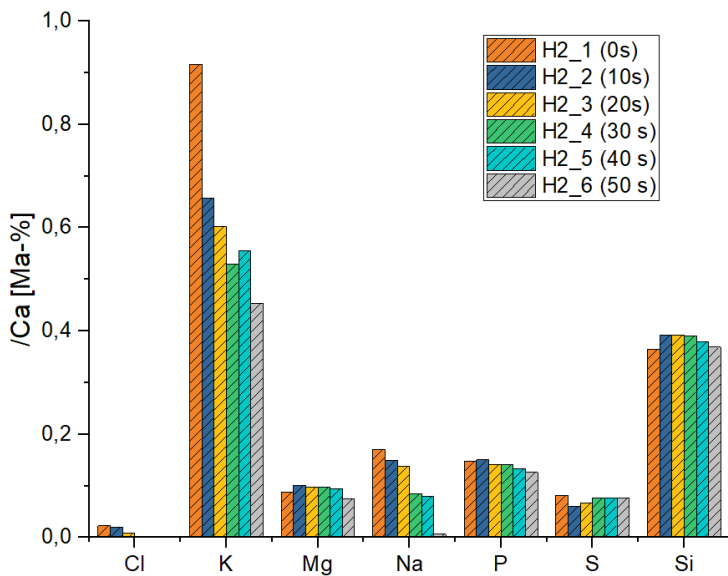
Anhang 1: MBMS-Spektren des zeitabhängigen Gasphasengehaltes von CO₂ (Masse 44) und K (Masse 39) während der Vergasung bei 1400°C der Strohkoksprobe H2



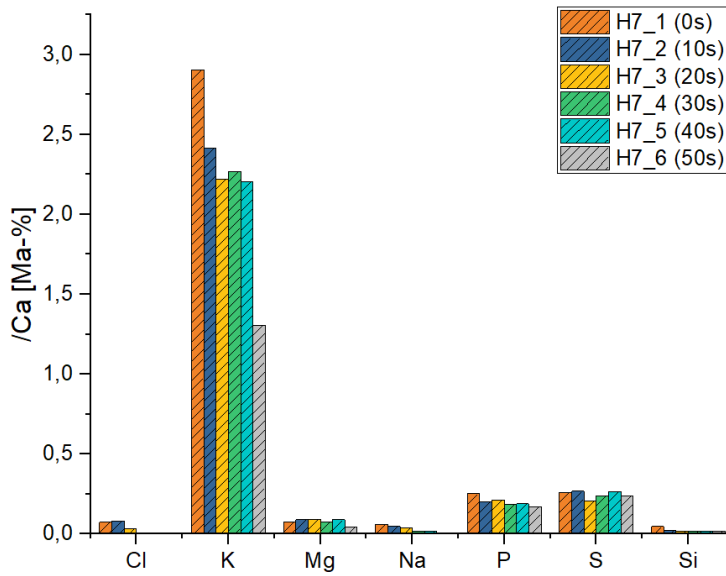
Anhang 2: MBMS-Spektren des zeitabhängigen Gasphasengehaltes von CO₂ (Masse 44) und K (Masse 39) während der Vergasung bei 1400°C der Strohkoksprobe H5



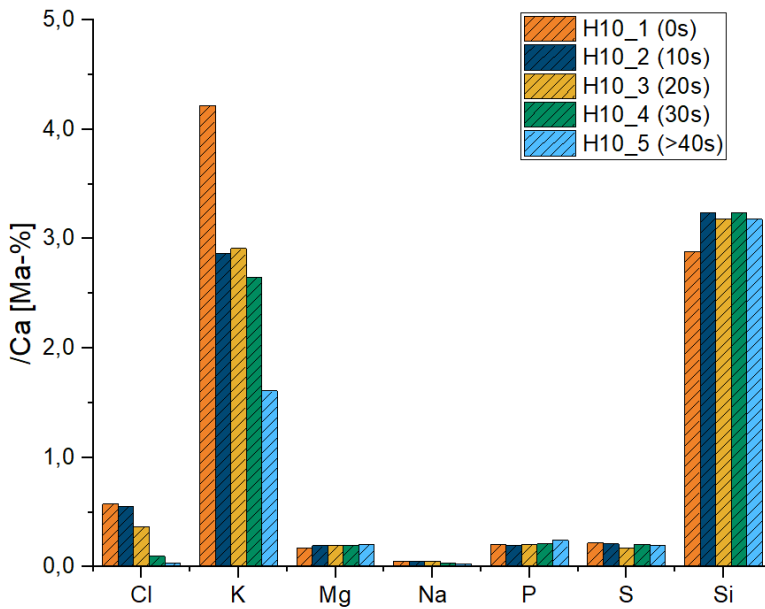
Anhang 3: MBMS-Spektren des zeitabhängigen Gasphasengehaltes von CO₂ (Masse 44) und K (Masse 39) während der Vergasung bei 1400°C der Strohkoksprobe H7



Anhang 4: Chemische Zusammensetzung der Probe H2 nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C, normiert mit dem Ca-Gehalt

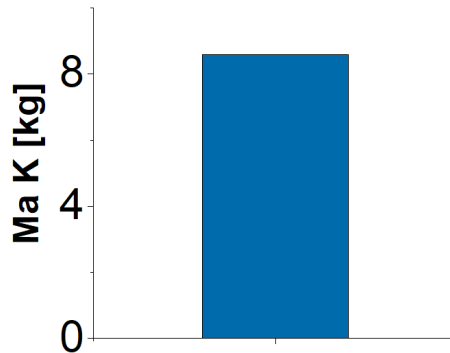


Anhang 5: Chemische Zusammensetzung der Probe H7 nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C, normiert mit dem Ca-Gehalt

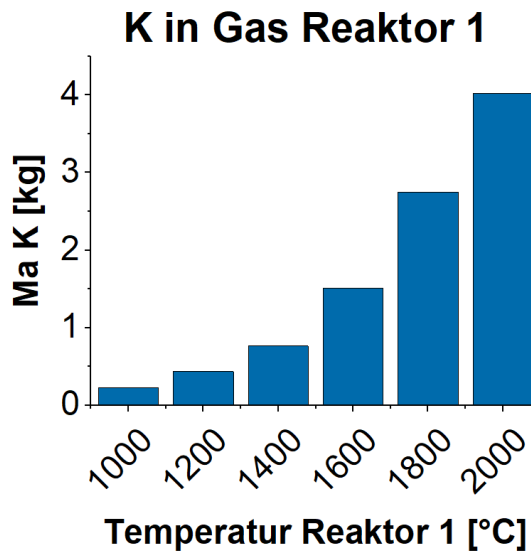


Anhang 6: Chemische Zusammensetzung der Probe H10 nach variierten Vergasungszeiten bei 1400 °C, normiert mit dem Ca-Gehalt

K Brennstoff 70% GI + 25% HK + 5% SA

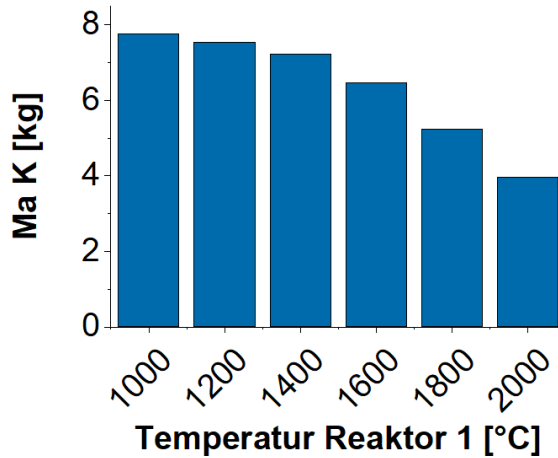


Anhang 7: K-Input im Brennstoff während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zur Temperatur im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 54)



