



Messen und Bilanzieren an Holzvergasungs- anlagen



**Energetische
Biomassenutzung**



Energetische Biomassenutzung

Schriftenreihe des Förderprogramms
„Energetische Biomassenutzung“
BAND 14

Messen und Bilanzieren an Holzvergasungsanlagen

Herausgegeben von
Martin Zeymer, André Herrmann, Daniela Thrän

Autoren

Kapitel 1	Martin Zeymer
Kapitel 2	Martin Zeymer
Kapitel 3	Martin Zeymer
Kapitel 4.1	Martin Zeymer
Kapitel 4.2, 4.3	André Herrmann
Kapitel 5	André Herrmann, Roman Schneider, Martin Zeymer, Ralf Schmersahl, Patric Heidecke, Ling He, Florian Volz, Ingmar Schüßler
Kapitel 6, 7	Martin Zeymer, André Herrmann, Ralf Schmersahl

Mit Unterstützung von Veronika Schachinger, Franz Heigl, Reinhold Egeler

Gefördert durch



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Projekträger



Programmbegleitung



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Impressum

Herausgeber

Martin Zeymer, André Herrmann, Daniela Thrän

Kontakt

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434-554
Telefax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: diana.pfeiffer@dbfz.de
www.energetische-biomassenutzung.de

Geschäftsführung

Wissenschaftlicher Geschäftsführer: Prof. Dr. mont. Michael Nelles
Administrativer Geschäftsführer: Dipl.-Kfm. (FH) LL.M. Daniel Mayer

Redaktion

Programmbegleitung des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“
www.energetische-biomassenutzung.de

Bildnachweis

Umschlag vorn: DBFZ, DBFZ, DBFZ, DBFZ
Umschlag hinten: DBFZ, DBFZ, DBFZ, DBFZ
Wenn nicht anders am Bild bezeichnet, liegen die Rechte beim DBFZ bzw. bei den Autoren der Beiträge.

Layout & Herstellung

Steffen Kronberg
Angela Gröber

Druck

Druckerei Billig, Mittweida

Förderung

Im Jahr 2008 vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB, ehemals BMU) initiiert, wird das Förderprogramm seit 2014 vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) weitergeführt.

ISSN 2199-2762

ISBN 978-3-946629-15-3

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikationen in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter www.dnb.de abrufbar.

© Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Druckerzeugnisses darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf anderen digitalen Datenträgern.

Alle Rechte vorbehalten.

© DBFZ 2017

Autoren

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung (ZAE Bayern)

Florian Volz

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

André Herrmann, Martin Zeymer

Deutsches Pelletinstitut

Ralf Schmersahl (ehemals DBFZ)

Fraunhofer-Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung IFF

Patric Heidecke, Ling He

Hochschule Zittau/Görlitz

Roman Schneider, Ingmar Schüßler

Unter Mitwirkung von Veronika Schachinger, Franz Heigl, Reinhold Egeler
(Stadtwerke Rosenheim)

Inhaltsverzeichnis

Impressum	4
Abkürzungsverzeichnis	8
Symbolverzeichnis	10
1 Vorwort (<i>Martin Zeymer</i>)	13
2 Einleitung (<i>Martin Zeymer</i>)	16
2.1 Hintergrund	16
2.2 Begriffsdefinitionen	16
3 Holzvergasung – Technologie und Stand der Technik (<i>Martin Zeymer</i>)	18
4 Rahmenbedingungen der Messkampagnen	27
4.1 Aufbau der Anlage der Stadtwerke Rosenheim (<i>Martin Zeymer</i>)	27
4.2 Messstellen (<i>André Herrmann</i>)	30
4.3 Messkampagnen (<i>André Herrmann</i>)	30
3.4.1 Messkampagne 1	30
3.4.2 Messkampagne 2	30
3.4.3 Ablauf der Messungen und Betriebszustand	31
5 Permanentgasmessung im Produktgas	32
<i>(André Herrmann, Roman Schneider, Martin Zeymer, Ralf Schmersahl, Patric Heidecke, Ling He, Florian Volz, Ingmar Schüßler)</i>	
5.1 Messgeräte	32
5.1.1 Permanentgasmessgerät des DBFZ – Micro-GC	32
5.1.2 Permanentgasgerät des Fraunhofer IFF – FTIR Messschrank	36
5.1.3 Permanentgasmessgerät der HSZG – Eheim Messkoffer	41
5.1.4 Permanentgasmessgerät der SWRO – Födisch MGA 05	45
5.2 Auswertung der Messergebnisse	48
5.3 Zwischenfazit	53

6 Teermessung im ungereinigten Produktgas	54
<i>(Martin Zeymer, André Herrmann, Ralf Schmersahl)</i>	
6.1 Messverfahren	55
6.1.1 Teer-Protokoll nach DIN CEN/TS 15439:2006	56
6.1.2 Nass-chemische, gravimetrische Teermessverfahren (IFF-Methode)	61
6.1.3 SPA-Verfahren – Solid Phase Adsorption	65
6.2 Auswertung der Analyseergebnisse	70
6.2.1 Vergleich der Messergebnisse nach Probenahme und -aufbereitung	71
6.2.2 Vergleich der Messergebnisse bei unterschiedlicher Laboranalyse	77
6.2.3 Vergleich der SPA-Messergebnisse mit der Methankonzentration	78
6.3 Zwischenfazit	80
7 Zusammenfassung	83
<i>(Martin Zeymer, André Herrmann)</i>	
Abbildungsverzeichnis	84
Tabellensverzeichnis	85
Literaturverzeichnis	86
Anhang	89

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
Ansyco	Analytische Systeme und Componenten GmbH
BHKW	Blockheizkraftwerk
BTG	BTG Biomass Technology Group BV (NL)
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
DBFZ	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
DFM	Durchflussmessung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTI	Danish Technological Institute
EPA	United States Environmental Protection Agency
FID	Flammenionisationsdetektor
Eheim	Messtechnik Eheim GmbH
Elster	Elster Messtechnik GmbH
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule Zürich/Schweiz
IFF	Fraunhofer Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung
Födisch	Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer
FKZ	Förderkennzeichen
FWL	Feuerungswärmeleistung
GC	Gaschromatograph
HHS	Holz hackschnitzel
Honeywell	Honeywell Process solutions
Horst	HORST GmbH
HSZG	Hochschule Zittau/Görlitz
i.N.	im Normzustand (273,15 °C, 1.013,25 hPa)
IR	Infrarot
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen
KP	Kalibrierpunkte
KTH	Royal Institute of Technology/Schweden
KW	Kohlenwasserstoffe
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
L1	Labor 1

L2	Labor 2
L3	Labor 3
LFE	LFE – Laboratorium für industrielle Forschung GmbH & Co. Entwicklungs KG
M	Motor
max.	Maximal
MG-Pumpe	Messgaspumpe
min.	Minimal
MS	Massenspektrometer
MW	Mittelwert
NC	Normally closed (siehe Abb. 5.5)
NO	Normally open (siehe Abb. 5.5)
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
Pd	Differenzdruck
PE	Pellets
PSI	Paul-Scherrer- Institut/Schweiz
PTFE	Polytetrafluorethylen
rel.	relativ
RNL	Risø National Laboratory/Dänemark
Q1	Probenahmestelle 1
Q2	Probenahmestelle 2
Rosemount	Rosemount, Emerson Process Management GmbH & Co. OHG
SLS	SLS Micro Technology – Elster Messtechnik GmbH – Honeywell automation and control solutions
SPA	Solid Phase Adsorption
SPE	Solid Phase Extraction
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
SWRO	Stadtwerte Rosenheim
TBCH	tert-Butylcyclohexan
TUV	Technical University Vienna/Technische Universität Wien
TPS	Termiska Processer AB/Schweden
V	Ventil
V/V	Volumenverhältnis
VTT	Valtion teknillinen tutkimuskeskus (Technical Research Centre of Finland)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZAE	Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

Symbolverzeichnis

Chemische Symbole

Ar	Argon
C₁	Kohlenwasserstoff mit einem C-Atom
C₃	Kohlenwasserstoff mit drei C-Atomen
C₆	Kohlenwasserstoff mit sechs C-Atomen
CH₄	Methan
CH₂Cl₂	Dichlormethan
CO	Kohlenmonoxid
CO₂	Kohlendioxid
C₂	Gruppe von Kohlenwasserstoffen
C₂H₄	Ethen
C₂H₆	Ethan
C₃H₆	Propen
C₃H₈	Propan
C₃H₈O	Isopropanol
C₆H₆	Benzol
C₁₀H₈	Naphthalin
H₂	Wasserstoff
H₂O	Wasser
He	Helium
HCL	Chlorwasserstoff
HCN	Cyanwasserstoff
N₂	Stickstoff
N₂O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
Ne	Neon
NH₃	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO₂	Stickstoffdioxid
O₂	Sauerstoff
SO₂	Schwefeldioxid

Einheiten (nach ISO 80000-1)

a	Jahr
A, A_{ISTD}⁻¹	Flächenverhältnis zwischen Komponente <i>i</i> und internem Standard (ISTD)
cm	Zentimeter
bar	Bar (Luftdruck)
°C	Grad Celsius
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent

Gew.-% atro	Gewichtsprozent absolut trocken
g m⁻³	Gramm pro Kubikmeter
g kg⁻¹	Gramm pro Kilogramm
h	Stunde
hPa	Hektopascal
kg	Kilogramm
kg h⁻¹	Kilogramm pro Stunde
kW_{th}	Kilowatt thermisch
L	Liter
L a⁻¹	Liter pro Jahr
µL	Mikroliter
µm	Mikrometer
m	Meter
mbar	Millibar
mg	Milligramm
mg_i mg_{ISTD}⁻¹	Massenverhältnis zwischen Komponente <i>i</i> und internem Standard (ISTD)
mg kg⁻¹	Milligramm pro Kilogramm
mg m⁻³	Milligramm pro Kubikmeter
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mL min⁻¹	Milliliter pro Minute
m s⁻¹	Meter pro Sekunde
m³	Kubikmeter
MW	Megawatt
MW_{FWL}	Megawatt Feuerungswärmeleistung
ppm	Parts per million
s	Sekunde
V	Volumen
Vol.-%	Volumenprozent

Formelzeichen

a_i	Fläche der Komponente <i>i</i>
c_{H_2}	Korrigierte Wasserstoffkonzentration
c_{H_2} (WLD)	Gemessene Wasserstoffkonzentration ohne Korrektur
c_{CO_2}	Gemessene Kohlendioxidkonzentration
c_{CH_4}	Gemessene Methankonzentration
c_{CO}	Gemessene Kohlenmonoxidkonzentration
c_p	Spezifische isobare Wärmekapazität des Wärmeträgers
c_{Teer}	Konzentration Teer
c_{Staub}	Konzentration Staub
d_p	Partikeldurchmesser

E_W	Sättigungspartialdruck Wasser
f_i	Response-Faktor der Komponente i
$H_{i, Br}$	Massebezogener Heizwert des Brennstoffs
$H_{i, x}$	Volumenbezogener Heizwert brennbarer Gase im gereinigten Produktgas
K_{GW}	Kaltwirkungsgrad
m	Masse
$m_{H\ddot{u}lse}$	Masse H\ddot{u}lse
$m_{H\ddot{u}lse, Staub}$	Masse H\ddot{u}lse, Staub
$m_{H\ddot{u}lse, Teer, Staub}$	Masse H\ddot{u}lse, Teer, Staub
m_i	Masse der Komponente i
m_{Teer}	Masse Teer
m_{Staub}	Masse Staub
\dot{m}_{Br}	Brennstoffmassenstrom
$m_{Br, TS}$	Masse Trockensubstanz Brennstoff
m_{Wasser}	Masse Wasser im Brennstoff
P	Druck absolut
P_{Br}	Brennstoffleistung
P_{Gas}	Gasleistung
P_{Fw}	Feuerungsw\ddot{a}rmeleistung
T	Temperatur
u	Brennstofffeuchte
V	Volumen
v	Absauggeschwindigkeit der Probenahme
v_{Absaug}	Absaug
$\dot{V}_{N, x}$	Volumenstrom brennbarer Gase im gereinigten Produktgas
w	Wassergehalt
z	Str\ddot{o}mungsgeschwindigkeit im Rohr
η_{Kg}	Kaltgaswirkungsgrad

Vorwort

Die Vergleichbarkeit von Messergebnissen ist für eine weitere Datenverarbeitung und den darauf aufbauenden Auswertungen unumgänglich. Hier machen jedoch eine Vielzahl von Messverfahren und -methoden sowie fehlende Angaben zu den Messbedingungen und der Messgenauigkeit einen Vergleich unterschiedlicher Datensätze nahezu unmöglich. Dabei kann bereits durch die Angabe einiger wesentlicher Analyse- und Prozessparameter eine projektübergreifende Auswertung erfolgen und ein erheblicher Wissensgewinn generiert werden. Besonders dann, wenn kostenintensive Messkampagnen nur im begrenzten Umfang durchführbar sind, verbessern sich durch weitere Messdaten aus anderen Studien die Sicherheit und damit die Aussagekraft der Ergebnisse bei gleichzeitig geringem Mehraufwand.

Die folgenden Ausführungen zu verschiedenen Messgeräten und -methoden zur Bestimmung von Permanentgaskonzentrationen sowie von Teergehalten im Produktgas von Holzvergasungsanlagen erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Dennoch soll die exemplarische Darstellung allgemeine Hinweise für den Umgang mit Messdaten geben und die Nutzer von Messdaten für mögliche Probleme sensibilisieren, um Fehler bei der Auswertung zu minimieren. Damit ergänzt das Handbuch „Produktgasmessmethoden – Biomassevergasung“ neben den Methodensammlungen „Biogas“ und „Feinstaub“ die Arbeiten rund um die Methodenharmonisierung im Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“.

Großer Dank für die unermüdliche Unterstützung gilt allen Projektpartnern, den Stadtwerken Rosenheim, der Burkhardt GmbH, der Spanner Re² GmbH und dem Projektteam der Programmbegleitung des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“. Besonderer Dank sei zudem Veronika Schachinger, Franz Heigl und Reinhold Egeler für die engagierte Zusammenarbeit und Unterstützung ausgesprochen.

Die Autoren

Leipzig, im Februar 2017



2 Einleitung

Im Rahmen des Verbundprojekts „Bundesmessprogramms zur Weiterentwicklung der kleintechnischen Biomassevergasung“ (FKZ: O3KB017) untersuchten die Hochschule Zittau-Görlitz (HSZG), das Fraunhofer Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung (IFF), das Bayrische Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE) sowie das Deutsche Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ) deutschlandweit Holzvergasungsanlagen.

Die Erfassung von Stoff- und Energieströmen für eine Bilanzierung und eine darauf aufbauende technische, ökonomische und ökologische Bewertung dieser Technologie erforderte jedoch zuvor eine Harmonisierung der Rahmenbedingungen bzw. eine Validierung der einzelnen Messverfahren und -methoden, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Zur Beurteilung der über den Projektverlauf verteilten Messergebnisse der jeweiligen Projektpartner an verschiedenen Anlagen, fand zu Projektbeginn eine gemeinsame Messkampagne an der Holzvergasungsanlage der Stadtwerke Rosenheim (SWRO) statt. Dabei erfolgte die parallele Messung der Gaszusammensetzung mit den Standardmessgeräten und -methoden der einzelnen Institute.

2.1 Hintergrund

Für die Weiterentwicklung, aber auch für einen optimierten Betrieb von Holzvergasungsanlagen, ist eine messtechnische Erfassung wichtiger Parameter wie der Rohstoffbedarf, die Gaszusammensetzung und die elektrische sowie thermische Leistung zwingend erforderlich. Hierdurch ist ein ausreichender Kenntnisstand über den Zustand der Anlage erreichbar und eine Anlagenbilanzierung möglich, um ein Anlagenmonitoring und darauf aufbauend eine technische Schwachstellenanalyse durchführen zu können. Zugleich ist ein Monitoring erforderlich, um die Auswirkungen von Optimierungsmaßnahmen auf die Zuverlässigkeit sowie auf die technische Effizienz und somit auf die Wirtschaftlichkeit und auf das Emissionsverhalten der Anlage bestimmen und bewerten zu können.