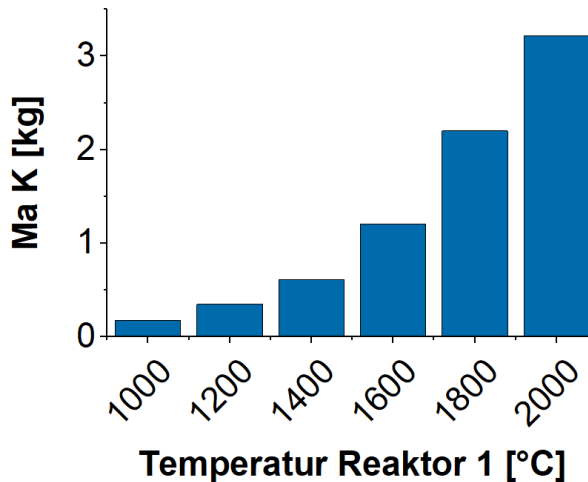
Anhang 8: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zur Temperatur im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 54)

K in kondensierter Phase Reaktor 1

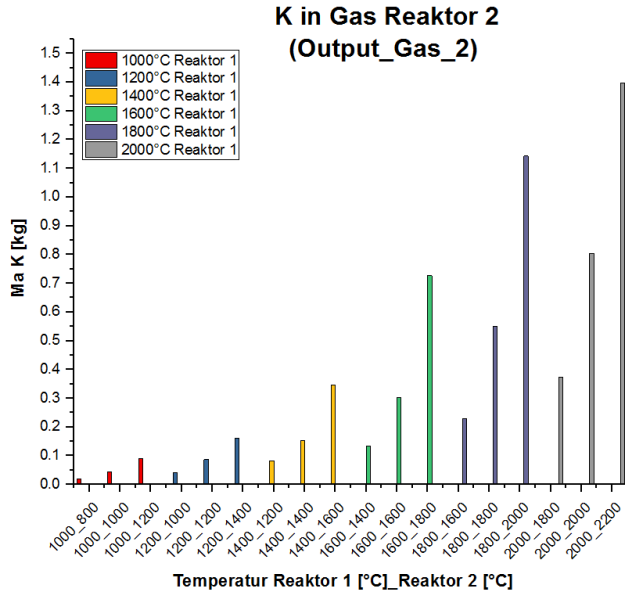


Anhang 9: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zur Temperatur im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 54)

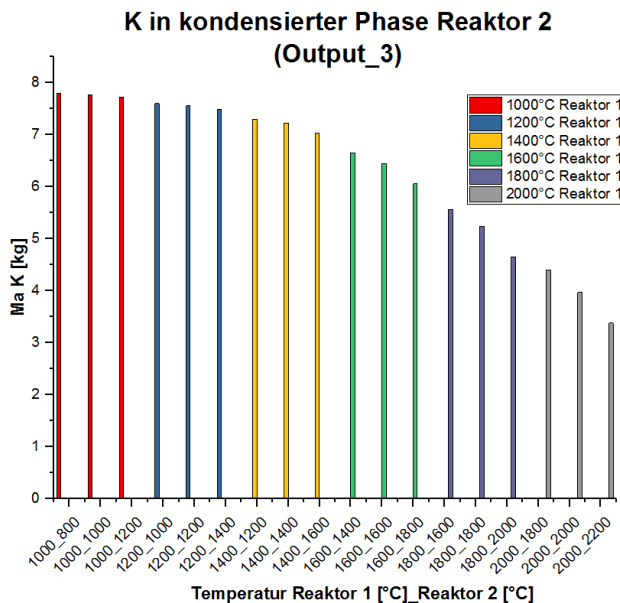
K in Output_Gas_1



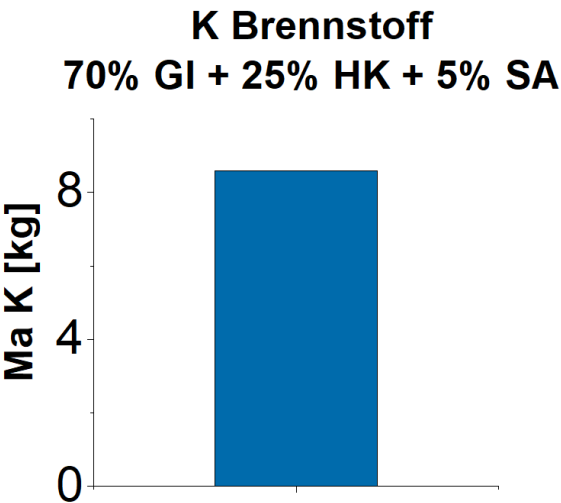
Anhang 10: K-Output in der Gasphase nach der Aufsplittung der Gasphase während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zur Temperatur im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 54)



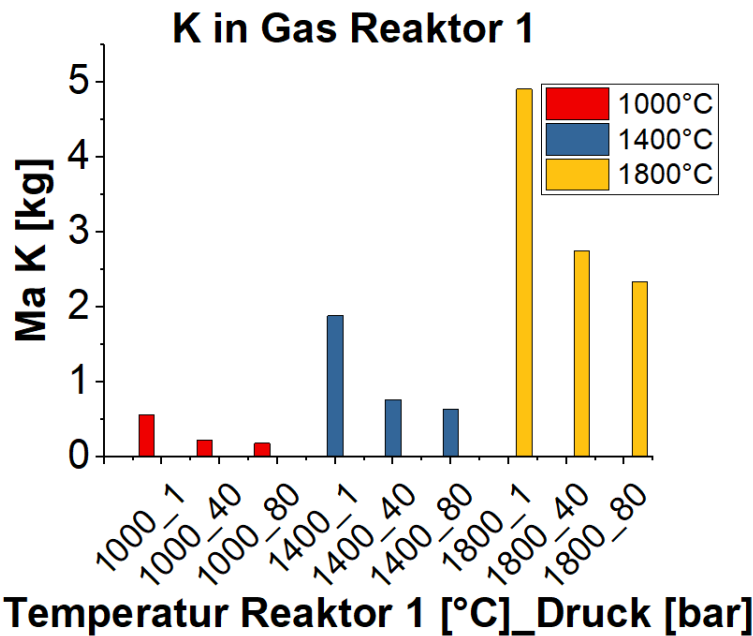
Anhang 11: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zur Temperatur im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 54)



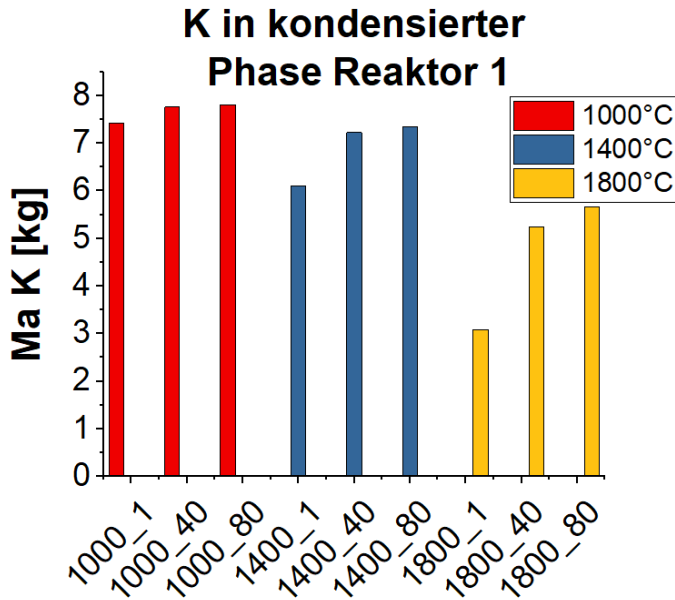
Anhang 12: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zur Temperatur im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 54)



Anhang 13: K-Input im Brennstoff während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Druck im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 56)