Die im Vorfeld durchgeführte Harmonisierung der notwendigen Messgrößen und der Rahmenbedingungen der Erfassung (Temperatur, Druck, Wassergehalt, Messpunkt) innerhalb des Verbundprojekts gewährleistet nicht nur die Vergleichbarkeit der Messergebnisse der unterschiedlichen Messverfahren und -methoden, sondern kann auch Ausgangspunkt für weitere Messungen sein. Da insbesondere Messungen von Staub, Kohlenwasserstoffverbindungen, Wassergehalt und von Permanentgasen an Holzvergasungsanlagen aufgrund des Geräte- und des Personalaufwands sehr kostenintensiv und zugleich fehleranfällig sind, wäre eine generelle Vergleichbarkeit von Messdaten wünschenswert. So ließen sich Messdaten aus anderen Studien miteinander vergleichen, sofern einheitliche Standards angewandt wurden, was zum einen die Sicherheit und damit die Aussagekraft der Ergebnisse, bei gleichzeitig geringem Mehraufwand, deutlich erhöhen würde. Zum anderen könnten zunächst anlagenspezifische Aussagen auf Basis einer breiten Datengrundlage auf die kleintechnische Holzvergasung im Allgemeinen übertragen werden.

Für die Durchführung einer Messkampagne zum Vergleich der Messergebnisse verschiedener Messverfahren und -methoden sowie zur Harmonisierung von Rahmenbedingungen und notwendiger Messgrößen fand an der kleintechnischen Holzvergasungsanlage der Stadtwerke Rosenheim ein Messworkshop im Rahmen des Bundesmessprogramms statt. An dem aufgrund geringer absolvierter Betriebsstunden damals noch als Versuchsanlage einzustufenden Holzvergaser waren genügend Messstutzen vorhanden, um die Messgeräte für Produktgas und/oder Teere mit einer ausreichend hohen und stabilen Gasmenge zu versorgen. Zudem wurde mit den Stadtwerken Rosenheim ein Partner gefunden, der zum einen eine solche Anlage zur Verfügung stellen und stabil betreiben konnte und zum anderen über Messtechnik verfügt, die unterstützend in den Messtechnikvergleich der vier Institute integriert werden konnte.

2.2 Begriffsdefinitionen

Eine umfassende Definition allgemeiner Begriffe zum Thema Bioenergie ist im Methodenhandbuch „Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseneffekte“ zu finden.¹ Holzvergasungsspezifische Begriffe orientieren sich an der VDI 3461 „Thermochemische Vergasung von Biomasse in Kraft-Wärme-Kopplung – Vergasung von naturbelassenem Holz“ und sind in Tabelle 2.1 erläutert.

1 Vgl. THÄN et al. (2013, S. 17-27).

Tabelle 2.1 Begriffs- und Kennzahldefinition (THRÄN & PFEIFFER, 2013)

Formelzeichen	Größe und Beschreibung	Einheit
-	Als Permanentgase sind im Folgenden Wasserstoff (H ₂), Stickstoff (N ₂), Methan (CH ₄), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO ₂) inkl. Wasserdampf zu verstehen	-
-	Teer ist ein Gemisch organischer Verbindungen mit hohen Anteilen mono- und polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen mit Siedetemperaturen zwischen 80 °C und 450 °C	-
-	Die thermochemische Vergasung ist ein chemisch-physikalischer Vorgang, bei dem ein Festbrennstoff durch Erhitzung unter einer sauerstoffarmen Atmosphäre, in ein gasförmiges Endprodukt überführt wird.	-
KgW	Der Kaltgaswirkungsgrad ist das Verhältnis aus Gasleistung (P_{Gas}) und Brennstoffleistung (P_{Br}). $\eta_{Kg} = \frac{P_{Gas}}{P_{Br}}$	-
P _{Br}	Die Brennstoffleistung (P_{Br}) berechnet sich aus dem Holzvergasungsreaktor zugeführten Brennstoffmassenstrom (\dot{m}_{Br}) multipliziert mit dem zugehörigen massebezogenen Heizwert ($H_{i,Br}$) und gleicht damit auch der Feuerungswärmeleistung des Holzvergasers. $P_{Br} = \dot{m}_{Br} \cdot H_{i,Br}$	kW
P _{Gas}	Die Produktgasleistung berechnet sich aus der Summe der entstehenden Volumenströme brennbarer Gase im gereinigten Produktgas multipliziert mit den zugehörigen volumenbezogenen Heizwerten. $P_{Gas} = \sum (\dot{V}_{N,x} \cdot H_{i,x})$	kW
u	Die Brennstofffeuchte ist definiert als das prozentuale Verhältnis der Masse, des einer Brennstoffprobe bis zur völligen Trocknung entzogenen Wassers zu der Restmasse der betreffenden absolut trockenen Brennstoffprobe. $u = \frac{m_{Wasser}}{m_{Br,TS}} \cdot 100 \%$	%
w	Der Wassergehalt gibt die prozentuale Menge an Wasser an, die in einem Brennstoff enthalten ist. $w = \frac{m_{Wasser}}{m_{Wasser} + m_{Br,TS}} \cdot 100 \%$	%

3 Holzvergasung - Technologie und Stand der Technik

Die Biomasse- oder Holzvergasung ist in zahlreichen Standardwerken, wie z. B. KALTSCHMITT et al. (2009), TIMMERER et al. (2005) oder DBFZ (2013), bereits eingehend betrachtet. Dennoch schießt sich zum besseren Verständnis eine kurze Beschreibung der Technologie und des Stands der Technik aus ZEYMER (2014, S. 190–198) an.

Die thermochemische Vergasung gilt als ein vielversprechendes Verfahren innerhalb der Energiebereitstellung aus biogenen Festbrennstoffen. Die Verschaltung kleintechnischer Holzvergaser mit effizienten Gasmotoren ermöglicht durch eine gekoppelte Strom- und Wärmeerzeugung (Kraft-Wärme-Kopplung, KWK) eine hohe Ausnutzung der wertvollen Brennstoffe. Insbesondere gegenüber der im kleinen Leistungsbereich etablierten Verbrennung zur monovalenten Wärmeerzeugung besitzt die thermochemische Holzvergasung durch die gleichzeitige Bereitstellung von Wärme und elektrischer Energie deutliche ökologische Vorteile. Im Sinne einer optimalen energetischen Biomassenutzung sind KWK-Pfade sowohl den reinen Strom- als auch den reinen Wärmenutzungspfaden grundsätzlich vorzuziehen. Allgemein unterscheidet sich dabei die Holz- von der Biomassevergasung lediglich durch die Beschränkung auf holzartige Rohstoffe als mögliche Brennstoffe. Andere biogene Festbrennstoffe, wie halmgutartige Biomassen oder Klärschlämme, sind bei der Holzvergasung damit nicht einsetzbar.

Abgesehen davon, ist eine Vielzahl von Anlagenkonzepten am Markt verbreitet. Dabei unterscheiden sich die Anlagen grundsätzlich nicht in den in Abbildung 3.1 dargestellten Prozessschritten, aber in der konkreten technischen Umsetzung. Nach der Anlieferung der Biomasse bzw. des Holzes erfolgt zunächst im Allgemeinen die

- Biomassekonditionierung, gefolgt von der
- Brennstofflogistik und der eigentlichen
- Biomassevergasungsanlage.

So ergeben sich die Unterschiede bei der Biomassekonditionierung zum einen aus der Art² und den Eigenschaften³ des angelieferten Holzes sowie zum anderen aus den Anforderungen des Vergasungsprozesses. Dabei schlägt sich die Qualität bzw. der Aufbereitungsgrad meist direkt im Preis der angelieferten Biomassen nieder, wobei sich der Konditionierungsaufwand entgegengesetzt dazu verhält.

Auch die Brennstofflogistik, die die Lagerung und die Zuführung des aufbereiteten Brennstoffs umfasst, ist von der Brennstoffart, der Anlagenleistung, den jährlichen Betriebsstunden und den damit verbundenen Masseströmen determiniert.

2 Zum Beispiel Stammholz, Holzhackschnitzel (HHS), Pellets oder Sägenebenprodukte.

3 Zum Beispiel Wassergehalt, Partikelgröße, Klassierung oder Verschmutzung.

Unter der Biomasse- bzw. Holzvergasungsanlage ist im Folgenden nur die Biomassevergasung, die Produktgaskühlung, -reinigung und -nutzung subsumiert. Hier erfolgt die Herauslösung der Biomassekonditionierung und der Brennstofflogistik aus dem Anlagenbegriff nur deshalb, da ein unterschiedlicher Brennstoffeinsatz und eine dementsprechend verschiedene Biomassekonditionierung bei einem Vergleich der Anlagenparameter zu Verzerrungen führen würden (siehe Abbildung 3.1 Gaserzeugung und -nutzung).

Im Handbuch der Rechtsförmlichkeit ist der „Stand der Technik [...] der Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen, der nach herrschender Auffassung führender Fachleute das Erreichen des gesetzlich vorgegebenen Ziels gesichert erscheinen lässt. Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen müssen sich in der Praxis bewährt haben oder sollten, wenn dies noch nicht der Fall ist, möglichst im Betrieb mit Erfolg erprobt worden sein“ (BUM 2008, S. 85).

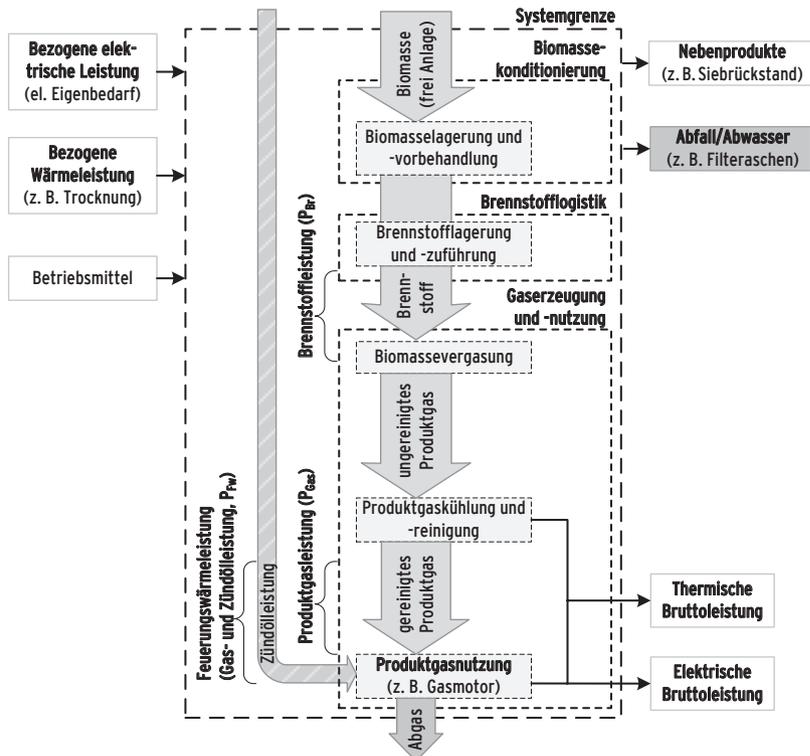


Abbildung 3.1 Prozessschritte und Bilanzierungsgrößen einer Biomassevergasungsanlage. Darstellung nach ZEYMER (2014, S. 191).

Dabei sind die gesetzlich vorgegebenen Ziele für die Errichtung und den Betrieb von Anlagen gemäß § 5 Abs. 1 BImSchG:

- Unterbindung und Vorsorge schädlicher Umwelteinwirkungen und sonstiger Gefahren, die zu erheblichen Nachteilen und Belästigungen der Allgemeinheit führen;
- Vermeidung von Abfällen;
- sparsame und effiziente Verwendung von Energie.

Im Folgenden findet dahingehend eine Betrachtung der Hauptkomponenten aus Abbildung 3.1 statt. Darunter fallen Trockner, Zuführungssysteme, Vergasungsreaktoren und Gasreinigungskonzepte der Gasnutzung unter Berücksichtigung der eingesetzten Brennstoffe. Da der Vergasertyp sowohl die Brennstoffeigenschaften (und damit die Biomassekonditionierung) als auch die Produktgasqualität (und damit folglich auch die Gasreinigung) maßgeblich bestimmt, erfolgt zunächst die Einordnung und Beschreibung möglicher Verfahren.

Wie in Abbildung 3.2 zu erkennen, arbeiten nahezu alle am Markt verfügbaren Holzvergasungsanlagen im kleintechnischen Leistungsbereich nach dem Prinzip der Gleichstromvergasung. Nach BASU (2010, S. 169) sollen dabei Reaktoren mit einer Feuerungswärmeleistung (FWL) von über 1 MW_{FWL} realisierbar sein, was in der Praxis jedoch eher durch die Parallelschaltung mehrerer kleiner Reaktoren erfolgt. Generell weisen Wirbelschichtvergaser eine Feuerungswärmeleistung von über 1 MW auf. Dabei sind seit einigen Jahren Bestrebungen zu erkennen, diese Technologie auch für kleinere Leistungen zu etablieren, um eventuell dezentrale Synthesen von z. B. SNG zu ermöglichen. Daneben ist die Gegenstromvergasung im Leistungsbereich von 1 bis 10 MW_{FWL} anzusiedeln, in der Praxis kommt ihr jedoch nahezu keine Bedeutung zu. Letztlich spielen Flugstromvergaser bislang nur bei der großtechnischen Kohlevergasung eine Rolle, wobei auch hier Ansätze bestehen, die Flugstromvergasung von Biomasse im Leistungsbereich bis 10 MW_{FWL} zu erproben. Durch die angestrebte Nutzung von verschiedenen biogenen Reststoffen und alternativen Brennstoffen gibt es außerdem Bestrebungen, eine gestufte Vergasung (räumliche Trennung von Pyrolyse- und Vergasungsreaktion) zu nutzen.

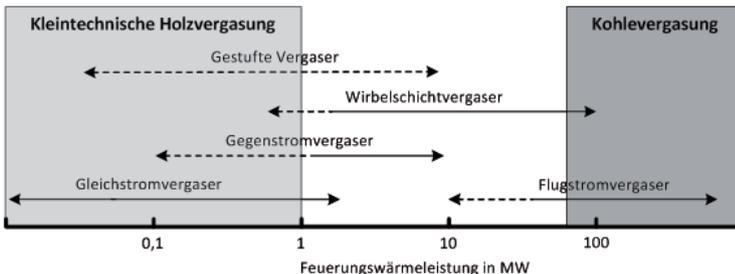


Abbildung 3.2 Mögliche Feuerungswärmeleistung unterschiedlicher Vergasertypen. Darstellung nach ZEYMER (2014, S. 193).

Grundsätzlich bewegen sich beim Gleichstrom-Festbettvergaser der Brennstoff, meist Holzhackschnitzel (HHS), und das Vergasungsmittel, bei kommerziellen Holzvergasungsanlagen ausnahmslos Luft, in die gleiche Richtung. Bei der absteigenden Gleichstromvergasung, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, erfolgt die Brennstoffzugabe am Vergaserkopf und der Abzug des Produktgases am Vergaserboden (bei der aufsteigenden Gleichstromvergasung genau umgekehrt). Dabei kann sich bei der aufsteigenden Gleichstromvergasung durch den Abzug des Produktgases am Vergaserkopf ein Schwebbett aus Koks und Holzpartikeln ausbilden, wodurch eine homogene Edukt- und Wärmeverteilung in der Reduktionszone entsteht.

Nach der Trocknung und Aufheizung des Brennstoffs im oberen Teil des Reaktors folgt die Zersetzung der Holzhackschnitzel in der Pyrolysezone, die an die sehr heiße Oxidationszone grenzt. Die hier unterstochiometrisch zugeführte Luft führt zur Teiloxidation und zu einem starken Temperaturanstieg sowie zur Aufspaltung der in der Pyrolysezone entstandenen langkettigen organischen Verbindungen in kurzkettige. Der durch die unvollständige Verbrennung in der Oxidationszone entstehende Koks und die im Brennstoff enthaltene Asche bewegen sich nach unten in die Reduktionszone, in der gasförmige Bestandteile wie z. B. CO_2 mit Koks zu CO reagieren. Das Ergebnis dieser Prozessgestaltung ist somit ein teerarmes Produktgas, das mit einer vergleichsweise hohen Staubfracht und einer hohen Temperatur den Reaktor verlässt.

Im Gegensatz zur Gleichstromvergasung bewegen sich beim Gegenstrom-Festbettvergaser der Brennstoff und das Vergasungsmittel in die entgegengesetzte Richtung. Bei der absteigenden Gegenstromvergasung, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, erfolgt sowohl die Brennstoffzugabe als auch der Abzug des Produktgases am Vergaserkopf. Durch die Zugabe des Vergasungsmittels am Boden, bildet sich hier die heiße Oxidationszone aus. Das erhitzte,

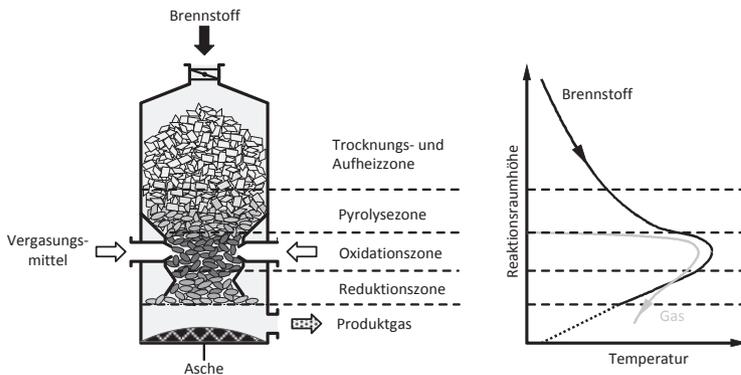


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung und prinzipieller Temperaturverlauf eines absteigenden Gleichstromvergasers für biogene Festbrennstoffe. Darstellung nach TEPPER (2005, S. 25).

aufsteigende Verbrennungsgas überträgt einen Teil der Wärmeenergie in die darüber befindlichen Zonen und kühlt dadurch ab. Dabei reagiert unter anderem das entstandene CO_2 in der Reduktionszone teilweise zu CO und gegebenenfalls vorhandener Wasserdampf zum Teil zu H_2 und CO. Weiterhin ist die Bildung von Methan aus dem entstandenen H_2 mit vorhandenen festen Kohlenstoff möglich. In der Pyrolysezone findet die Zersetzung des Brennstoffs in teilweise langkettige organische Verbindungen statt. Zum Schluss durchströmt das Produktgas die Trocknungs- und Aufheizzone, wodurch die Temperatur unter $200\text{ }^\circ\text{C}$ sinkt und eine Wassersättigung erfolgt.

Durch die sehr gute interne Wärmenutzung und die niedrige Austrittstemperatur sind ein im Vergleich zur Gleichstrom- und Wirbelschichtvergasung hoher Kaltgaswirkungsgrad, zugleich geringe Alkalimetallgehalte und ein niedriger Partikelgehalt im Produktgas erreichbar.

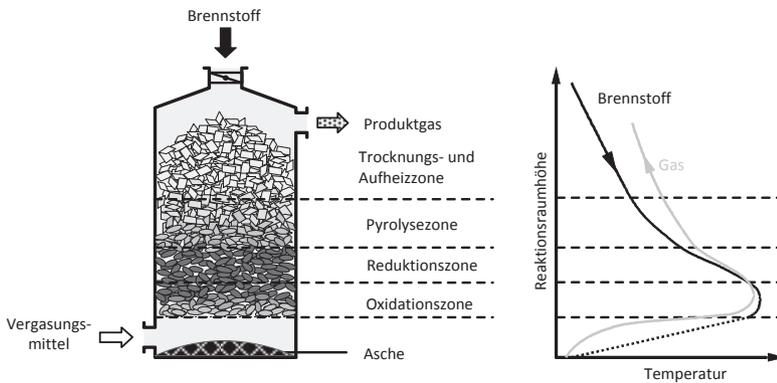


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung und prinzipieller Temperaturverlauf eines absteigenden Gegenstromvergasers für biogene Festbrennstoffe. Darstellung nach TEPPER (2005, S. 24).

bar.⁴ Der Nachteil dieser Prozessführung ist, dass langkettige organische Verbindungen (Teer), die bei der pyrolytischen Zersetzung entstehen, nicht wie bei der Gleichstromvergasung in der heißen Oxidations- und Reduktionszone größtenteils zerstört, sondern mitgerissen werden (Tabelle 3.2). Besonders die durch den hohen Teer- und Wassergehalt verursachten Probleme bei der Gasreinigung und der Abfallentsorgung sind die Gründe, weshalb die Gegenstrom-Festbettvergasung im kleintechnischen Bereich trotz der genannten Vorteile keine Anwendung findet.

Im Gegensatz zur Gleich- oder Gegenstrom- hat die gestufte Vergasung den Vorteil einer besseren Regelbarkeit, da hier die Prozesse Pyrolyse und Vergasung (Oxidation/Reduktion) räumlich voneinander getrennt sind.

Somit ist eine einzelne Prozesssteuerung und -optimierung möglich. Jedoch ist der apparative Aufwand gestufter Vergasungsanlagen höher als bei Festbettvergasern (Gleich-/Gegenstrom).

4 Vgl. HOFBAUER et al. (2009, S. 605).

Bei der gestuften Vergasung wird der Brennstoff im ersten Schritt pyrolysiert und anschließend erst der entstandene Pyrolysekoks zusammen mit dem Pyrolysegas und -öl oxidiert bzw. zum Produktgas reduziert. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die in der Pyrolyse gebildeten Teere die heiße Oxidationszone (Koksvergaser) geleitet werden und somit ein sehr schadstoffarmes Produktgas entsteht. Ein weiterer Vorteil dieses gestuften Verfahrens ist die Einsatzmöglichkeit von Brennstoffen mit minderer Qualität und unterschiedlicher Stückigkeit durch die getrennte Regelungsmöglichkeit bei der Pyrolyse und Vergasung. Die Technologie der gestuften Vergasung wird anlaog der Gleich- / Gegenstromvergasung am Beispiel der Vergasungsanlage der Stadtwerke Rosenheim in Kapitel 4.1 erläutert.

Tabelle 3.2 Partikel- und Teergehalte im ungereinigten Produktgas nach Hofbauer et al. (2009, S. 624).

	Festbett		Wirbelbett			Flugstrom
	Gegenstrom	Gleichstrom	Stationäre Wirbelschicht	Zirkulierende Wirbelschicht	Zweibett-Wirbelschicht	
Partikelgehalt [g m ⁻³ (i. N.)]						
Bereich	0,1 – 3,0	0,1 – 8,0	1 – 100	8 – 100	5 – 50	< 0,05
Mittelwert	1	1	4	20	20	< 0,05
C-Gehalt	gering	sehr hoch	gering	hoch	hoch	sehr gering
Teergehalt [g m ⁻³ (i. N.)]						
Bereich	10 – 150	0,1 – 6,0	1 – 23	1 – 30	0,5 – 2,0	< 0,1
Mittelwert	50	0,5	12	8	1	< 0,1

Kommen Pellets bei der Vergasung zum Einsatz, entfällt, je nach Qualität, der Prozessschritt der Biomassekonditionierung. Hier ist lediglich eine Abtrennung des Pelletabriebes vorzusehen, um den Vergasungsprozess zu stabilisieren und das Entstehen von Reststoffen zu minimieren. Hingegen ist der Aufwand, zu einem einsatzfähigen Brennstoff zu gelangen, bei Stammholz oder erntefrischen Holzhackschnitzeln weitaus umfangreicher. In Tabelle 3.3 sind dazu allgemeine Brennstoffanforderungen bei der Festbettvergasung aufgeführt, unterteilt nach Gegen- und Gleichstromvergaser. Die großen Spannweiten ergeben sich dabei aus der Vielfalt an Holzvergasungsanlagen, die zwar auf demselben Grundprinzip basieren, aber sich in der Praxis erheblich unterscheiden. Dabei spielen eine Vielzahl an Parametern, wie z. B. Reaktorgeometrie, Prozessführung, Strömungsgeschwindigkeit und Luftzuführung eine Rolle, die je nach Konzept und Leistungsklasse variieren. Allgemein ist festzustellen, dass Gleichstromvergaser nicht nur eine deutlich höhere Brennstoffanforderung, in Bezug auf Wassergehalt und Feinanteil, als Gegenstromvergaser haben, sondern auch eine deutlich engere Bandbreite voraussetzen. Um eine hohe Prozessstabilität zu gewährleisten, ist daher zum einen eine möglichst hohe Brennstoffqualität (z. B. geringer Rindenanteil) einzusetzen und zum anderen auf eine sorgfältige Biomassekonditionierung zu achten.

Tabelle 3.3 Brennstoffanforderungen bei der Festbettvergasung nach VOGEL (2007, S. 36).

Parameter	Einheit	Gegenstromvergaser	Gleichstromvergaser
Wassergehalt	Gew.-%	< 40	10 – 25
Partikelgröße	cm	0,5 – 20,0	2 – 20
Feinanteil (≤ 5 mm)	Gew.-%	< 30	< 15
Aschegehalt	Gew.-%, atro	< 6	< 6

Je nach Art der Biomasse kommen meist Hacker oder Schredder zum Einsatz. Bei den Hackern (Trommel-, Scheiben- oder Schneckenhacker) ist in der Regel eine geordnete Längszuführung von Baum- oder Astteilen notwendig, wogegen Schredder eine Verarbeitung von Holzresten ermöglichen.

Problematisch bei Schreddern ist das Brechen und Zertrümmern des Materials durch eine Prallzerkleinerung. Dadurch ist die Toleranz gegenüber Fremdkörper, wie z. B. Steinen, höher als die von Hackern, die mit schneidenden Werkzeugen ausgestattet sind. Gleichzeitig entsteht aber bei dieser Zerkleinerungsart stark zersplittertes Holz mit einer besonders rauen Oberfläche und damit relativ ungünstigen schüttgutmechanischen Eigenschaften, die die Zuführung zum Vergasungsreaktor und die Bewegung durch den Reaktor durch Brückenbildung negativ beeinflussen und dadurch die Prozessstabilität verringert. Meist ist vor der Zuführung zudem eine Abtrennung von überschüssigem Feinanteil mittels Rüttel- oder Schwingsieb vorgesehen, um die Durchströmung im Reaktor zu gewährleisten und den Austrag von Koks und somit den Reststoffanfall zu minimieren.

Die Wahl eines geeigneten Trocknersystems ist von vielen Faktoren abhängig, wie z. B. von dem Trocknungsvolumen, dem Platzangebot, der Wärmeverfügbarkeit, dem Anfangs- und Endwassergehalt. Damit entstehen anlagen- und standortspezifische Anforderungen an die Bauart, die Luftführung und die Betriebsweise des Trockners. Die Auswahl geeigneter Trocknungssysteme ist zudem erschwert, da derzeit nur wenige Trockner hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und des Energieverbrauchs geprüft und dokumentiert sind.

Neben der Brennstoffkonditionierung und der Vergasung selbst spielt die anschließende Gasreinigung auch eine wesentliche Rolle. Wie der Tabelle 3.4 zu entnehmen ist, liegt der Fokus bei der Gasreinigung auf der Entfernung von Partikeln (Staub, Alkalien) aus heißem Produktgas und weniger bei der Teerabscheidung. Dabei können jedoch auch erhebliche Unterscheide auftreten, zum einen durch verfahrensspezifische Mängel und zum anderen meist durch einen zu hohen Wassergehalt. Generell sind viele Abscheidetechniken sowohl in Verbrennungs- als auch in Chemieanlagen kommerziell im Einsatz, wobei eine Anpassung an das vergaserspezifische Produktgas und die nachfolgende Gasnutzung er-

folgen muss. Bei einer Heißgasreinigung mittels Zyklon und Heißgasfilter ist meist eine vorherige Produktgaskühlung notwendig. Hiermit ist jedoch die Entfernung von Teer bei hoher Temperatur nur sehr begrenzt möglich und die Abscheideleistung von Zyklonen bei einem Partikeldurchmesser < 5 µm nicht ausreichend. Hingegen weisen Gewebefilter eine hohe Abscheideleistung auf und sind zudem kommerziell erprobt, weshalb der Einsatz bei der Holzvergasung weit verbreitet ist. Daneben kommen Wäscher und Nassabscheider, aufgrund des hohen technischen Aufwands sowie teurer Entsorgung der teerbelasteten Waschlösungen, und Elektroabscheider, wegen der Eignung als Zündquelle in einem brennbaren Produktgas, bei der Gasreinigung nur selten in Betracht.

Tabelle 3.4 Abscheidetechniken zur Produktgasreinigung nach HOFBAUER et al. (2009, S. 629).

Abscheidetyp	Schadkomponente	Vorteile	Nachteile	Einsatz in der Holzvergasung
Zyklon	Staub, (Teer): $d_p > 5 \mu\text{m}$	Niedriger Druckverlust, hohe Temperatur, geringe Kosten	geringe Abscheideleistung bei $d_p < 5 \mu\text{m}$	teilweise
Heißgasfilter	Staub, (Teer), Alkalien: $d_p < 0,5 \mu\text{m}$	Temperatur $\leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$, hoher Abscheidegrad	hoher Druckverlust, teuer, Problem mit Teer (Verkleben), Alkalien (Korrosion)	teilweise
Gewebefilter	Staub, Teer, Alkalien: $d_p < 0,5 \mu\text{m}$	hohe Abscheideleistung, kommerziell erprobt	hoher Druckverlust, Abkühlung auf $< 250 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich	weit verbreitet
Wäscher, Nassabscheider	Staub, Alkalien, Teer, Stickstoff- und Schwefelverbindungen	Kommerziell erprobt, universell einsetzbar	Abwasseranfall bei Wassereinsatz, Abkühlung erforderlich, hoher Druckverlust, wartungsintensiv	sehr vereinzelt (Abfallproblematik)
Elektroabscheider	Teer, Staub, Alkalien	Hohe Abscheideleistung, geringer Druckverlust	Abscheideminimum bei $d_p = 5 \mu\text{m}$, teuer in Anschaffung, Abwasseranfall (bei Nasselektroabscheider)	sehr vereinzelt
Katalysator	Teer, Stickstoffverbindungen	Kein Abwasser, keine Kühlung	Deaktivierung durch Katalysatorgifte, noch im FuE-Stadium, hohe Kosten	nein
Thermische Teer-reduktion	Teer	Kein Abwasser	Wirkungsgradmindernd (Teilverbrennung), unvollständige Teerzerstörung	nein

d_p ...Partikeldurchmesser

Nachdem der Stand der Technik der einzelnen Prozessschritte aufgezeigt wurde, sind in Tabelle 3.5 eine Auswahl derzeit verfügbarer Holzvergasungsanlagen aufgelistet.

Tabelle 3.5 Zusammenstellung verfügbarer Holzvergasungsanlagen (eigene Daten ergänzt durch [PeX 2014, S. 16], kein Anspruch auf Vollständigkeit).

Anlagenhersteller	Vergasungsreaktor	Gasreinigung	Gasnutzung	P _{el} in kW	P _{th} in kW	Anlagenanzahl	Markteintritt	Brennstoff
Burkhardt GmbH	Aufsteigender Gleichstromvergaser (Schwebebett)	Gewebe-filter	Zündstrahlmotor	180	250	> 100	2010	PE
Spanner Re?	Absteigender Gleichstromvergaser	Gewebe-filter	Gasmotor	30 45	80 120	> 200	2009	HHS
Holzenergie Wegscheid	Absteigender Gleichstromvergaser	Heißgasfilter (Filterkerzen)	Gasmotor	125	230	15	2009	HHS
REP	Absteigender Gleichstromvergaser	Zyklon, HHS-Feinfilter, RME-Wäscher	Gasmotor	22	50	8	2012	HHS
Urbas	Absteigender Gleichstromvergaser	Heißgasfilter	Gasmotor	150	310	9	2006	HHS
Stadtwerke Rosenheim	Gestufte Vergasung	Gewebe-filter	Gasmotor	20 200	95 300	1 1	2014	HHS

PE ...Pellets, HHS ...Holzhackschnitzel

Gleichstromvergasung und der Gewebefilter sind bei der kleintechnischen Holzvergasung weit verbreitet. Zudem beschränkt sich die Gasnutzung bei kommerziellen Anlagen auf Gas- und Zündstrahlmotoren, die meist von den Herstellern modifiziert und auf die Produktgasqualität ihres Vergasungsprozesses angepasst sind. Dabei fallen die möglichen Betriebsstunden bzw. die Lebensdauer der Motoren sehr unterschiedlich aus, was vor allem für die Wirtschaftlichkeit zu berücksichtigen ist.