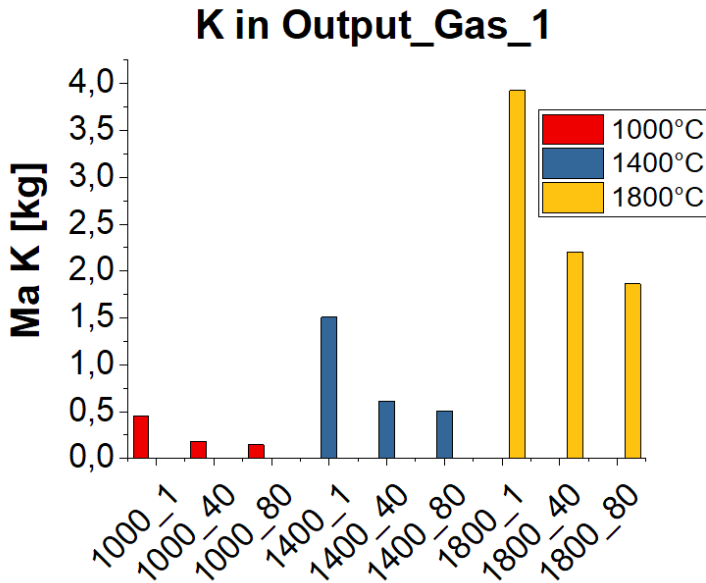


Anhang 14: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Druck im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 56)



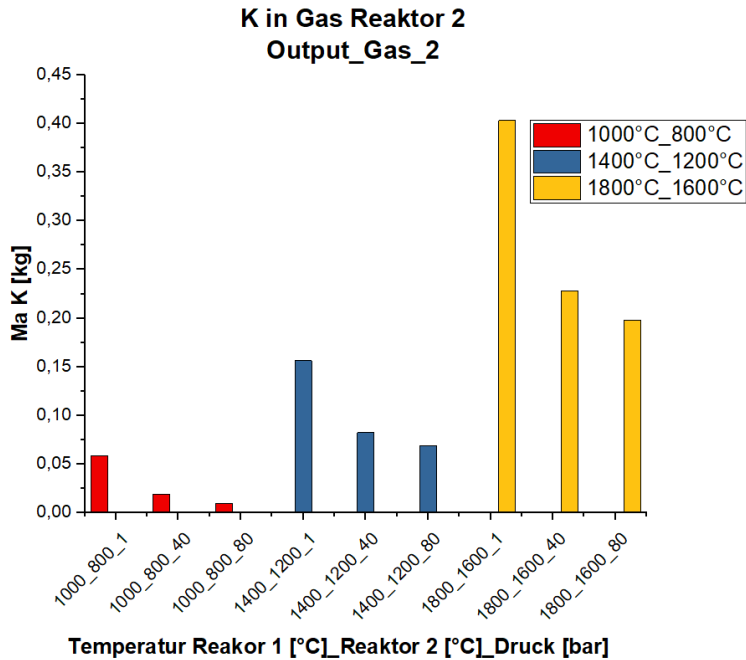
Temperatur Reaktor 1 [°C]_Druck [bar]

Anhang 15: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Druck im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 56)

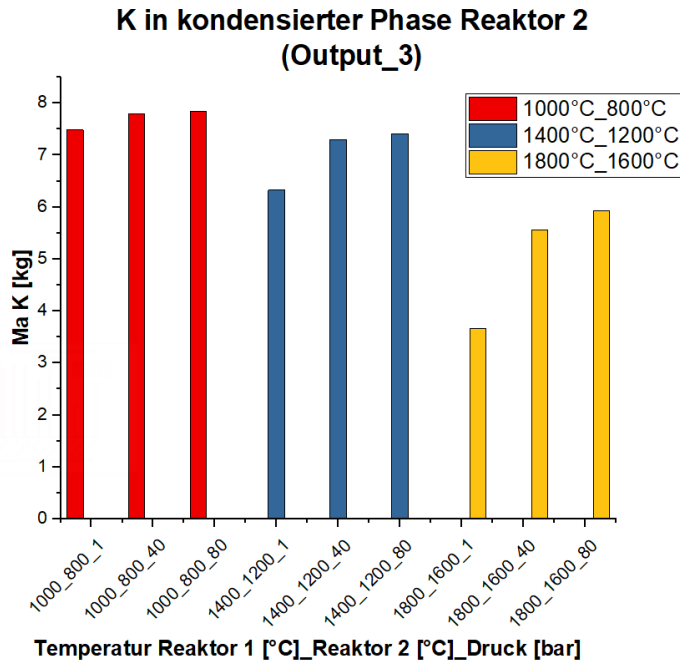


Temperatur Reaktor 1 [°C]_Druck [bar]

Anhang 16: K-Output in der Gasphase nach der Aufspaltung der Gasphase während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Druck im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 56)

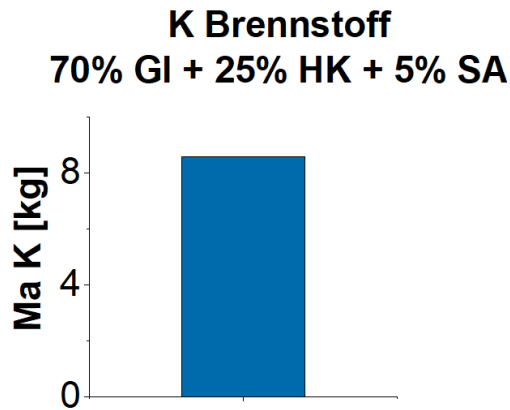


Anhang 17: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Druck im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 56)

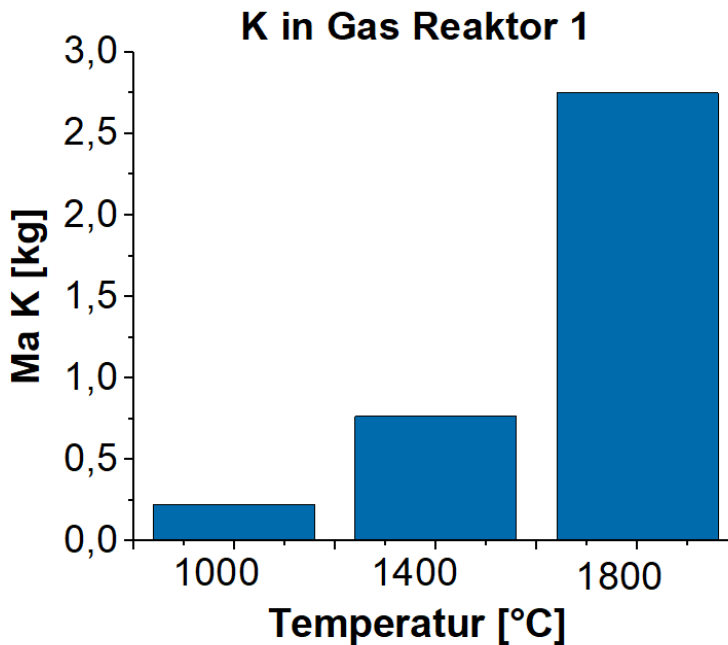


Anhang 18: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Druck im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 56)

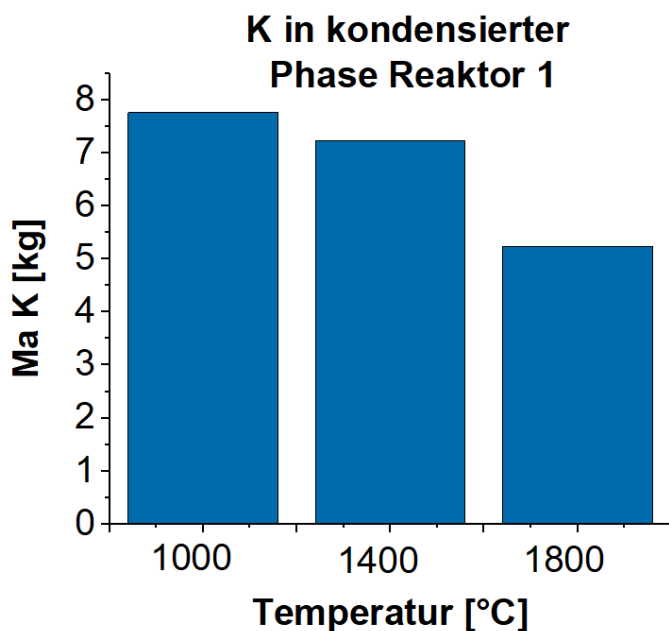
Anhang 19-24: Diagramme zur Sensitivität des Gasphasen-Splitfaktors aus Abbildung 58, S. - 120 -