Neben Hubkolbenmotoren, die derzeit die Standardgasnutzung darstellen, gibt es einzelne Demonstrationsvorhaben, die den Einsatz in Mikrogasturbinen, Stirlingmotoren und Brennstoffzellen untersuchen. Eine Synthese zu Bio-SNG oder zu flüssigen Energieträgern ist im kleintechnischen Leistungsbereich noch nicht erprobt (Volz et al. 2013, S. 30).

4 Rahmenbedingungen der Messkampagnen

4.1 Aufbau der Anlage der Stadtwerke Rosenheim

Die Abbildung 4.1 zeigt das Anlagenkonzept des Herstellers Stadtwerke Rosenheim mit einer gestuften Vergasung in einem mittleren Entwicklungsstadium. Die Vergasungsversuchsanlage der Stadtwerke Rosenheim (Leistung ca. 150–200 kW_{th}) basiert auf einem räumlich getrennten Brennstoffkonversionsprozess (Pyrolyse und Vergasung). Zunächst wird über eine Kette von Brennstofffördereinrichtungen, u. a. einer Doppelklappe mit Waage, die Biomasse mit einer Kantenlänge unterhalb von 40 mm zu einer senkrecht fördernden Pyrolyseschnecke (Länge ca. 3 m) transportiert, welche von außen (Doppelrohr) durch Brenngas (im Gegenstrom geführt) beheizt wird. Diese erste Verfahrensstufe führt dazu, dass die Biomasse schon im ersten Verfahrensschritt praktisch vollständig in Pyrolysekoks, höhermolekulare Dämpfe (Teer) und flüchtige Pyrolysegase (H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄) umgesetzt wird. Die Pyrolysegase und Dämpfe steigen auf und gelangen gemeinsam mit dem Pyrolysekoks in die sich anschließende Oxidationszone (aufsteigende Gleichstromvergasung im Schwebebett). Dort werden durch unterstöchiometrische Zugabe von Luft (Bildung eines Schwebebettes aus Koks) die flüchtigen und gasförmigen Bestandteile aus der Pyrolyse bei Temperaturen um 1.000 °C teilweise oxidiert. Durch die hohe Temperatur werden die vorhandenen höhermolekularen Verbindungen gespalten (Cracking). Eine nachträgliche Ausgasung der Biomasse ist durch die nahezu vollständige Pyrolyse vor Eintritt in die Oxidationszone weitgehend ausgeschlossen. Durch den erhöhten apparativen Aufwand ist es möglich, auch HHS geringerer Qualität in ein teearmes Produktgas zu überführen. Zum Zeitpunkt des Anlagenmonitorings war noch keine Produktgasnutzung vorhanden, aber seit Mitte 2014 ist eine Holzvergasungsanlage ähnlich dem in Abbildung 4.1 dargestellten Konzept mit einem Ascheaustrag aus dem Reaktor am Standort Rosenheim in Betrieb.

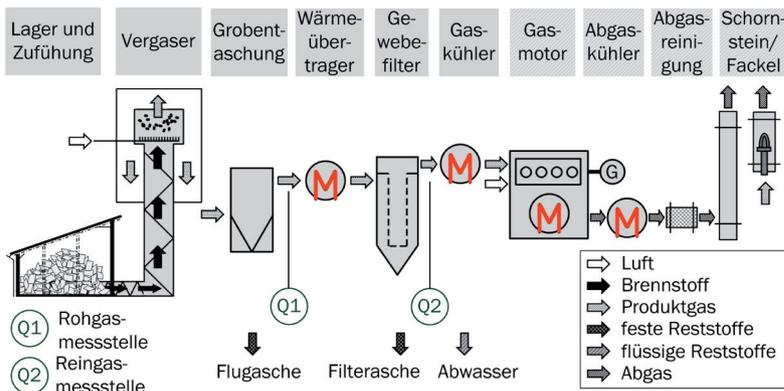


Abbildung 4.1 Anlagenkonzept mit gestufter Vergasung des Herstellers Stadtwerke Rosenheim im Jahr 2010. Darstellung nach ZEYMER (2014, S. 200).

Die Regelung und Steuerung der Versuchsanlage erfolgt über eine SPS S7 der Firma Siemens. Über zwei Gasentnahmestellen (nach der Grobentaschung und nach dem Gewebefilter) können die Gasanalyse-systeme der Firmen Bartec (Wassergehalt) und Dr. Födisch AG sowie eine eigene Teermesstechnik nach Teerprotokoll (DIN CEN/TS 15439:2006) kontinuierlich versorgt werden.

Die in der Oxidationszone entstehende Wärme aus der (Teil-)Verbrennung versorgt den anschließenden Reduktionsbereich mit der notwendigen Energie für die endothermen Reduktionsreaktionen. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau des Vergasers. Das entstandene Brenngas wird dann im Gegenstrom durch den Doppelmantel der Pyrolyseschnecke zur Gasreinigung und anschließend zum Gasmotor oder der Fackel geführt. Die Gasreinigung besteht aus einer Grobentaschung, einem Schlauchfilter (in dem Feststoffe und Aerosole abgetrennt werden) und einem Gas-Gas-Wärmeübertrager mit Kondensatsammelbehälter. Durch die kompakte Bauweise ist eine sehr gute thermische Kopplung der Reaktionszonen mit minimalen Energieverlusten gewährleistet.

In Abbildung 4.3 ist die ehemalige Vergasungsversuchsanlage der Stadtwerke Rosenheim sowie die Gasmessstrecke zu erkennen. Im Hintergrund ist die senkrechtstehende Doppelklappe (weiß) mit Waage der Brennstoffzuführung angeordnet, rechts daneben der isolierte Doppelrohrreaktor mit dem am unteren Ende befindlichen Produktgasauslass.

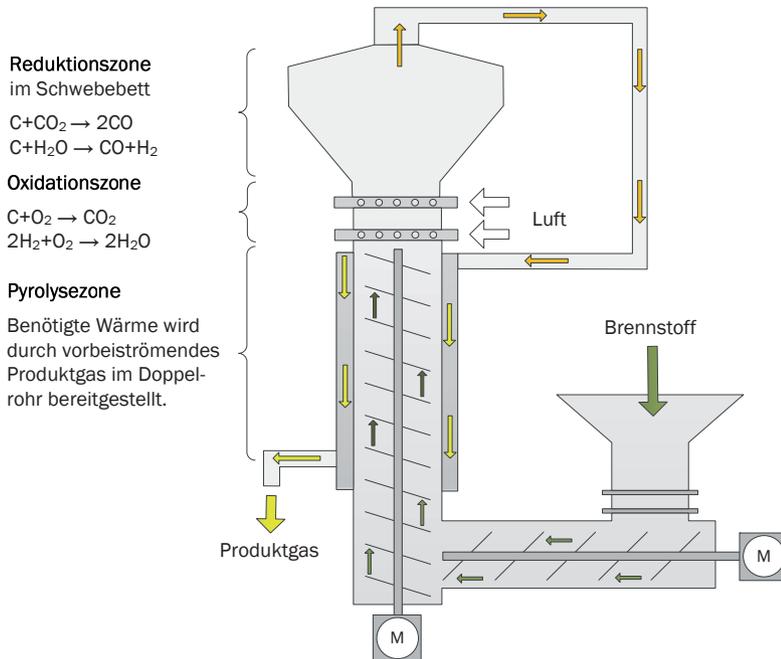


Abbildung 4.2 Schematischer Aufbau des Holzvergasers der Stadtwerke Rosenheim. Darstellung nach ARTMANN et al. (2011).



Abbildung 4.3 Ehemalige Vergasungsversuchsanlage der Stadtwerke Rosenheim. © Stadtwerke Rosenheim, HEIGL (2014, S. 5).

4.2 Messstellen

Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung stehen an der Vergasungsanlage der Stadtwerke Rosenheim zwei Messstellen zur Verfügung. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, kann Rohgas (ungereinigtes Produktgas) mit der Probenahme Q1 vor dem Filter und das Reingas (gereinigtes Produktgas) mit der Probenahme Q2 nach dem Filter und Gaskühler analysiert werden. Die dauerhaft an der Anlage installierte Gasanalyse der Stadtwerke Rosenheim ist nach der Probenahme Q2 installiert.

4.3 Messkampagnen

Die Daten zur Zusammensetzung der Permanentgase und des Teergehalt basieren auf zwei Messkampagnen, die im Folgenden näher beschrieben sind.

4.3.1 Messkampagne 1

Während der Versuche am Biomassevergaser der Stadtwerke Rosenheim im Juli 2010 konnten zwei Teermessungen aller Projektpartner parallel durchgeführt werden. Nach einem Vergleich der Ergebnisse beider Messungen, die durch das Standardlabor des jeweiligen Projektpartners bereitgestellt wurden, erfolgte zusätzlich eine Einzelfallbetrachtung und ein Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen Labore hinsichtlich einer Messung bzw. Analyse ein und derselben Probe. Eine defekte Pumpe am Rosenheimer Systemaufbau führte jedoch zu unverwertbaren Ergebnissen während der ersten Vergleichsmessung. Ein frühzeitig zugesetzter Filter vor der Kühlfalle des IFF Magdeburg machte die Messergebnisse für beide Vergleichsmessungen unbrauchbar. Sie sind daher nicht mit in den Abbildungen dargestellt und wurden in die Auswertungen nicht miteinbezogen. Die kontinuierliche Absaugung eines definierten Volumenstroms während der Messung des ZAE und der Stadtwerke Rosenheim erfolgte bei der ersten Messung über einen Zeitraum von 60 Minuten. Innerhalb des Messzeitraums wurden zwei „Stichproben“ mittels SPA-Verfahren gezogen, wobei die Dauer der Probenahme jeweils eine Minute betrug.

4.3.2 Messkampagne 2

Zur zweiten Messkampagne im Oktober 2010 konnten diesmal zwei Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Dabei wurden die drei Intervallteermessmethoden (Kap. 6.1) durch die Projektpartner ZAE Bayern, Stadtwerke Rosenheim und IFF Magdeburg, die punktuelle Teermessung durch das DBFZ durchgeführt. In Abbildung 6.9 ff. sind die Analyseergebnisse der Proben, die durch das jeweilige Standardlabor des Projektpartners durchgeführt wurden, dargestellt. Das ZAE Bayern sowie die Stadtwerke Rosenheim nutzten bei den Analysen dieser Messkampagne dasselbe Labor. Ziel dieser Messkampagne war es die unterschiedlichen Teermessverfahren miteinander zu vergleichen.

4.3.3 Ablauf der Messungen und Betriebszustand

Die Vergasungsanlage der Stadtwerke Rosenheim wurde bei der Durchführung der Messkampagnen mit folgenden Parametern betrieben:

- 25–30 kg h⁻¹ HHS,
- 25–27 m³ h⁻¹ (i. N.) Luft (Vergasungsmittel),
- 60–70 m³ h⁻¹ (i. N.) Produktgas.

Durch den hohen Grad an Automatisierung und Mess-/Sicherheitstechnik an der Vergasungsanlagen konnte über den gesamten Messzeitraum hinweg ein stabiler Anlagenbetrieb gewährleistet werden. In der Tabelle 4.1 sind die Betriebspunkte während der Messungen sowie der Ablauf der Permanentgasmessungen zusammengefasst.

Tabelle 4.1 Betriebspunkte während der Messungen sowie Ablauf der Permanentgasmessungen.

Datum	Zeit (Messzeit Permanentgas)	Brennstoffholz in kg h ⁻¹		Vergasungsmittel Luft in m ³ h ⁻¹		Brenngas in m ³ h ⁻¹	
		Berechnung	Angabe	Berechnung	Angabe	Berechnung	Angabe
27.07.2010	11:20–15:00	27,8	28,0	27,1	27,0	74,6	75,0
28.07.2010	11:00–15:00	28,7	29,0	25,7	26,0	67,7	68,0
25.10.2010	14:00–17:00	31,2	31,0	26,2	26,0	62,0	62,0
26.10.2010	10:45–12:45	26,2	26,0	26,0	26,0	60,1	60,0

In Tabelle 4.2 ist der Ablauf der Messkampagnen Teermessungen zusammengefasst. Die Messungen des DBFZ erstrecken sich jeweils nur über einen Probenahmezeitraum von einer Minute. Die Zeitpunkte sind so gewählt, dass eine möglichst repräsentative Abbildung der kontinuierlichen Messverfahren gewährleistet ist.

Tabelle 4.2 Ablauf der Messkampagnen Teermessungen.

Messkampagne	Datum	Messung	Institut			
			ZAE	SWRO	IFF	DBFZ
1	27.07.2010	1	–	–	–	14:10, 14:40
	28.07.2010	1	10:36–11:37	10:36–11:36*	10:37–11:43	10:50, 11:30
		2	13:50–14:55	13:53–14:53	–	14:14, 14:32
		3	15:37–16:37	15:37–16:37	–	–
2	25.10.2010	1	14:55–15:40	14:55–15:40	15:00–15:45	15:16, 15:35,
		2	17:00–17:45	17:00–17:45	17:00–17:45	17:12, 17:31
	26.10.2010	1	–	–	–	10:35, 10:43,
		2	–	–	–	12:25, 12:33,
						13:00, 14:23

*...Defekte Pumpe

5 Permanentgasmessung im Produktgas

Bei der Produktgasmessung sollte die Zusammensetzung des Gases nach dem Holzvergaser und nach dem Gewebefilter bzw. der Brenngaskühlung untersucht werden. Neben den brennbaren Gaskomponenten CO , CH_4 und H_2 sollten CO_2 , O_2 und H_2O gemessen werden. Für vergleichbare Daten und Messwerte war neben der eigentlichen Messung die Zeitsynchronisation der Messgeräte und Holzvergasungsanlage zwingend notwendig.

5.1 Messgeräte

Die einzelnen Institut und die Stadtwerke Rosenheim nutzen für die Messung der Permanentgase jeweils unterschiedliche Messtechnik. In Tabelle 5.1 ist ein Überblick der eingesetzten Messgeräte dargestellt.

Tabelle 5.1 Übersicht der verwendeten Messgeräte zur Permanentgasmessung.

Institute	Messgeräte	Messbare Gaskomponente(n)
DBFZ	Mikro-GC (SLS Micro Technology*)	CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6
IFF	WLD (LFE)	H_2
	FTIR (Ansyco)	CO , H_2O , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6
	Paramagnet. Sensor (Rosemount)	O_2
	IR-Sensor (Rosemount)	CO
HSZG	IR-Sensor (Eheim)	CO , CO_2 , CH_4
	Elektro.-chem. Sauerstoffzelle (Eheim)	O_2
	WLD (Eheim)	H_2
SWRO	IR-Sensor (Födisch)	CO , CO_2 , CH_4
	Elektro.-chem. Sauerstoffzelle (Födisch)	O_2
	WLD (Födisch)	H_2

*...Elster/Honeywell

Für ein besseres Verständnis der Messtechnik und der damit verbundenen Messergebnisse sind die einzelnen Messgeräte nachfolgend detailliert beschrieben.

5.1.1 Permanentgasmessgerät des DBFZ – Micro-GC

Für die Permanentgasmessung des DBFZ diente ein Micro-GC der Firma SLS Micro Technology GmbH*. Eine Beschreibung des Aufbaus, des Messablaufs, der Auswertung und Angaben zur Fehlerbetrachtung sind nachfolgend beschrieben.

Aufbau

Das DBFZ misst die Produktgaskonzentrationen an Pyrolyse- und Vergasungsanlagen mit einem Micro-GC der Firma SLS Micro Technology GmbH (siehe Abbildung 5.1). Herzstück des Systems ist ein GCM 5000 Gaschromatographie-Modul, das mit einem 8 µL-Injektor, einer 65 cm carboshere™ Trennsäule und einem Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestückt ist. Die Analyseplatte ist in eine SLS Micro-Box II mit folgenden technischen Eigenschaften integriert:



Abbildung 5.1 I-Graph X der Firma INRAG AG - Nachfolgergerät der Micro-Box II. © INRAG AG (Külavir).

- Argon Trägergasversorgung on board,
- Integrierte Vakuumpumpe,
- Schnelles Aufheizen (bis 350 °C) und Abkühlen,
- Messintervall < 5 min,
- Bedienung und Auswertung direkt am Modul oder per GCM Manager am PC,
- Autonomer Dauerbetrieb mit Speicherung der Rohdaten auf SD-Karte möglich,
- Geringer Trägergasverbrauch (< 100 L a⁻¹).

Das Chromatographiemodul ist durchgängig in Mikrosystemtechnik realisiert. Auf der Mehrschichtleiterplatte sind alle fluiden und elektronischen Komponenten des GC integriert. Das Gerät des DBFZ ist für die quantitative Bestimmung von Pyrolysegasen konfiguriert. Dazu wird eine gepackte carboshere™-Trennsäule verwendet, die mit einem Molsieb vergleichbar ist. Carboshere-Säulen trennen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und C₁-C₃-Kohlenwasserstoffe, wobei Sauerstoff und Stickstoff als ein Peak dargestellt werden. Als Trägergas wird Argon 5.0 verwendet, die in die Micro-Box II integrierte 1 L Flasche mit 12 bar ermöglicht mehr als einen Monat kontinuierlichen Messbetrieb. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor reagiert nach Herstellerangaben auf Konzentrationen von 50 ppm. Ein Chromatogramm wird in 120 Sekunden erstellt, das gesamte Messintervall des Systems beträgt etwa vier Minuten. Tabelle 5.2 zeigt die mit dem Micro-GC messbaren Gaskomponenten und die durch Prüfungsmessung eingestellten Kalibrierpunkte.

Tabelle 5.2 Kalibrierte Gaskomponenten des Micro-GC.

Komponente	Kalibriergaszusammensetzung	Bemerkung
H ₂	19,30 Vol.-%	-
CO	20,30 Vol.-%	-
CO ₂	15,20 Vol.-%	-
CH ₄	5,13 Vol.-%	-
C ₂ H ₄	3,04 Vol.-%	-
C ₂ H ₆	3,09 Vol.-%	-
N ₂	33,94 Vol.-%	Rest zu 100 %

Messablauf

Für die Holzgasmessungen wird das Messgas durch das mobiles Messgasaufbereitungssystem PSS-5/3 der Firma M&C Tech Group Germany GmbH angesaugt, gefiltert und auf 5 °C temperiert. Ein integrierter Dräger Polytron 7000 mit elektrochemischen Sensor misst den Sauerstoffgehalt und fungiert damit als Falschlufüberwachung. Das aufbereitete Gas wird durch einen PTFE-Schlauch abgeleitet welcher über ein T-Stück (Bypass) mit dem Micro-GC in Verbindung steht.

Das System aus Messgasaufbereitung und Micro-GC benötigt nach dem Einschalten etwa eine Stunde, um einen stabilen Zustand zu erreichen. In dieser Zeit erfolgt auch eine Konditionierung (Ausheizen) des GC, um die Trennsäule von Verunreinigungen zu befreien. Dann werden mindestens drei Prüfgasmessungen durchgeführt und bei stabilen Messwerten wird auf diese kalibriert. Danach erfolgen die Messungen im automatisierten Betrieb. Jede Messung beginnt damit, dass 30 Sekunden lang Messgas über die Probeschleife des GC gepumpt wird. Anschließend wird Messgas injiziert und ein Chromatogramm entsprechend der entwickelten Methode aufgenommen. Abschließend wird der GC wieder auf die Starttemperatur gekühlt. Der Zyklus für eine vollständige Messung beträgt ca. 3 min. Am Ende des Messtages wird die Kalibrierung mit weiteren Prüfgasmessungen überprüft.

Auswertung

Die integrierte Mikroprozessortechnik des GCM 5000 ermöglicht zusammen mit einer Software die Parametrierung, Kalibrierung, Datenauswertung und -ausgabe über Standard-Schnittstellen (RS232). So lassen sich auch Selbstdiagnose, automatische Rekalibrierungs- und Selbstvalidierungsfunktionen realisieren. Die Parameter zur Auswertung der Chromatogramme lassen sich nur mit Hilfe eines PC/Notebooks konfigurieren und auf das Messgerät überspielen. Die eigenständige Auswertung und Ausgabe der Messergebnisse erfolgt danach automatisch. Dabei können die Messkomponenten direkt auf dem Display des Messgeräts oder mittels PC/Notebook angezeigt werden. Neben den Daten des WLD-Sensors, zu den Start- und Stoppzeit des Peaks, der Retentionszeit, der Konzentrationen im Gas, der Peak-Fläche und der kalibrierten Werte sowie der Peakhöhen, werden Datum und Uhrzeit automatisch im Datenprotokoll erfasst und als Textdatei abgelegt. Zusätzlich wird eine Analysedatei mit dem dazugehörigen Chromatogramme jeder einzelnen Messung angelegt und gespeichert. Mit dem Import der Textdatei in ein Datenverarbeitungsprogramm können zusätzliche Auswertungen und eine grafische Aufbereitung der Daten erfolgen.

Da keine messtechnische Bestimmung des Wassergehalts erfolgt, muss je nach Kühler-temperatur der Gasaufbereitung die Gaszusammensetzung hinsichtlich des Restwasser-gehalts korrigiert werden, um Aussagen zu den Konzentrationen im trockenen Gas treffen zu können. Mit Hilfe der Messung der Kühltemperatur und der Magnus-Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks kann die Restkonzentration von Wasserdampf im Messgas nach der Kühlung bestimmt und Konzentrationswerte des Micro-GC auf trockenes Gas, wie in der Formel 1 und Formel 2 angegeben, umgerechnet werden.

$$c_{H_2O}(K\ddot{u}hlung) = \left(\frac{E_w(T) \cdot 100}{1.013[hPa]} \right) \tag{1}$$

$$E_w(T) = 6,112[hPa] \left(\frac{17,62 \cdot T_{\ddot{u}}(K\ddot{u}hlung)}{243,12[^\circ C] + T(K\ddot{u}hlung)} \right) \tag{2}$$

$c_{H_2O}(K\ddot{u}hlung)$ Wasserdampfkonzentration nach der K\ddot{u}hlung in Vol.-%
 $E_w(T)$ S\ddot{a}ttigungspartialdruck Wasser bei der K\ddot{u}hltemperatur in hPa
 $T(K\ddot{u}hlung)$ K\ddot{u}hltemperatur in $^\circ C$

Fehlerbetrachtung

Da die einzelnen Komponenten mittels einer Trenns\ddot{a}ule sauber aufgetrennt werden k\ddot{o}nnen und bei der Konfiguration des Micro-GC keine Peak\ddot{u}berschneidungen vorliegen, treten keine Querempfindlichkeiten bzw. andere Auswerteprobleme auf. Dennoch ergeben sich Messfehler aus dem Pr\ddot{u}fgas- und Sensorungenauigkeiten, wie in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3 Fehlerbetrachtung bez\ddot{u}glich Produktgasmessung mit dem Micro-GC

Gas-komponente	Pr\ddot{u}fgas		Sensor		Gesamt-unsicherheit
	Konzentration	Genauigkeit	Messbereich	Sensor-genauigkeit	
O ₂	-	-	0 – 100 Vol.-%	± 0,1 Vol.-% (0,1 Vol.-% rel.)	± 0,1 Vol.-%
H ₂	19,30 Vol.-%	± 0,193 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 0,1 Vol.-% (0,1 Vol.-% rel.)	± 0,3 Vol.-%
CO	20,30 Vol.-%	± 0,203 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 0,1 Vol.-% (0,1 Vol.-% rel.)	± 0,3 Vol.-%
CH ₄	5,13 Vol.-%	± 0,051 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 0,1 Vol.-% (0,1 Vol.-% rel.)	± 0,2 Vol.-%
CO ₂	15,20 Vol.-%	± 0,152 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 0,1 Vol.-% (0,1 Vol.-% rel.)	± 0,3 Vol.-%
N ₂	32,60 Vol.-%	± 0,326 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 0,1 Vol.-% (0,1 Vol.-% rel.)	± 0,4 Vol.-%

5.1.2 Permanentgasgerät des Fraunhofer IFF – FTIR Messschrank

Für die Permanentgasmessung des Fraunhofer IFF diene ein FTIR-Messschrank. Eine Beschreibung des Aufbaus, des Messablaufs, der Auswertung und Angaben zur Fehlerbeachtung werden im Folgenden ausgeführt.

Aufbau

Das Geschäftsfeld Prozess- und Anlagentechnik (PAT) des IFF Magdeburg verfügt über ein mobiles Analysesystem (Produktgasanalytik) zur Beprobung von Vergasungs- und Verbrennungsanlagen, d.h. es können sowohl Rauch- als auch Brenngase analysiert werden. Das Analysesystem (siehe Abbildung 5.2) besteht aus den folgenden Geräten:

- Probenahmesystem (Ansyco)
- Verdünnungsstufe (Ansyco)
- FTIR (Ansyco)
- Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD (LFE)
- Binos 100 – CO-Sensor (Rosemount)
- Oxynos 100 – O₂-Sensor (Rosemount)
- Prüfgasflasche
- Heizschläuche mit Regler (Horst)
- Laptop (FTIR-Bedienung, Datenaufzeichnung)



Abbildung 5.2 FTIR-Messschrank des IFF. © IFF.

Die im Analysesystem enthaltenen Messgeräte mit ihren Messprinzipien und die Messbereiche der einzelnen Gaskomponenten sind in der Tabelle 5.4 dokumentiert.

Tabelle 5.4 Übersicht der mit dem IFF-Analysesystem bestimmbaren Gaskomponenten.

Messgerät	Messprinzip	Messgrößen	Kalibrierung	Querempfindlichkeit
WLD	Wärmeleitfähigkeit	H ₂	0 – 50 Vol.-% 0 – 100 Vol.-%	CO, CO ₂ , CH ₄
FTIR	Infrarotspektrometer	H ₂ O CO CO ₂ CH ₄ C ₃ H ₈ C ₂ H ₄ C ₆ H ₆ C ₁₀ H ₈ HCl HCN NH ₃ N ₂ O NO NO ₂ SO ₂	0,1 – 30 Vol.-% (18 KP) 20 – 10.000 ppm (15 KP) 500 – 10.000 ppm (7 KP) 1 – 20 Vol.-% (6 KP) 100 – 5.000 ppm (13 KP) 100 – 2.000 ppm (6 KP) 50 – 980 ppm (7 KP) 50 – 100 ppm (2 KP) 24,6 – 86 ppm (2 KP) 50 – 100 ppm (2 KP) 33 – 179 ppm (3 KP) 50 – 400 ppm (4 KP) 50 – 100 ppm (2 KP) 20 – 2.011 ppm (13 KP) 50 – 200 ppm (3 KP) 50 – 500 ppm (4 KP)	Interne Kompensation der Querempfindlichkeiten durch Vorgaben des Herstellers Ansyco (abhängig von den Auswertebereichen der jeweiligen Gaskomponenten)
O ₂ -Sensor	Paramagnetismus	O ₂	0 – 25 Vol.-%	CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂
CO-Sensor	Infrarotspektrometer	CO	0 – 5 Vol.-%	Vernachlässigbar durch Wahl der Adsorptionsbanden

*...KP - Kalibrierpunkte

Messablauf

Vor der eigentlichen Messung muss die Gasversorgung des Analysesystems hergestellt werden. Folgende Gase sind dazu notwendig:

- Stickstoff 5.0, Vordruck 5 – 6 bar,
- Prüfgas, Vordruck ca. 0,5 bar,
Zusammensetzung CO = 12 Vol.-%, CO₂ = 16 Vol.-%, CH₄ = 4 Vol.-%.

Der Stickstoff wird im FTIR zur Interferometerspülung und in der Verdünnungsstufe zur Messgasverdünnung verwendet. Vor jeder Messreihe werden das Interferometer und die Messzelle des FTIR ausreichend gespült, um eine Hintergrundmessung durchzuführen, wodurch vor jeder Messreihe der Nullpunkt des FTIR bestimmt wird. Nach der Hintergrundmessung wird, falls mit Verdünnungsstufe gearbeitet werden soll, deren Verdünnungsfaktor bestimmt. Diese Bestimmung wird jeweils vor und nach einer Messreihe durchgeführt, um den genauen Verdünnungsfaktor für jede Messreihen zu ermitteln und um dessen Konstanz während der Messung zu dokumentieren. Zur Bestimmung dieses Faktors wird zusätzlich noch das Prüfgas benötigt. Der gewünschte Stickstoffvordruck wird an der Verdünnungsstufe (Funktionsprinzip Venturi-Düse) eingestellt, wodurch das Prüfgas, wie später auch das Messgas, angesaugt wird. Das verdünnte Prüfgas wird dann zum FTIR geleitet.

Durch die bekannte Prüfgaszusammensetzung und den Messwerten des FTIR kann der Verdünnungsfaktor für das Prüfgas bzw. die Gasmischung (Faktor für jede Gaskomponente identisch) bestimmt werden.

Da es das Analysesystem erlaubt, Rauch- und Brenngase zu analysieren, muss es vor der Messung richtig eingestellt werden, um eine Verunreinigung des FTIR zu vermeiden. Brenngase müssen immer mit Verdünnungsstufe analysiert werden, da die beinhaltenen Teerbestandteile unverdünnt eine Verunreinigung der FTIR-Spiegel verursachen. Es hat sich gezeigt, dass eine Verdünnung der Brenngase bei 1:80 (Vordruck der Verdünnungsstufe bei 4,5 bar) nahezu optimal ist. Rauchgase dagegen können und sollten ohne Verdünnung analysiert werden. Es ist möglich die Verdünnung zu reduzieren oder komplett aus dem System zu nehmen. Zur sicheren Analyse von Schadstoffkomponenten wie z. B. SO_2 kann ohne Verdünnung gemessen werden, da aufgrund der Nachweisgrenze die meisten Schadstoffkonzentrationen verdünnt zu gering sind, um sicher im FTIR detektiert zu werden.

Der WLD, der CO-Sensor und der O_2 -Sensor benötigen vor der Messung keinerlei zusätzliche Gase oder Vorbereitung wie z. B. eine Kalibrierung. Es muss lediglich die Aufheizzeit (ca. 15 min) nach dem Einschalten der Geräte eingehalten werden, bevor eine Messung durchgeführt werden kann.

Nach der Hintergrundmessung und der Verdünnungsfaktorüberprüfung kann dann die Probenahme des Analysesystems eingeschaltet werden. Voraussetzung für die Nutzung des Analysesystems ist ein beheizter Filter an der Probengasentnahmestellen, so dass dem Messsystem ein heißes (110 bis 180 °C) staubfreies Gas zur Verfügung steht. Durch das Analysesystem ist eine heiße (180 °C) und kalte (5 °C) Aufbereitung und Analyse des Messgases möglich. Die Messgasprobe wird durch die Pumpe des Probenahmesystems direkt aus der Produktgasleitung der Anlage entnommen. Nachdem es durch den Heizschlauch (mit internen Filter, $T = 180 \text{ °C}$) und die Pumpe gelangt ist, wird die Messgasprobe im Probenahmesystem in zwei Teilströme zerlegt. Der erste Teilstrom wird zur heißen Analyse des Messgases verwendet, der zweite Teilstrom zur kalten Analyse. Teilstrom 1 wird über einen weiteren Heizschlauch ($T = 160 \text{ °C}$) zur Verdünnungsstufe transportiert. Dort wird die Messgasprobe je nach Vordruck der Verdünnungsstufe im Bereich 1:10 bis 1:100 definiert mit Stickstoff verdünnt. Die verdünnte Probe gelangt dann über einen weiteren Heizschlauch (160 °C) zum FTIR, in welchem die heiße Produktgasanalyse durchgeführt wird. Anschließend wird das analysierte Messgas in den Abzug geleitet.