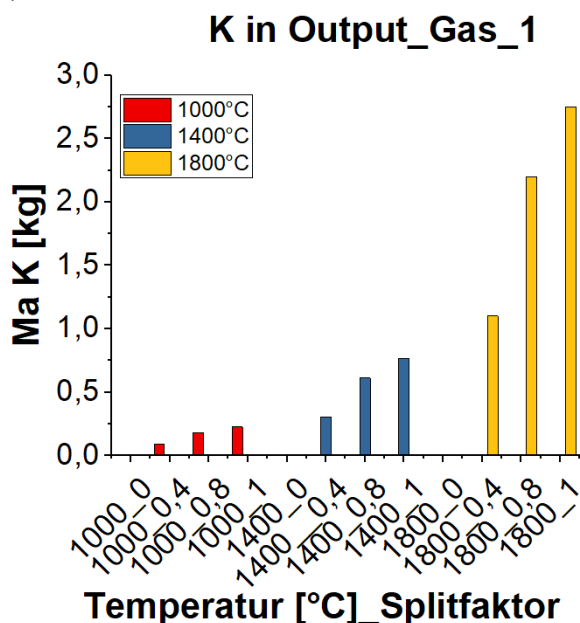
Anhang 19: K-Input im Brennstoff während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor der Gasphase im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 58)



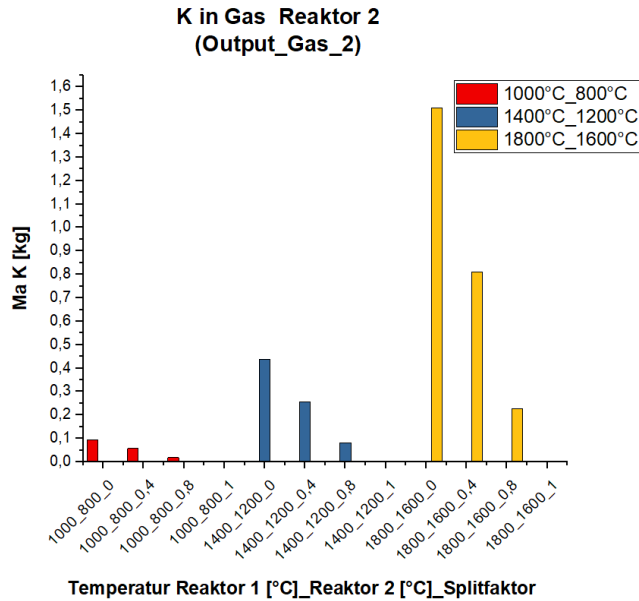
Anhang 20: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor der Gasphase im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 58)



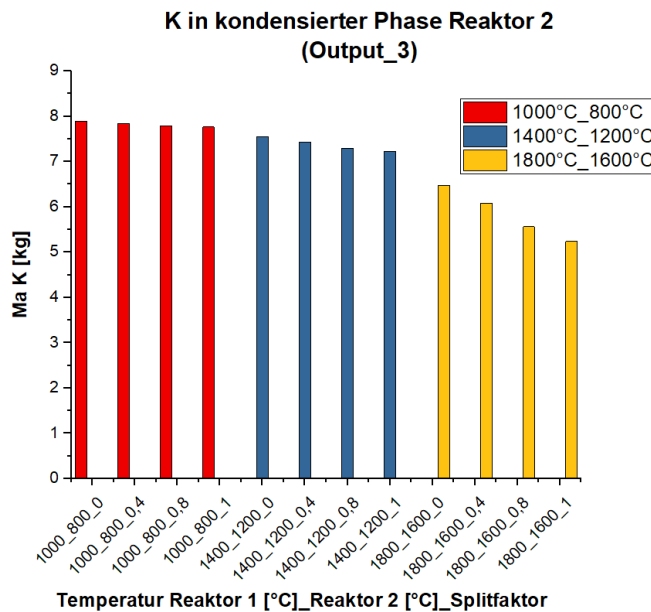
Anhang 21: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor der Gasphase im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 58)



Anhang 22: K-Output in der Gasphase nach der Aufspaltung der Gasphase während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor der Gasphase im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 58)

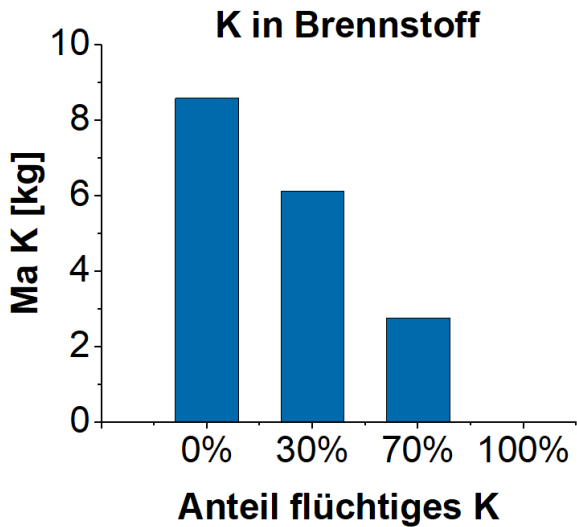


Anhang 23: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor der Gasphase im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 58)

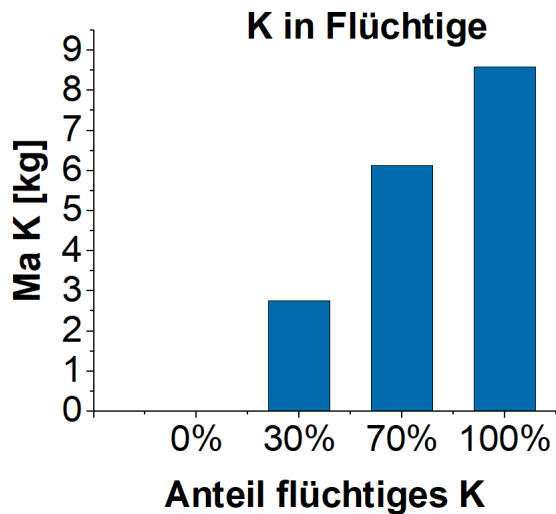


Anhang 24: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor der Gasphase im SimuSage-Modell 1 (s. Abb. 58)

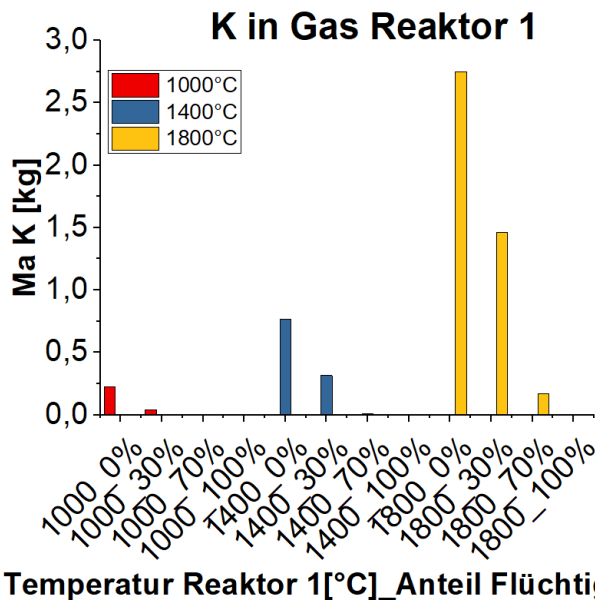
Anhang 25-33: Diagramme zur Sensitivität des Splitfaktors für flüchtige Anorganik in
Abbildung 60, S. - 123 -