Bei der kalten Analyse der Messgasprobe gelangt der zweite Teilstrom des Probenahmesystems zu zwei in Reihe durchströmten Kondensatoren, in denen die im Messgas enthaltenen Wasser- und Teerbestandteile auskondensiert werden. Das so aufbereitete Messgas wird dann in zwei separat über Rotameter regelbare Teilströme aufgeteilt. Der erste Teilstrom führt zum WLD in dem die Wasserstoffkonzentration des Messgases bestimmt wird und der zweite zum Binos 100 und Oxynos 100, die in Reihe geschaltet sind (Abbildung 5.3). Diese beiden Teilströme werden nach der Analyse im WLD, Binos 100 und Oxynos 100 wieder zusammengeführt und können dann zu einem weiteren Messgerät, beispielsweise einem GC, geleitet werden, um dort eine Vergleichsmessung durchzuführen.

Im laufenden Messbetrieb ist ein Wechsel zwischen zwei Probenahmestellen möglich. Dazu werden beide Probenahmestellen mittels Heizschlauch (mit internen Filter bei 180 °C) an das Analysesystem angeschlossen. Durch Umschalten des Probenahmeventils am Analysensystem kann dann einfach zwischen den beiden angeschlossenen Probenahmestellen gewechselt werden. Nach jeder Messung (Rauch- oder Brenngasmessung) müssen die Analysatoren mit Stickstoff gespült werden.

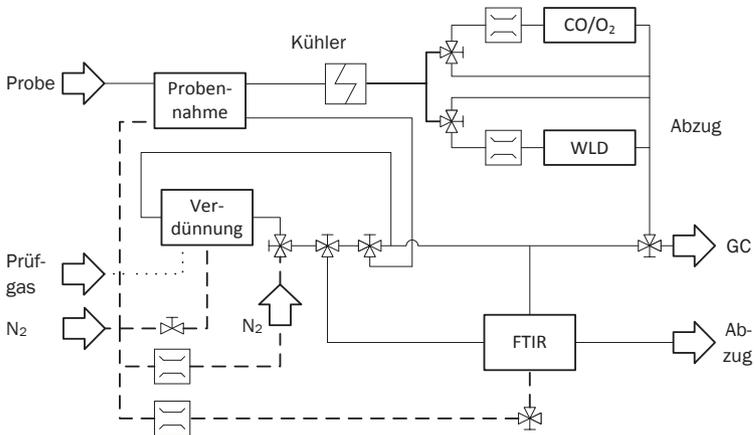


Abbildung 5.3 Fließbild des Analyseschrankes. © IFF.

Auswertung

Bei der Auswertung der FTIR-Daten ist der Verdünnungsfaktor zu berücksichtigen und das mitgemessene Wassergehalt noch herausgerechnet werden muss, um die trockenen Gaskonzentrationen der verschiedenen Messgeräte miteinander vergleichen zu können. Die Querempfindlichkeiten der einzelnen Gaskomponenten aufeinander werden automatisch intern berücksichtigt. Dies ist von den Auswertebereichen der einzelnen Gaskomponenten im Spektrogramm und von der Gasmischung, die analysiert wird, abhängig. Da die Methodenerarbeitung bisher nur durch die Firma Ansyco GmbH stattfand, wurde die Verrechnung der Querempfindlichkeiten durch sie festgelegt. Diese kann aber manuell durch den Messgerätenutzer angepasst werden. Durch die Bestimmung des Verdünnungsfaktors am Beginn und Ende jedes Messtages kann dessen Konstanz nachgewiesen werden. Die gemessenen FTIR-Daten werden als Excel-Tabelle mit Zusatzinformation ausgegeben. Diese Zusatzinformationen sind Datum, Zeit, Spektrename, Methode, Einheit, Restwert (Vergleich zwischen Bibliothek und Messspektrum) und Kompensation (trocken oder feucht).

Der im Analysesystem integrierte Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD hat Querempfindlichkeiten zu den Komponenten CO, CO₂ und CH₄. Diese können durch eine Messkarte im Messgerät intern verrechnet werden. Diese empirische Formel (3) ist im WLD hinterlegt und wird auch bei der internen Querempfindlichkeitsverrechnung genutzt.

$$c_{H_2} = c_{H_2}(WLD) + \frac{2,6}{20} \cdot c_{CO_2} - \frac{1,2}{10} \cdot c_{CH_4} + \frac{0,5}{50} \cdot c_{CO} \quad (3)$$

c_{H_2}	Korrigierte Wasserstoffkonzentration in Vol.-%
$c_{H_2}(WLD)$	Gemessene Wasserstoffkonzentration ohne Korrektur in Vol.-%
c_{CO_2}	Gemessene Kohlendioxidkonzentration in Vol.-%
c_{CH_4}	Gemessene Methankonzentration in Vol.-%
c_{CO}	Gemessene Kohlenmonoxidkonzentration in Vol.-%

Bei dem Rosemount-Analysator für CO gibt es nahezu keine Querempfindlichkeiten, da die Adsorptionsbanden in Bereichen gewählt wurden in denen die anderen Gaskomponenten nicht messbar sind. Die folgende Tabelle 5.5 zeigt die Querempfindlichkeiten des Rosemount O₂-Analysators.

Tabelle 5.5 Querempfindlichkeiten durch Begleitgase sowie Gas- bzw. Luftdruckänderungen des Rosemount-O₂-Analysators

100 Vol.-% Begleitgas	Nullpunkteinfluss in % O ₂
N ₂	± 0,00
CO ₂	- 0,27
H ₂	+ 0,24
Ar	- 0,22
Ne	+ 0,13
He	+ 0,30
CO	+ 0,01
CH ₄	- 0,20
C ₂ H ₆	- 0,46
C ₂ H ₄	- 0,26
C ₃ H ₈	- 0,86
C ₃ H ₆	- 0,55
NO	+ 43,00
NO ₂	+ 28,00
N ₂ O	- 0,20

Messgasdruck: atmosphärischer Druck

Gas- bzw. Luftdruckeinfluss: 0,1 Vol.-% O₂ pro hPa Druckänderung

Neben den Querempfindlichkeiten muss bei den Analysatoren für H₂ (WLD), O₂ (Oxynos 100) und CO (Binos 100) der Brenngaswassergehalt mit berücksichtigt werden. Am Messwagen des IFF sind zwei Kondensatoren installiert, die das Messgas vor den Analysatoren auf Raumtemperatur abkühlen. Somit muss der Wassergehalt noch aus den Messwerten herausgerechnet werden (Vorgehen und Berechnungen: siehe Formel 1 und Formel 2 in Kapitel 5.1.1).

Fehlerbetrachtung

Tabelle 5.6 Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem FTIR

Gaskomponente	Prüfgas		Sensor		Gesamtunsicherheit
	Konzentration	Genauigkeit	Messbereich	Sensorgenauigkeit	
O ₂	1,99 Vol.-%	± 0,040 Vol.-% (2 Vol.-% rel.)	0 – 25 Vol.-%	± 0,25 Vol.-%	± 0,3 Vol.-%
H ₂	–	–	0 – 100 Vol.-%	± 0,50 Vol.-%	± 0,5 Vol.-%
CO	12,10 Vol.-%	± 0,242 Vol.-% (2 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 1,00 Vol.-%	± 1,2 Vol.-%
CH ₄	4,01 Vol.-%	± 0,080 Vol.-% (2 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 1,00 Vol.-%	± 1,1 Vol.-%
CO ₂	16,10 Vol.-%	± 0,322 Vol.-% (2 Vol.-% rel.)	0 – 100 Vol.-%	± 1,00 Vol.-%	± 1,3 Vol.-%
N ₂	65,80 Vol.-%	–	–	–	–

5.1.3 Permanentgasmessgerät der HSZG – Eheim Messkoffer

Das Projektteam der Hochschule Zittau-Görlitz nutzt einen Messkoffer der Firma Messtechnik Eheim GmbH für die Produktgasanalyse. Der Gasanalysator VISITO3H (siehe Abbildung 5.4) ist ein Gas-Analyse-Computer für mobile Messungen an Vergasungsanlagen. Neben der synchronen und kontinuierlichen Analyse von fünf Gaskomponenten (CO, H₂, CH₄, CO₂, O₂) bietet das Gerät weitere Möglichkeiten für den Service z. B. Druckmessungen, Luft- und Gastemperaturmessung sowie eine Dichtheitsprüfung in Gasleitungen. Der VISITO3H liefert alle Gasbestandteile in den Einheiten Vol.-% oder ppm. Neben der direkten Ausgabe auf dem Display und der Möglichkeit eines Momentanwertausdrucks auf dem internen Drucker werden die Messwerte an der RS232-Schnittstelle im Sekunden-Takt



Abbildung 5.4 Produktgasanalysegerät VISITO3H, © HSZG.

(Messintervall ist einstellbar) angeboten. Alle Messdaten können manuell gespeichert, per Datenübertragung auf einem externen PC angezeigt oder über ein Automatikprogramm in definierbaren Intervallen im Gerät gespeichert und bei Bedarf ausgelesen werden.

Eine Geräteinnenheizung temperiert das Messgerät und aktiviert sich automatisch, wenn das Netzkabel angeschlossen ist und die Geräteinnentemperatur 25 °C unterschreitet. Die Stabilisierung der Sensortemperatur dient zur Sicherung der Messgenauigkeit. Ebenfalls zur Sicherung der Messgenauigkeit ist eine Konditionierung der Messgasfeuchte erforderlich. Diese Konditionierung wird durch den Betrieb des Messgerätes mit Wasser-Waschflasche, Kühler und Feuchte-Absorber realisiert. Die Kühler Temperatur liegt im Beharrungszustand typischerweise zwischen $15 - 20\text{ °C}$ unter der Innentemperatur des Messgerätes, jedoch nicht unter 3 °C .

Aufbau

Im VISITO3H sind für die Produktgasuntersuchung Sensoren für Kohlenmonoxid CO (Messprinzip Infrarot IR, Messbereich $0 - 30\text{ Vol.-%}$), Kohlendioxid CO_2 (IR, $0 - 25\text{ Vol.-%}$), Kohlenwasserstoffe KWS (IR, $0 - 12\text{ Vol.-%}$ kalibriert auf Methan CH_4), Wasserstoff H_2 (Wärmeleitfähigkeitssensor, $0 - 25\text{ Vol.-%}$) und Sauerstoff O_2 (elektrochemische Sauerstoffzelle, $0 - 25\text{ Vol.-%}$) installiert. Die Probenahme erfolgt über Absaugung durch den Gasanalysator. Darüber hinaus existieren Anschlüsse für die Differenzdruckmessung sowie zur Temperaturbestimmung. Die Messbereiche sowohl für Luft- und Gastemperatur als auch für den Differenzdruck sind in folgender Tabelle 5.7 angegeben.

Tabelle 5.7 Messbereiche für Temperatur- und Druckmessung im VISITO3H

Messgröße	Min.	Max.	Einheit
Lufttemperatur	- 30	+ 300	°C
Gastemperatur	- 30	+ 1.200	°C
Differenzdruck	- 100	+ 350	hPa

Zur Gasaufbereitung und zum Schutz der Sensoren werden im Messgerät folgende Apparaturen verwendet, deren Wechsel während der laufenden Messung erfolgen kann:

- Waschflasche Filtrol
- Waschflasche Wasser
- Adsorber Feuchte (Silikagel)
- Adsorber Kohlenwasserstoffe (Aktivkohlepatronen)
- Vorfilter (Filterung von Aerosolen und Partikeln)

Die Verschaltung der Apparaturen zur Gasaufbereitung und der Gassensoren ist im Verschlauchungsplan (Abbildung 5.5) dargestellt.

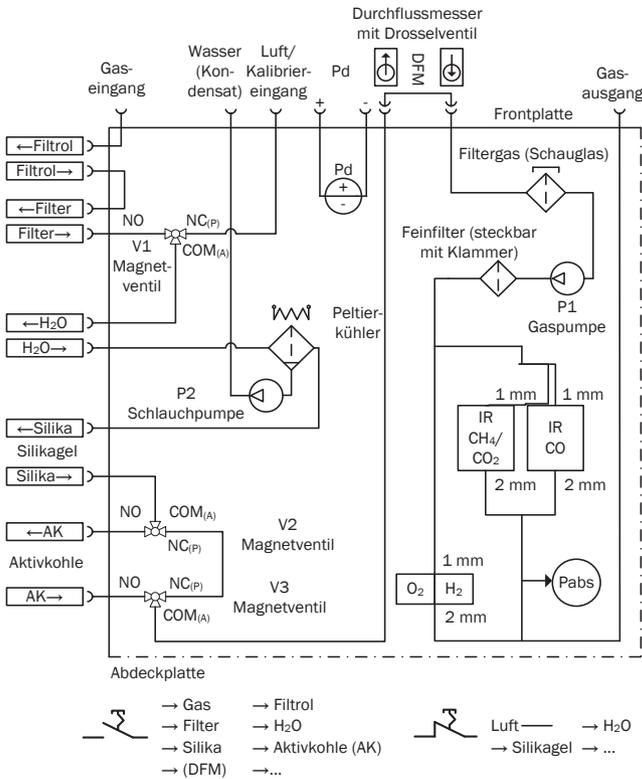


Abbildung 5.5 Verschlauchungsplan des VISIT03H. Eigene Darstellung.

Die Kalibrierung der CO-, CO₂-, CH₄-, H₂-Sensoren erfolgt mit einem handelsüblichen Prüfgas. Für die Messkampagne an der Vergasungsanlage in Rosenheim wurde der Eheim VISIT03H mit Prüfgas des DBFZ, der Stadtwerke Rosenheim (Tabelle 5.8) und dem Fraunhofer IFF kalibriert. Die Kalibrierung des Sensors für O₂ erfolgt mit Frischluft während der Nullpunktnahme der anderen Sensoren.

Tabelle 5.8 Kalibrierte Gaskomponenten des VISIT03H

Komponente	Kalibriergaszusammensetzung	Bemerkung
H ₂	17,40 Vol.-%	-
CO	21,10 Vol.-%	-
CO ₂	10,10 Vol.-%	-
CH ₄	3,05 Vol.-%	-
N ₂	48,35 Vol.-%	Rest zu 100 Vol.-%

Messablauf

Generell sind mit dem VISIT03H Netzbetrieb oder Akkubetrieb möglich. Jedoch sollte der Akkubetrieb (Bleiakku) nicht zur Durchführung von längeren Messungen verwendet werden, da in diesem Fall die Geräteheizung abgeschaltet ist, sowie eine beschleunigte Entladung des Akkus durch die Sensoren verursacht wird. Nach dem Einschalten erscheint kurz das Gerätelogo sowie Gerätetyp, Softwareversion und Seriennummer. Danach sind alle Funktionen im Hauptmenü nutzbar, eine Messung kann jedoch erst nach Abschluss der Sensorkalibrierung durchgeführt werden. Das Messgerät führt die Kalibrierung mit Sensortest und anschließender Sensorstabilisierung im Hintergrund durch. Zum Abschluss der Kalibrierung setzt das Messgerät den Nullpunkt für die Gas- und Drucksensoren.

Die Geräteinnenheizung temperiert das Messgerät. Diese Stabilisierung der Sensortemperatur dient zur Sicherung der Messgenauigkeit. Die Innenheizung aktiviert sich automatisch, wenn das Netzkabel angeschlossen ist und wenn die Geräteinnentemperatur 25 °C unterschreitet. Die Messungen sollten nur mit ausreichend temperiertem Messgerät durchgeführt werden (Geräteinnentemperatur ist konstant). Um die Kondensatbildung zu vermeiden, sollten erst dann Messungen durchgeführt werden, wenn die Geräteinnentemperatur mindestens 5 °C über der Kühlertemperatur liegt.

Auswertung

Die Anzeige und Aufzeichnung der Messdaten kann, neben der Präsentation auf dem Display und Ablage im geräteinternen Speicher, auf einem PC/Notebook erfolgen. Dazu muss das Messgerät über COM-Kabel (RS232 oder USB) mit dem PC/Notebook verbunden werden. Neben den Daten der einzelnen Sensoren werden Datum und Uhrzeit automatisch im Datenprotokoll erfasst. Die erfassten Daten können mit der Messdatenauswertesoftware Win-Data (Text-, Kurven-, und Balkendarstellung möglich) dargestellt werden.

Fehlerbetrachtung

Aufgrund der verschiedenen Querempfindlichkeiten der Sensoren müssen die Messdaten entsprechend korrigiert werden. Die Infrarotsensoren enthalten eine Kompensation von Temperatur, Druck und Drift. Die Kompensation der Temperatur und des Druckes wird während der laufenden Messung permanent aktualisiert. Die Driftkompensation erfolgt bei jedem Einschalten des Messgerätes und sichert die Langzeitstabilität der Infrarotsensoren auch bei hohen Belastungen. Die Konzentrationsmessung von H₂ erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitssensor. Dieser Sensor enthält eine Kompensation der Temperatur, des Drifts, der Gas-Querempfindlichkeit für die anderen Gaskomponenten sowie der Gasfeuchte. Die Temperaturkompensation sowie die Kompensation der Gasquerempfindlichkeit werden während der laufenden Messung permanent aktualisiert. Die Drift-Kompensation erfolgt bei jedem Einschalten des Messgerätes.

Weiterhin darf das Messgerät zur H₂-Messung nur mit der im Lieferumfang enthaltenen Gasaufbereitung betrieben werden. Bei fehlenden oder verbrauchten Komponenten der Gasaufbereitung (FILTRÖL, Staubfilter, Wasser, Silikagel, Aktivkohle) ist der H₂-Wert fehlerhaft. Die Kalibrierung des Sensors für O₂ erfolgt mit Frischluft während der Nullpunktannahme der anderen Sensoren. Die Kalibrierung der (CO-CO₂-CH₄-H₂)-Sensoren erfolgt mit

Prüfgas, das keine anderen Kohlenwasserstoffe als CH₄ enthalten sollte. Die Konzentration des Prüf gases sollte so gewählt werden, dass diese nahe an der zu erwartenden Messgas-konzentration liegt. Die Genauigkeit der Messung entspricht der Toleranz des verwendeten Prüf gases zuzüglich 1 Vol.-%, mindestens jedoch ±2 % für die Konzentrationsmessung von CO, CH₄ und CO₂ bzw. ±5 % für die Konzentrationsmessung von H₂ des jeweiligen Messbereichsendwertes. Ein Beispiel für die Gesamtfehlerbetrachtung (Prüfgas und Sensor) ist in der folgenden Tabelle 5.9 dargestellt.

Tabelle 5.9 Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem VISIT03H

Gaskomponente	Prüfgas		Sensor		Gesamtunsicherheit
	Konzentration	Genauigkeit	Messbereich	Sensorgenauigkeit	
O ₂	-	-	0 – 25 Vol.-%	± 0,2 Vol.-%	± 0,2 Vol.-%
H ₂	17,40 Vol.-%	± 0,174 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 25 Vol.-%	± 1,25 Vol.-%	± 1,4 Vol.-%
CO	21,10 Vol.-%	± 0,211 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 30 Vol.-%	± 0,60 Vol.-%	± 0,8 Vol.-%
CH ₄	3,05 Vol.-%	± 0,061 Vol.-% (2 Vol.-% rel.)	0 – 12 Vol.-%	± 0,24 Vol.-%	± 0,3 Vol.-%
CO ₂	10,10 Vol.-%	± 0,101 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 25 Vol.-%	± 0,5 Vol.-%	± 0,6 Vol.-%
N ₂	48,35 Vol.-%	-	-	-	-

5.1.4 Permanentsgasmessgerät der SWRO – Födisch MGA 05

Der MultiGasAnalyser MGA 05 ist ein hochempfindliches System zur kontinuierlichen Messung von Gasbestandteilen in Abgasen der Industrie. Er kann gleichzeitig bis zu vier Komponenten messen. Die optische Bank zur Messung der infrarotaktiven Komponenten besteht primär aus einer Infrarotquelle, einer Messzelle und einem Detektor. Um das Verschmutzen der vom Messgas durchströmten Teile zu verhindern, muss das Messgas ausreichend aufbereitet werden. Im Allgemeinen werden vor dem MGA 05 eine Gasentnahmesonde mit Filter, ein Messgaskühler mit Kondensatpumpe, ein Analysenfilter (ca. 1 – 2 µm) und eine externe Gasansaugpumpe angeordnet. Je nach Beschaffenheit des Messgases werden zusätzliche Hilfsmittel benötigt, wie z. B. eine Waschflasche, zusätzliche Filter und Druckminderer.

Messprinzip

Im MGA 05 kommen zwei voneinander unabhängige, selektiv arbeitende Messprinzipien zur Anwendung. Die Infrarotabsorption und eine elektrochemische Zelle. Das Prinzip der elektrochemischen Zelle wird hier am Beispiel der Sauerstoffmesszelle dargestellt. Der Sauerstoffsensor arbeitet nach dem Prinzip einer Brennstoffzelle. Dabei wird Sauerstoff an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt umgesetzt; der resultierende Strom ist der Sauerstoffkonzentration proportional.

Das spektroskopische Verfahren der Infrarotabsorption beruht auf der Absorption von nicht dispersiver IR-Strahlung. Die je nach Wellenlänge unterschiedliche Schwächung der Strahlung ist ein Maß für die jeweilige Stoffkonzentration. In Abbildung 5.6 ist der schematische Aufbau der optischen Bank dargestellt. Als Strahler wird eine elektrisch gepulste Strahlungsquelle genutzt. Um eine bessere Bündelung des Strahlenganges zu erhalten, wird ein Parabolreflektor eingesetzt. Die Küvetten bestehen aus Aluminiumrohren mit einer hochglänzenden Oberfläche. Die Gaszu- bzw. -ableitung erfolgt über eingeklebte Flansche. Der IR-Strahl wird in der Langwegküvette mit Hilfe eines Umlenkspiegels abgelenkt. Er gelangt dann zu den IR-Detektoren mit Schmalbandfiltern. Diese sind in einem Thermostaten angeordnet, in dem die Temperatur für die Filter und die Detektoren konstant gehalten wird. Als Strahlungsempfänger wird ein Mehrfachpyrodetektor eingesetzt. Vor den Analysatoren ist eine Gasaufbereitung installiert, die in Abbildung 5.7 dargestellt ist.

Das mittels Gasentnahmesonde aus der Rohrleitung entnommene Messgas wird in einem zweistufigen Kühler abgekühlt und das Kondensat aufgefangen. Das so entfeuchtete Messgas wird, bevor es in die Analysatoren gelangt, durch zwei Filter von den Feststoffpartikeln getrennt.

Durch die Kalibrierung der Analysatoren mit einem Prüfgas nach Tabelle 5.10, das eine Zusammensetzung besitzt, welche der des Messgases sehr ähnlich ist, werden eventuelle Querempfindlichkeiten der Analysatoren entsprechend korrigiert. Somit entfällt eine nachträgliche Korrektur der Messdaten. Diese können somit bis auf die Umrechnung auf den trockenen Zustand übernommen werden.

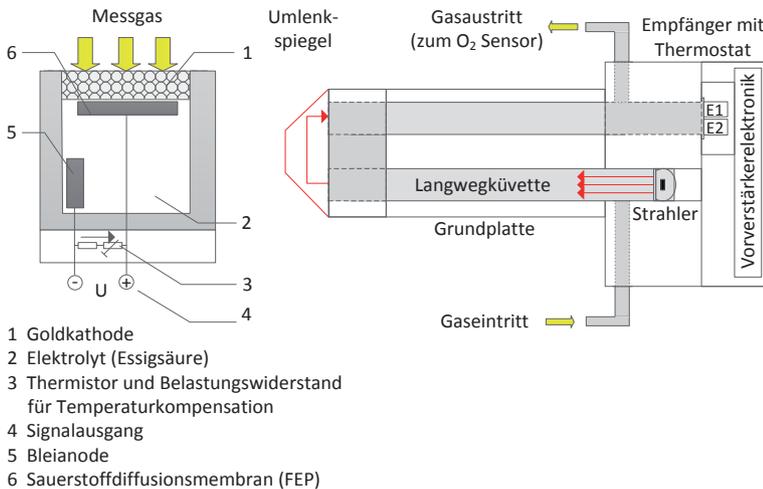


Abbildung 5.6 Links: Sauerstoffmesszelle; Rechts: Messzelle IR-Spektrometer. Eigene Darstellung nach © Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG 2006, S. 15f.

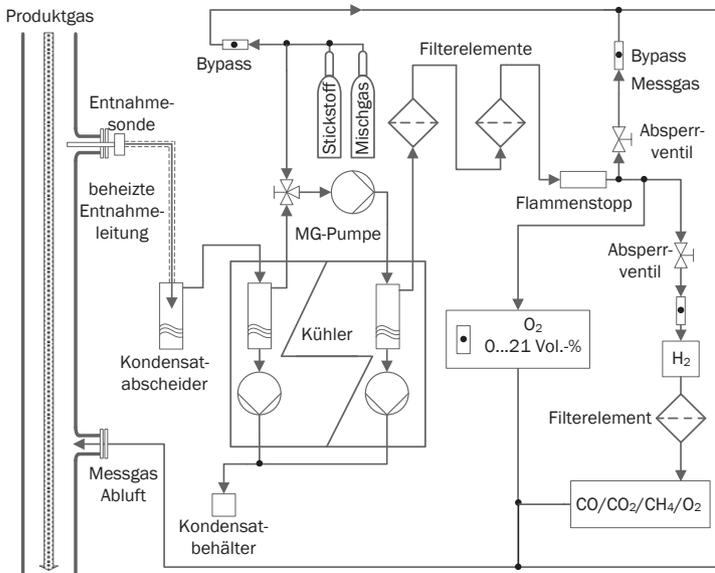


Abbildung 5.7 Gasaufbereitung der Födisch-Gasanalyse, © SWRO.

Tabelle 5.10 Kalibrierte Gaskomponenten des Födisch MGA05.

Komponente	Kalibriergaszusammensetzung	Bemerkung
H ₂	17,40 Vol.-%	-
CO	21,10 Vol.-%	-
CO ₂	10,10 Vol.-%	-
CH ₄	3,05 Vol.-%	-
N ₂	48,35 Vol.-%	Rest zu 100 Vol.-%

Messablauf

Nach dem Einschalten findet eine ca. 30 min dauernde Aufheizphase des Messgerätes MGA 05 statt. Anschließend wird, sofern eingestellt, eine automatische Kalibrierung durchgeführt, bei der Nullpunkt und der Referenzpunkt (notwendiges Prüfgas muss angeschlossen sein) kalibriert werden. Nach diesen beiden Phasen kann das Gerät für die Messung genutzt werden. Dazu muss die entsprechende (oben beschriebene) Gasaufbereitung vor dem Gerät installiert und betriebsbereit sein. Für die Betriebsbereitschaft der Gasaufbereitung ist lediglich die Abkühlzeit des Kühlers zum Erreichen seiner Betriebstemperatur und die Aufheizzeit der Gasentnahmesonde zu beachten.

Auswertung

Die Messdaten von den Analysatoren werden zur SPS S7 Steuerung der Vergasungsanlage der Stadtwerke Rosenheim geleitet. Dort werden sie gespeichert.

Fehlerbetrachtung

Die Querempfindlichkeiten der verschiedenen Sensoren werden beim Födisch MGA 05 intern kompensiert. Ebenso wird die Nullpunktkorrektur automatisch ausgeführt. Eine Kompensation des Drifts, Druck und der Temperatur erfolgen nicht automatisch. Tabelle 5.11 zeigt die Genauigkeiten des verwendeten Prüfgases und der MAG 05-Sensoren. Zur Gewährleistung der Sensorfunktionen im MGA 05 und Minimierung der Messfehler darf das Gerät nur mit der in Abbildung 5.7 dargestellten oder einer gleichwertigen Gasaufbereitung verwendet werden.

Tabelle 5.11 Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem Födisch MGA 05

Gas-komponente	Prüfgas		Sensor		Gesamt-unsicherheit
	Konzentration	Genauigkeit	Messbereich	Sensorgenauigkeit	
O ₂	-	-	0 – 25 Vol.-%	± 0,5 Vol.-%	± 0,5 Vol.-%
H ₂	17,40 Vol.-%	± 0,174 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 25 Vol.-%	± 1,2 Vol.-%	± 1,4 Vol.-%
CO	21,10 Vol.-%	± 0,211 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 30 Vol.-%	± 0,6 Vol.-%	± 0,8 Vol.-%
CH ₄	3,05 Vol.-%	± 0,061 Vol.-% (2 Vol.-% rel.)	0 – 15 Vol.-%	± 0,3 Vol.-%	± 0,4 Vol.-%
CO ₂	10,10 Vol.-%	± 0,101 Vol.-% (1 Vol.-% rel.)	0 – 20 Vol.-%	± 0,4 Vol.-%	± 0,5 Vol.-%
N ₂	48,35 Vol.-%	-	-	-	-

5.2 Auswertung der Messergebnisse

Bei den verschiedenen Messgeräten ist bei der Auswertung der Versuchsergebnisse zum einen zu beachten, dass kontinuierlich und diskontinuierlich gemessen wird, wodurch die Analysezeit der diskontinuierlich messenden Geräte wichtig wird. Und zum anderen, dass die Zeitstempel der einzelnen Messgeräte synchronisiert werden müssen. Unter Beachtung dieser beiden Aspekte können die Messergebnisse mit ihren Unsicherheiten der verschiedenen Messgeräte miteinander verglichen werden. Neben der Messzeitsynchronisation müssen auch die entsprechenden Querempfindlichkeiten der Messgeräte und der Restwassergehalt des Messgases nach der Kühlung (jeweils pro Messgerät) berücksichtigt werden, sofern dies nicht automatisch stattfindet.

Abbildung 5.8 zeigt die gemessene trockene Gaszusammensetzung aller vier Institute.

Die Brenngaszusammensetzung nach dem Vergaser war über beide Messtage der ersten Messkampagne hinweg stabil und reproduzierbar messbar. Zur besseren Darstellung ist in Abbildung 5.9 nur die Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration über die Zeit für alle vier Messpartner aufgetragen.

Beide Abbildungen zeigen, dass mit allen Messgeräten der Projektpartner vergleichbare

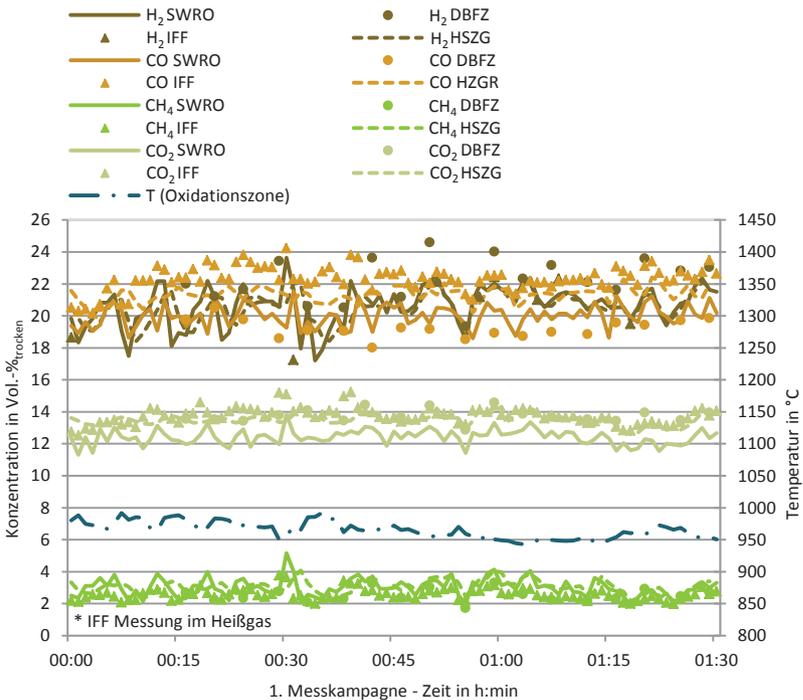


Abbildung 5.8 Gemessene trockene Gaszusammensetzung (aller vier Institute) des Vergasers der SWRO (Eigene Darstellung).