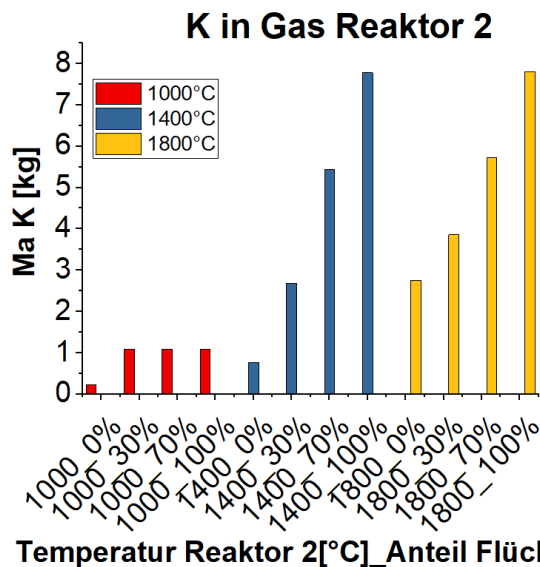
Anhang 25: K-Input im Feld „Brennstoff“ während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)



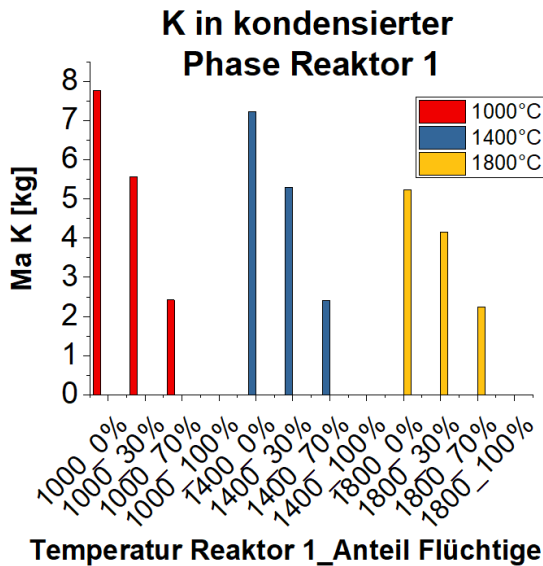
Anhang 26: K-Input im Feld „Flüchtige“ während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes zum Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)



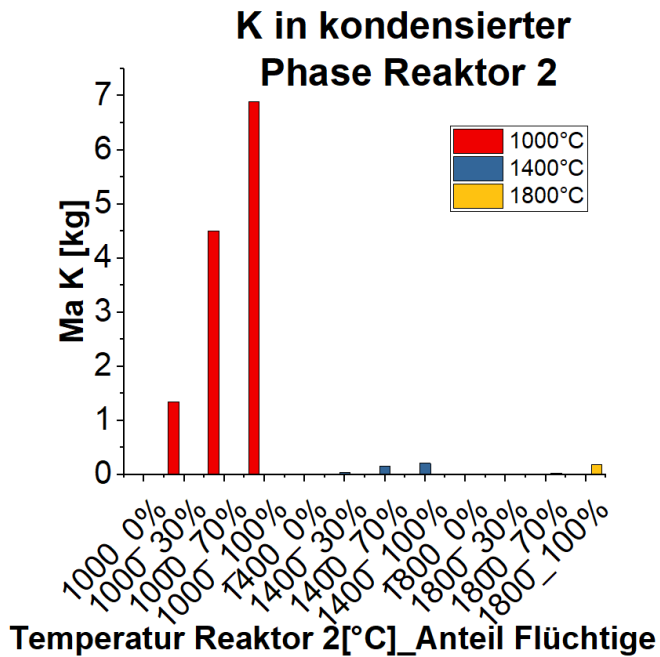
Anhang 27: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)



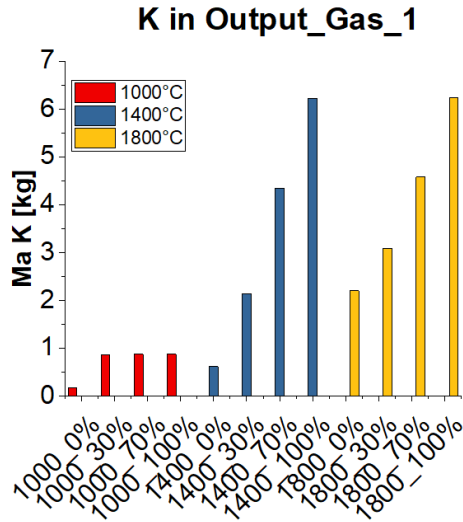
Anhang 28: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)



Anhang 29: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 1 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)

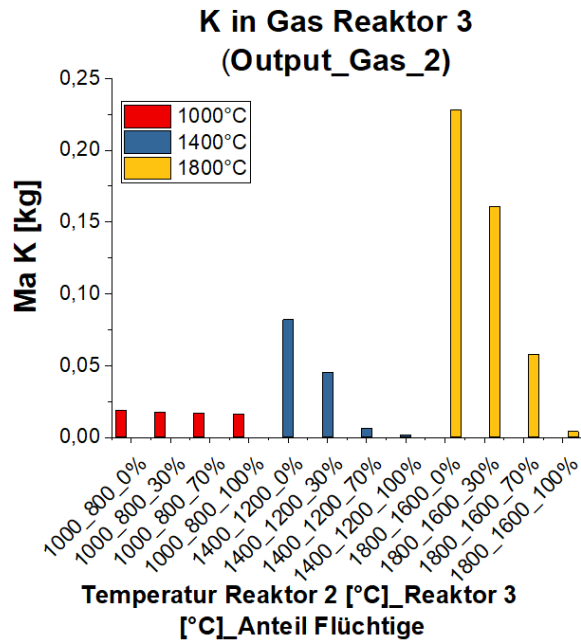


Anhang 30: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)

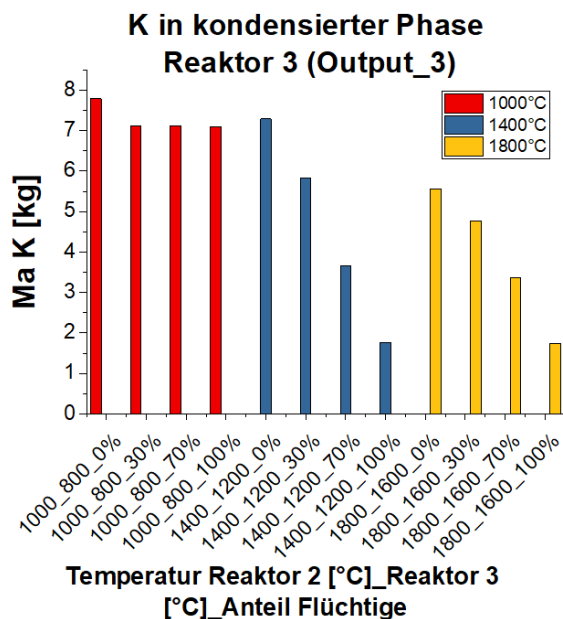


Temperatur Reaktor 2 [°C]_Anteil Flüchtige

Anhang 31: K-Output in der Gasphase nach der Aufspaltung der Gasphase während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)

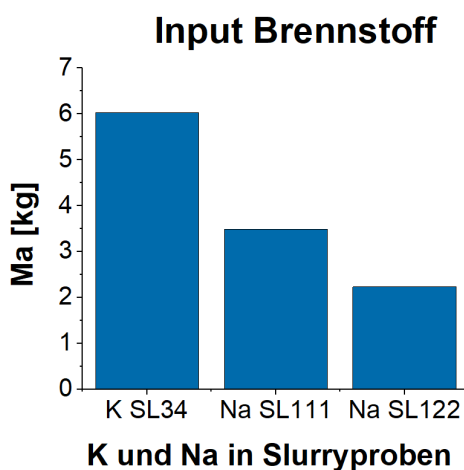


Anhang 32: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)

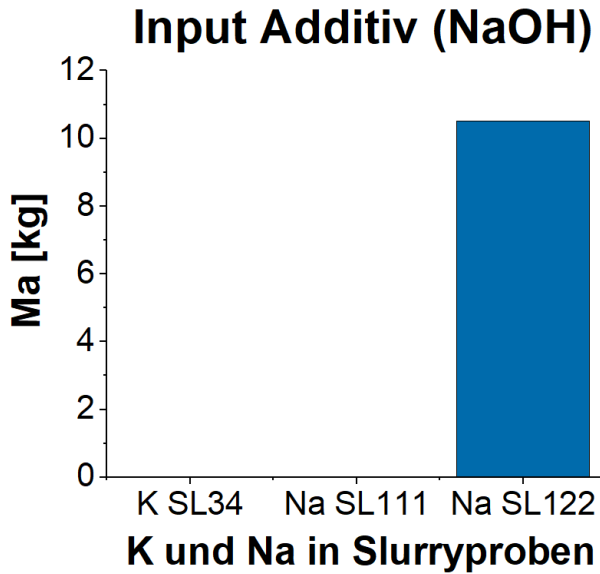


Anhang 33: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 2 während der Untersuchung der Sensitivität des K-Gehaltes Splitfaktor für flüchtige Anorganik im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 60)

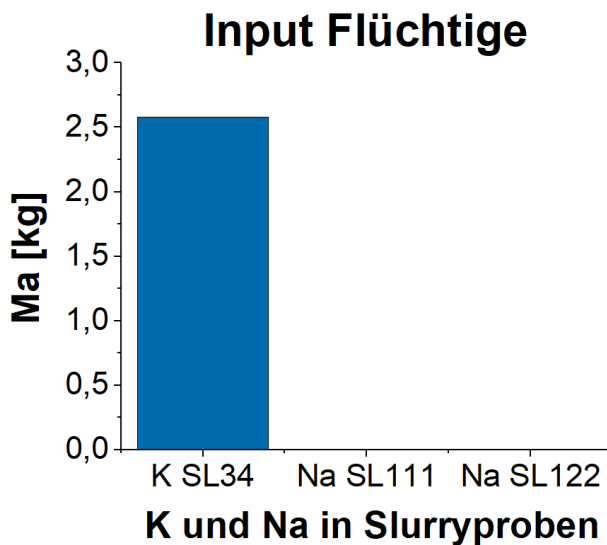
Anhang 34-40: Diagramme zur Alkalifraktionierung in der kondensierten Phase in den bioliq®-Proben SL34, SL111 und SL122 aus Abbildung 62, S. - 128 -



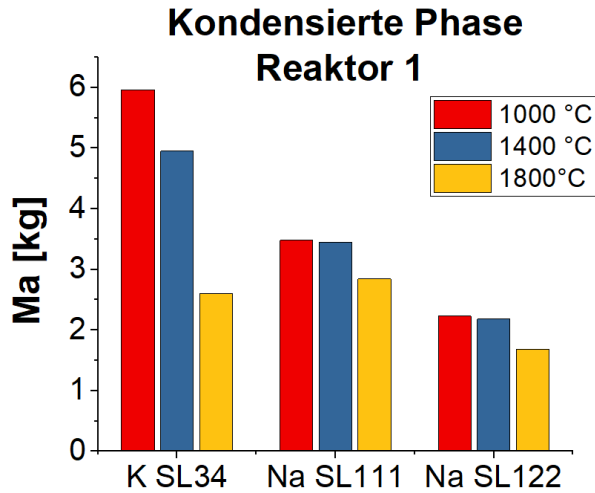
Anhang 34: K-Input Feld „Brennstoff“ während der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)



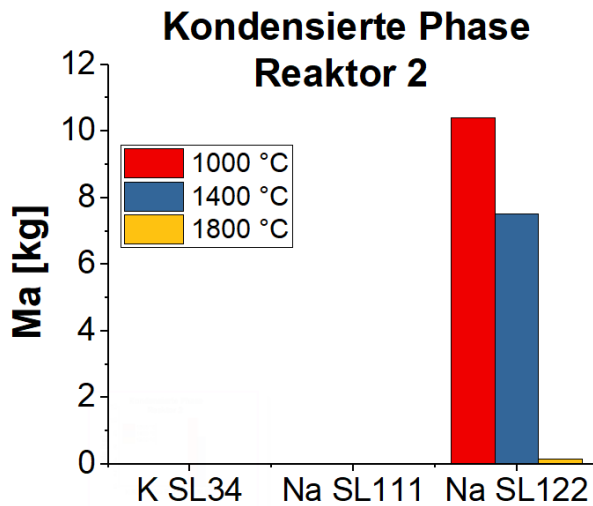
Anhang 35: K: K-Input im Feld „Additive“ während der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq[®]-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)



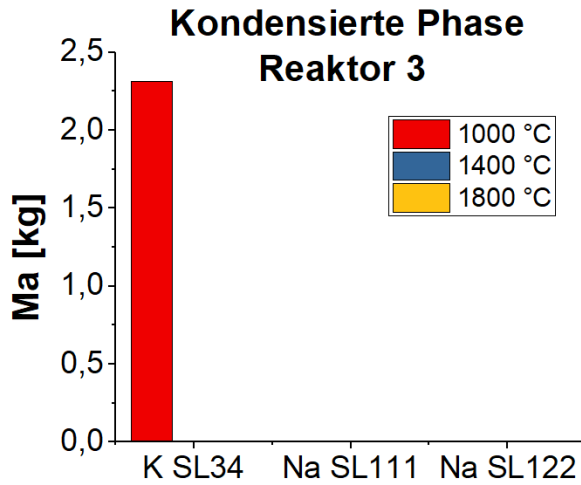
Anhang 36: K: K-Input im Feld „Flüchtige“ während der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq[®]-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)



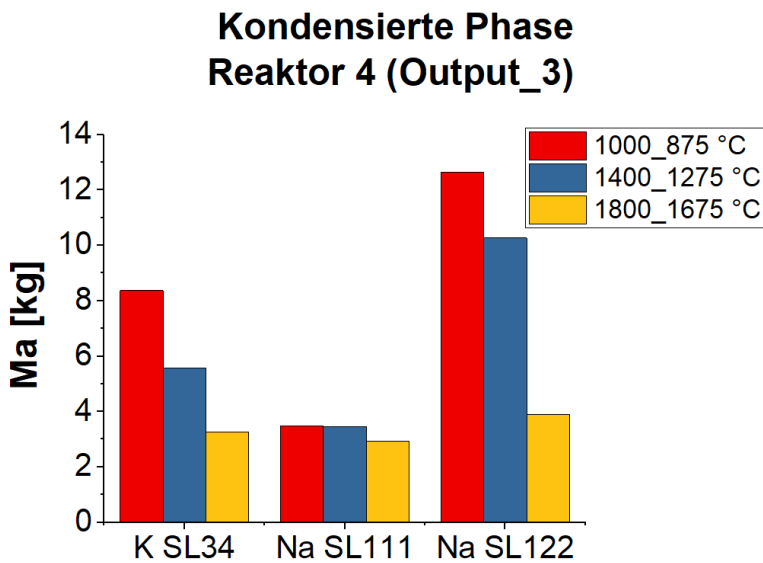
Anhang 37: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 1 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)



Anhang 38: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 2 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)

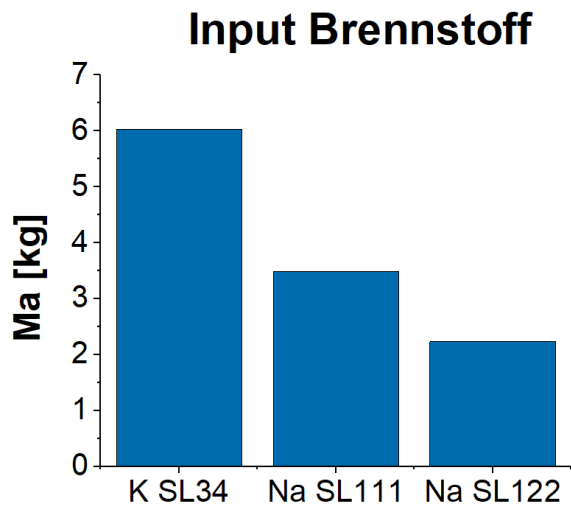


Anhang 39: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 3 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)



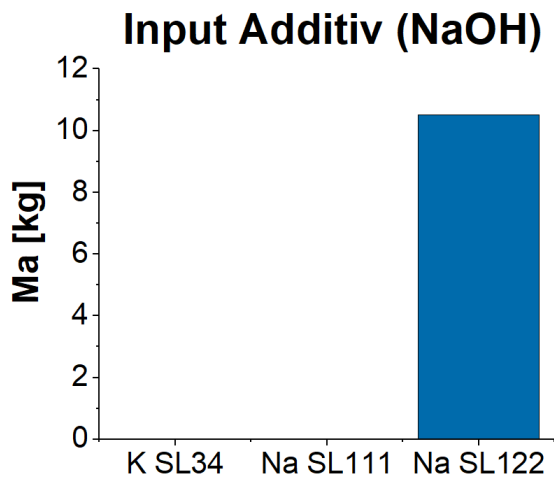
Anhang 40: K-Output in der kondensierten Phase nach der Reaktion im Reaktor 4 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 62)

Anhang 41-48: Diagramme zur Alkalifraktionierung in der Gasphase in den bioliq[®]-Proben SL34, SL111 und SL122 aus Abbildung 63, S. - 129 -



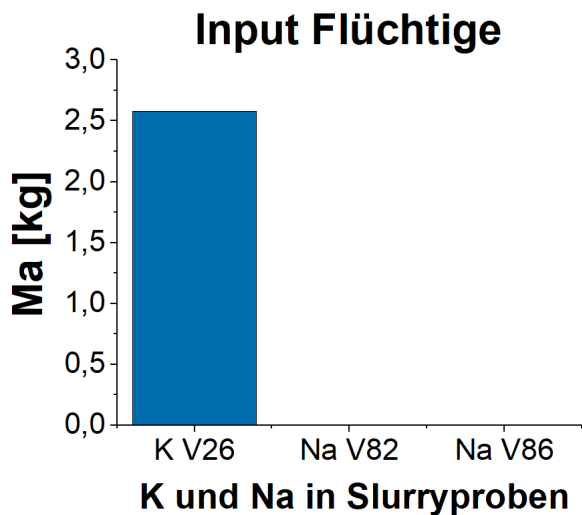
K und Na in Slurryproben

Anhang 41: K-Input im Feld „Brennstoff“ während der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq[®]-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)

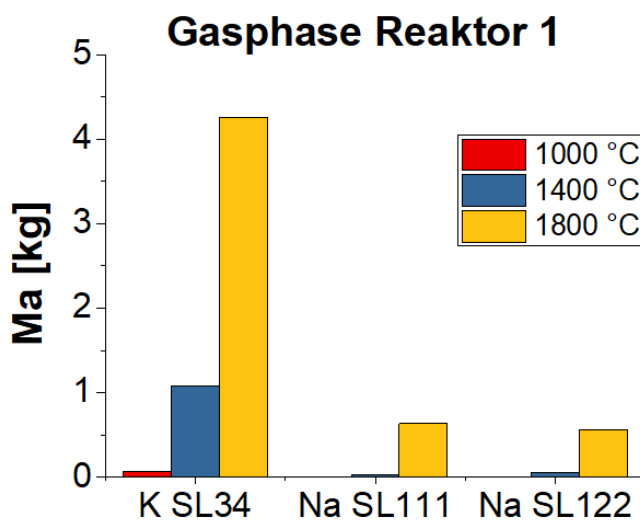


K und Na in Slurryproben

Anhang 42: K-Input im Feld „Additive“ während der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq[®]-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)

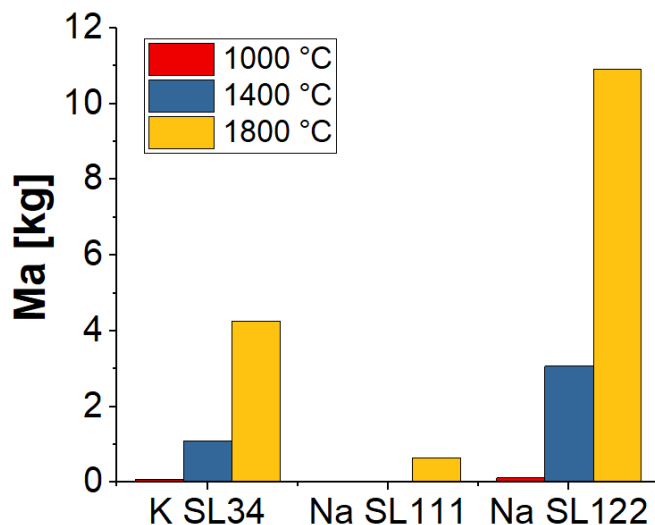


Anhang 43: K-Input im Feld „Flüchtige“ während der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)



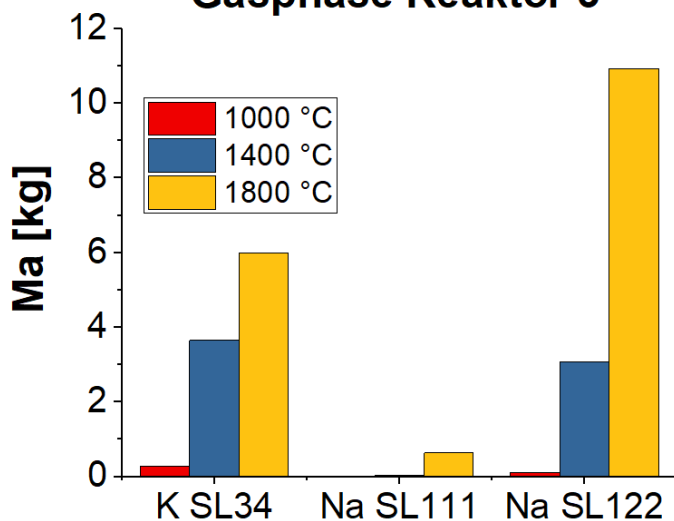
Anhang 44: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 1 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)

Gasphase Reaktor 2

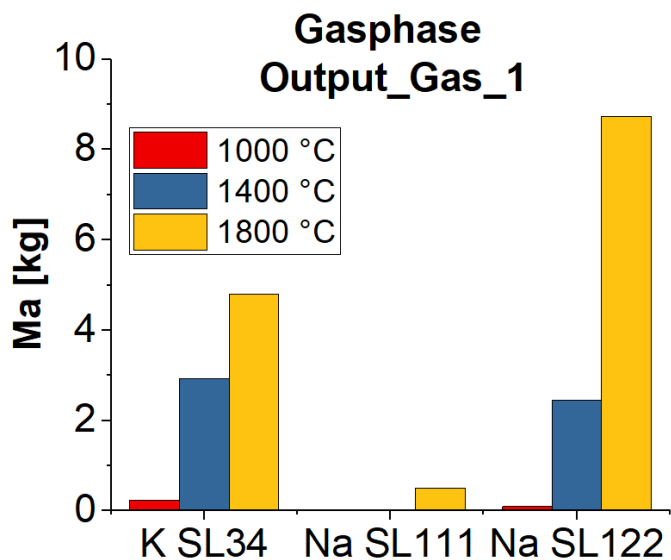


Anhang 45: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 2 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq[®]-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)

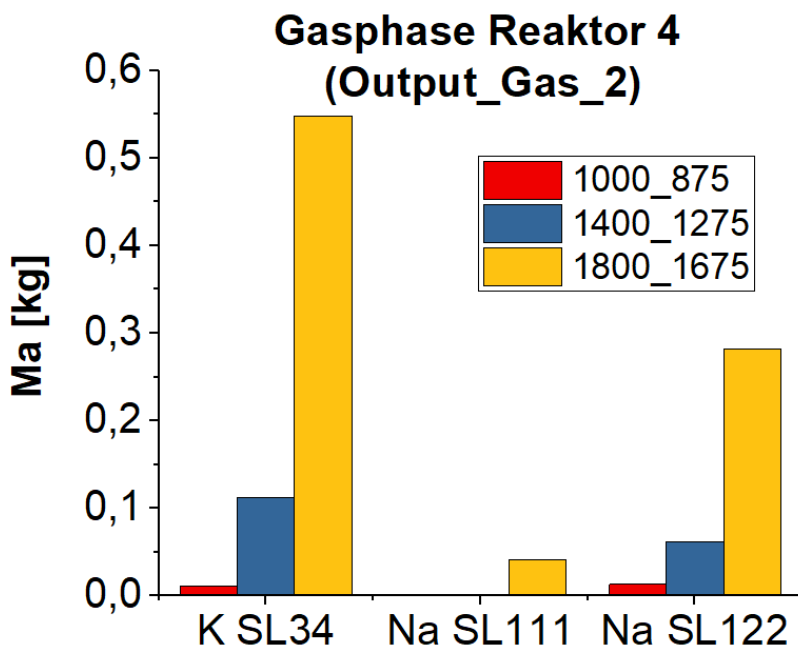
Gasphase Reaktor 3



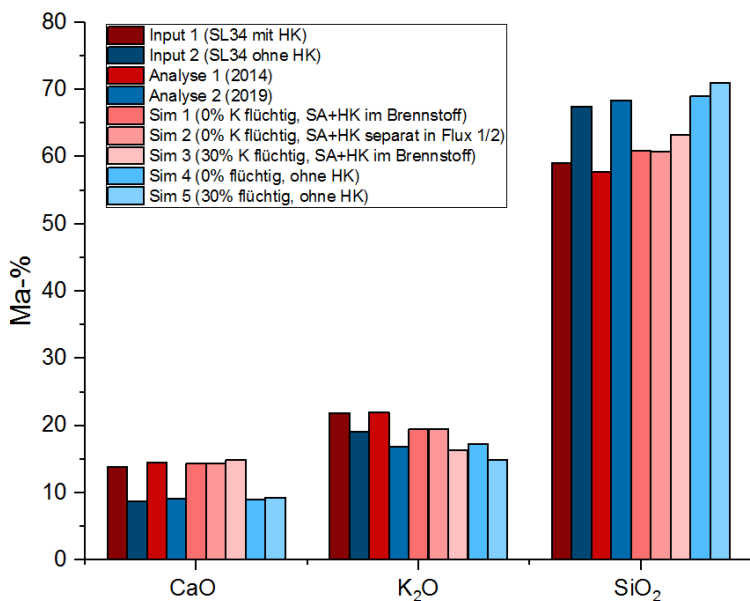
Anhang 46: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 3 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq[®]-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)



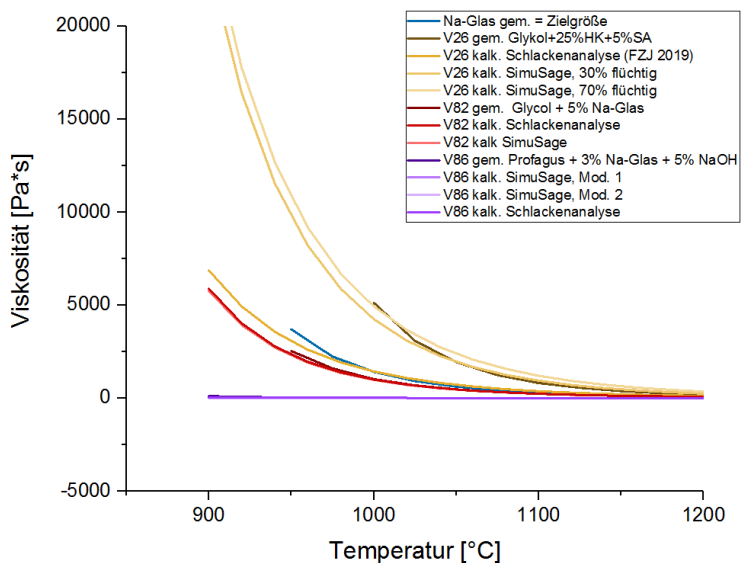
Anhang 47: K-Output in der Gasphase nach der Aufsplittung der Gasphase in der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)



Anhang 48: K-Output in der Gasphase nach der Reaktion im Reaktor 4 der Untersuchung der Alkalifraktionierung der bioliq®-Slurries im SimuSage-Modell 2 (s. Abb. 63)



Anhang 49: Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung von SL34 durch das Ausklammern bzw. Integrieren von Holzkoks (HK) und Strohasche (SA) in die Probe in Kap. 7.3.1.3.1



Anhang 50: Berechnete Viskositäten von gemessenen und berechneten bioliq®-Schlacken zu Kap. 7.3.1.3.2

Band / Volume 536

High-Resolution Photocurrent Mapping of Thin-Film Silicon Solar Cells Using Scanning Near-Field Optical Microscopy

Z. Cao (2021), xiii, 148 pp

ISBN: 978-3-95806-548-2

Band / Volume 537

Kompressionseigenschaften der Gasdiffusionslage einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

E. Hoppe (2021), viii, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-549-9

Band / Volume 538

Transparent Passivating Contact for Crystalline Silicon Solar Cells

M. Köhler (2021), 186 pp

ISBN: 978-3-95806-550-5

Band / Volume 539

Distribution of trace gases with adverse effects on fuel cells

D. Klemp, R. Wegener, R. Dubus, L. Karadurmus, N. Kille, Z. Tan (2021), 160 pp

ISBN: 978-3-95806-551-2

Band / Volume 540

Cyclotron Irradiation on Tungsten & Co-relation of Thermo-Mechanical Properties to Displacement and Transmutation Damage

R. Rayaprolu (2021), xiv, 211 pp

ISBN: 978-3-95806-552-9

Band / Volume 541

Smart Energy in Haushalten:

Technologien, Geschäftsmodelle, Akzeptanz und Wirtschaftlichkeit

H. Shamon, T. Rehm, B. Helgeson, F. Große-Kreul, M. Gleue, U. Paukstadt, G. Aniello, T. Schneiders, C. Frings, A. Reichmann, A. Löschel, T. Gollhardt, W. Kuckshinrichs, K. Gruber, P. Overath, C. Baedeker, F. Chasin, K. Witte, J. Becker

(2021), VI, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-554-3

Band / Volume 542

Deployment Status of Fuel Cells in Road Transport: 2021 Update

R. C. Samsun, L. Antoni, M. Rex, D. Stolten (2021), 37 pp

ISBN: 978-3-95806-556-7

Band / Volume 543

Processing and creep resistance of short SiC fiber containing Ti_3SiC_2 MAX phase composites

A. Dash (2021), vii, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-558-1

Band / Volume 544

Synthese und Charakterisierung von Geopolymeren für die Entsorgung der Spaltprodukte ^{137}Cs und ^{90}Sr

S. K. Weigelt (2021), VI, 186 pp

ISBN: 978-3-95806-559-8

Band / Volume 545

Potential depletion of ozone in the mid-latitude lowermost stratosphere in summer under geoengineering conditions

S. Robrecht (2021), 185 pp

ISBN: 978-3-95806-563-5

Band / Volume 546

Two-phase Flow in Porous Transport Layers of Polymer Electrolyte Membrane Electrolysers

D. Borah (2021), xi, 196 pp

ISBN: 978-3-95806-564-2

Band / Volume 547

Effects of root temperature on food quality of horticultural crops

F. He (2021), V, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-565-9

Band / Volume 548

Verhalten und Kontrolle von Schlacken des bioliq®-Vergasers

K. Mielke (2021), 162, XXXV pp

ISBN: 978-3-95806-566-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 548
ISBN 978-3-95806-566-6