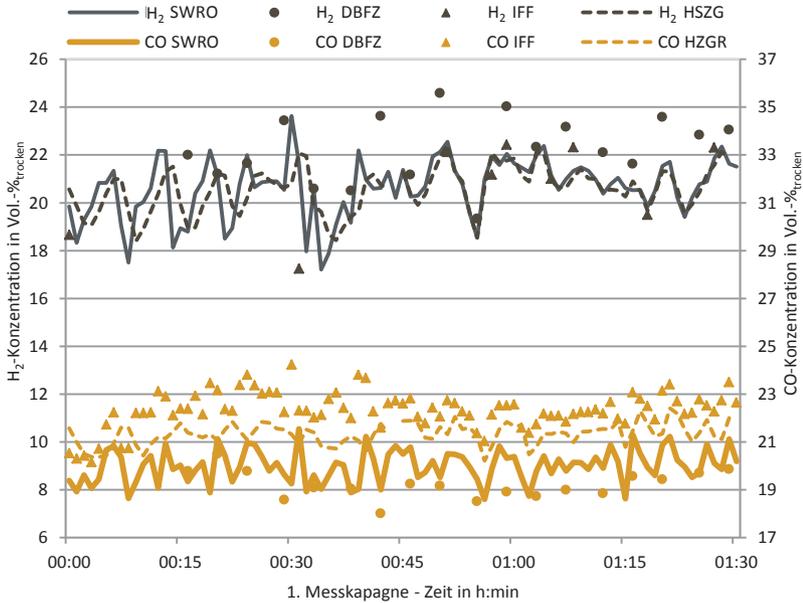


Abbildung 5.9 Gemessene H₂- und CO-Konzentrationen (aller vier Institute) des Produktgases der SWRO.

Ergebnisse erzielt werden können. Die Abweichungen der Messkurven der verschiedenen Messgeräte ist teilweise kleiner als die Schwankungen der Messkurven selbst.

Als wichtiger Indikator für die Teerbelastung des Brenngases des Vergasers der Stadtwerke Rosenheim gilt der Anteil an Methan im Brenngas. Genauere Erläuterungen dazu sind im Kapitel 5 dargestellt. In Abbildung 5.10 werden die gemessenen Methankonzentrationen der Messpartner miteinander verglichen.

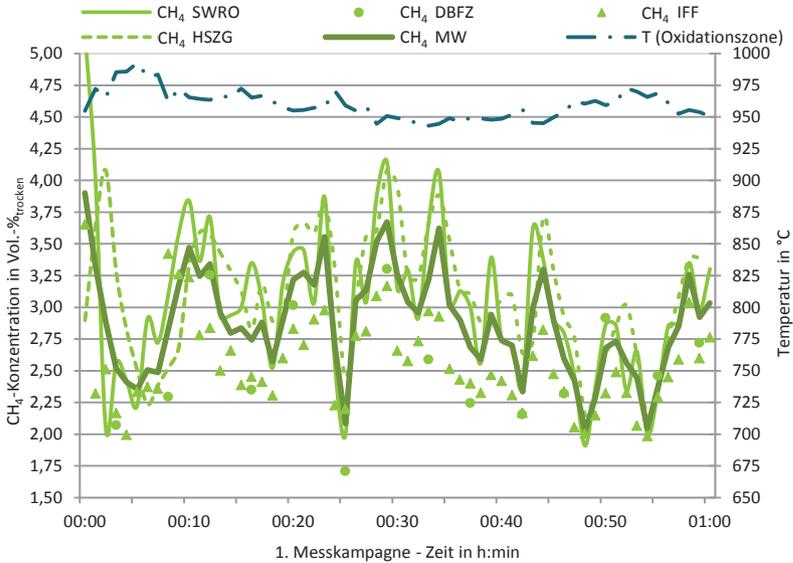


Abbildung 5.10 Gemessene CH₄-Konzentrationen (aller vier Institute) des Produktgases der SWRO.

Mit den unterschiedlichen Messgeräten FTIR, Mikro-GC, Eheim-Messkoffer und Födisch-Analysator lassen sich, wie in Abbildung 5.11 zu erkennen, die Methankonzentrationen vergleichbar messen. Diese Vergleichbarkeit der Messergebnisse war über den gesamten Messzeitraum gegeben.

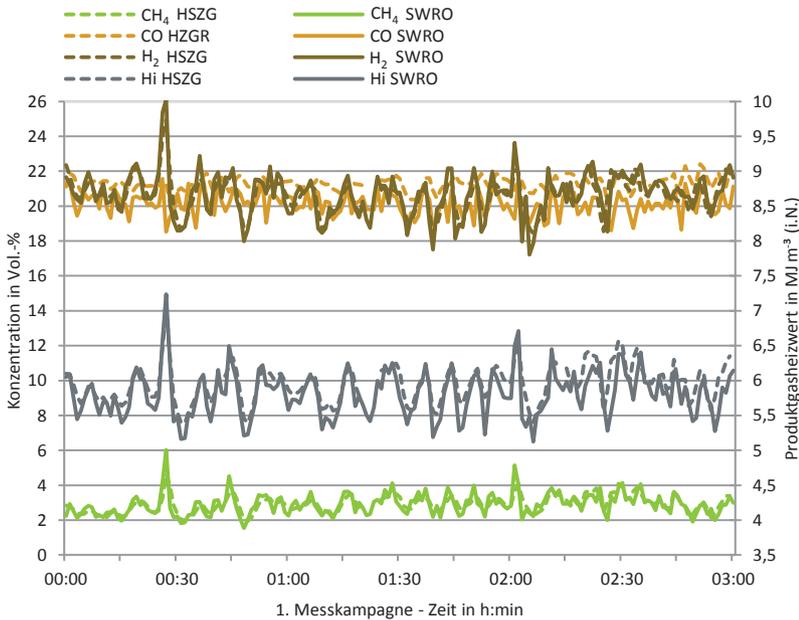


Abbildung 5.11 Gemessene (HSZG, SWRO) Brenngasgehalte und berechnete Produktgas-Heizwerte der SWRO.

Als aussagekräftige Kenngröße der Produktgasqualität hinsichtlich der weiteren energetischen Nutzung lässt sich der Heizwert aus der Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentration bestimmen. Die in Abbildung 5.12 dargestellten Heizwerte sind nur aus der Konzentration von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan berechnet, da die beiden Messgeräten (Eheim – HSZG, Födisch / MAG 05 – SWRO) Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Ethen nicht messen können. Zusätzlich sind die Punkte für den Heizwert der DBFZ-Messungen (diskontinuierlich messender Micro-GC) dargestellt. Die Kurven und Punkte der aus den Konzentrationen berechneten Brenngasheizwerte der drei Messgeräte liegen nahezu übereinander.

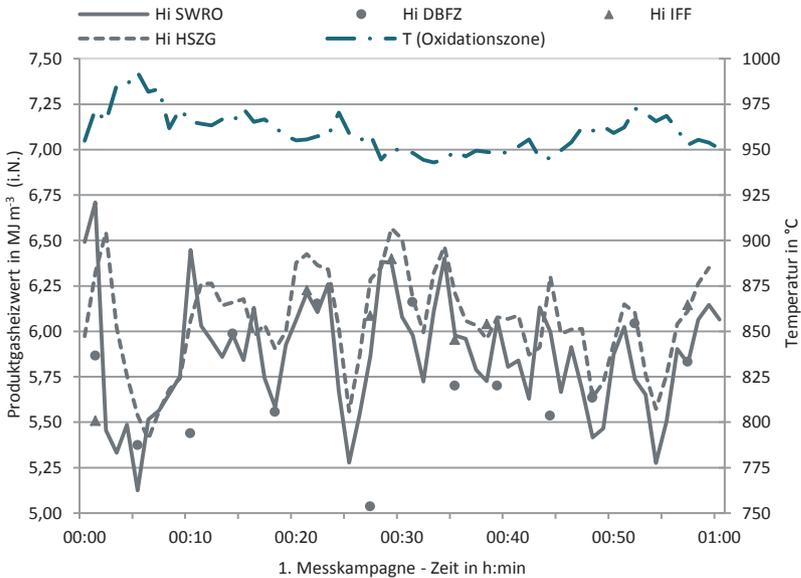


Abbildung 5.12 Produktgasheizwerte des Vergasers der SWRO.

5.3 Zwischenfazit

Anhand der Messergebnisse kann abgeleitet werden, dass alle für die Produktgasmessung genutzten Geräte für den Einsatz von Holzgas geeignet sind. Die zeitlichen Verläufe der einzelnen Gaskomponenten können durch alle Messgeräte gut abgebildet werden. Auch ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Messgeräte untereinander zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Schwankung der Messwerte der einzelnen Messgeräte ist teilweise größer als die Abweichung der Messwerte der Messgeräte untereinander.

Wichtig für die Vergleichbarkeit von Messdaten verschiedener Messgeräte ist die genaue Bestimmung der Messbedingungen, dazu zählt die Ermittlung der:

- Feuchte des Messgases im Analysator,
- Querempfindlichkeiten des Analysators,
- Messzeit des Analysators,
- Totzeit bis das Messgas den Analysator erreicht,
- Kalibrierung des Messgerätes.

Durch die in den Vergleichsmessungen festgestellte gute Übereinstimmung der Permanentgasmessergebnisse können die genutzten Messgeräte ohne Bedenken für die Analyse von Brenngas von Vergasungsanlagen genutzt werden. Jedoch haben die Auswertungen der Ergebnisse gezeigt, dass die Kalibrierung und Feststellung der Messbedingungen (Mess-

gaswassergehalt, Querempfindlichkeiten, Tot- und Analysezeiten) der Messgeräte entscheidend für die Genauigkeit und Vergleichbarkeit der Messergebnisse sind. Falls möglich, sollten alle Messgeräte, deren Ergebnisse verglichen werden sollen, mit dem gleichen Prüfgas kalibriert werden. Dieses Prüfgas sollte möglichst eine ähnliche Zusammensetzung besitzen wie das spätere Messgas. Somit können die verschiedenen Messgeräte optimal auf das Messgas vorbereitet werden.

6 Teermessung im ungereinigten Produktgas

Um Erosionen, Korrosionen oder Ablagerungen und emissionsbedingte Umweltbelastungen durch die im Produktgas enthaltenen Schadstoffkomponenten, wie Partikel, Alkalie-, Teer⁵, Stickstoff-, Schwefel- und Halogen-Verbindungen zu reduzieren, können entweder Primärmaßnahmen vornehmlich am Vergasungsreaktor oder sekundäre Maßnahmen bzw. Gasreinigungstechnik zum Einsatz kommen. Dabei ist natürlich eine Vermeidung, besonders der Teerbildung, einer Entfernung aus dem Produktgas vorzuziehen, um das Schadstoffaufkommen und den damit verbundenen apparativen Aufwand der Gasreinigung möglichst gering zu halten. Gleichzeitig verursachen die bei der Biomassevergasung entstehenden Teerkomponenten Probleme beim Dauerbetrieb von Anlagen, was erhebliche Auswirkungen auf den stabilen Anlagenbetrieb und damit zugleich auf die Wirtschaftlichkeit ausübt. Je nach Vergasungsverfahren entsteht zudem ein hochkalorisches Produkt in nicht unerheblichen Mengen, welches einmal ausgeschleust, nur schwer in das System rückführbar ist und somit die Energieausbeute negativ beeinflusst.

Um den Vergasungsprozess optimal steuern zu können und den Teergehalt allein durch Primärmaßnahmen so gering wie möglich zu halten, sind genaue Kenntnisse über die Prozessparameter und die genaue Gaszusammensetzung notwendig. Besonders für die kleintechnischen Biomassevergasungsanlagen sind besonders kostengünstige aber auch leicht handhabbare Methoden mit ausreichender Genauigkeit zur Bestimmung des Teergehalts notwendig, um Probleme frühzeitig zu erkennen und Weiterentwicklungen zu validieren. Dabei sind im Bereich der thermochemischen Biomassevergasung Bestrebungen zu erkennen, ein einheitliches Verfahren zur Teermessung zu etablieren, jedoch kommen parallel zur der Europäischen Vornorm DIN CEN/TS 15439:2006 Variationen davon sowie andere Teermessverfahren zum Einsatz.

Während des Messworkshops in Rosenheim wurden verschiedene offline Teerprobenahmeverfahren parallel angewendet und deren Ergebnisse anschließend analysiert, bewertet und miteinander verglichen. Darüber hinaus ist der Einfluss an der Analyse beteiligter externer Labore auf das Messergebnis untersucht worden.

⁵ Nach DIN CEN/TS 15439 (2006, S. 9) ist Teer der „Oberbegriff (unspezifische Bezeichnung) für die Gesamtheit aller organischen Verbindungen, die in dem Produktgas aus der Vergasung vorliegen, mit Ausnahme gasförmiger Kohlenwasserstoffe (C1 bis C6)“. Vgl. IVD (2001, S. 7).

6.1 Messverfahren

Da es sich bei Teeren um ein Stoffgemisch aus organischen Verbindungen mit teilweise stark divergierenden Eigenschaften handelt, sind die Probenahme und die Bestimmung des Teergehalts entweder sehr komplex, um die verschiedenen Anforderungen zu erfüllen, oder auf das Einsatzgebiet abzustimmen.⁶ Daher ist es auch nachvollziehbar, dass es kein Standardmessverfahren oder -gerät für die Teermessung im Produktgasen von Biomassevergasungsanlagen gibt.

Je nach Fragestellung, erforderlicher Genauigkeit, technischer Ausrüstung, verfügbarem Personal und bereitstehender Mittel kommen unterschiedliche Verfahren oder Variationen zum Einsatz. In der Tabelle 6.1 sind ausgewählte Teermessverfahren zusammengefasst, wobei es sich sowohl um periodische als auch punktuelle Messungen mit einer anschließenden Nachbereitung und Analyse der Proben handelt. Ein Überblick u. a. auch zu Online-Messverfahren ist in NEUBAUER (2008, S. 27–32) dargestellt.

Tabelle 6.1 Auswahl der in der Literatur beschriebenen Teermessverfahren. Veränderte Zusammenstellung basierend auf IVD (2001, S. 7 f.).

Methode/ Institut	Literatur	Probenahme	Dauer der Probenahme	Aufbereitung und Bestimmung des Teergehalts
BTG Niederlande	BTG (1995)	Kondensation bei 0 °C, nachgeschalteter Filter	2 h	Extraktion mit Lösungsmittel, gravimetrisch durch Verdampfen des Lösungsmittels
ETH Schweiz	HASLER et al. (1998)	Wasser bei 0 °C, Anisol bei -2 °C	2 h	Extraktion, gravimetrisch durch Verdampfen des Lösungsmittels, GC-FID
Teerprotokoll	DIN CEN/ TS 15439	Partikelfilter, Wasch- flaschen mit Isopropanol bei -20 °C	0,75 – 2 h	Extraktion mit Soxhlet-Verfahren, GC-MS oder GC-FID
DTI Dänemark	MILNE et al. (1998)	Dreistufige Probenahme: Quarzwolle bei 350, 100, 5 °C	1 – 2 h	Extraktion mit CH ₂ Cl ₂ /Aceton, Analyse mit GC-FID/GC-MS
IFF Deutschland	ZEYMER et al. (2012)	Partikelfilter, Wasch- flaschen mit Aceton bei 0 °C	0,75 – 2 h	Extraktion mit Soxhlet-Verfahren, GC-MS oder GC-FID
IVD Deutschland	MOERSCH et al. (1997)	Filter bei 110 °C zuzüglich Prozess-GC	5 – 60 min	Auswiegen, Prozess-GC-FID für BTX
KTH Schweden	BRAGE et al. (1997)	100 ml auf SPA- Röhrchen (Solid Phase Adsorption)	1 – 2 min	Extraktion mit Lösungsmittel, GC-FID
PSI Schweiz	DE SOUSA et al. (1997)	Prozess-GC	kontinuierlich	Prozess-GC-MS
RNL Dänemark	JENSEN et al. (1996)	Aceton bei -78 °C	-	gravimetrisch durch Verdampfen des Lösungsmittels GC-MS
TUV Österreich	FERCHER et al. (1998)	Filter bei 200 °C, Toluol bei 20 °C	2 h	Extraktion mit Diethylether, gravi- metrisch durch Verdampfen des Lösungsmittels
TPS Schweden	ALDEN et al. (1998)	Aceton bei 0 °C	15 min	GC-FID
VTT Finnland	STÄHLBERG et al. (1998)	Filter bei 200 °C, CH ₂ Cl ₂ im Trockeneisbad bei -79 °C	20 min	gravimetrisch durch Verdampfen des Lösungsmittels, GC-MS

6 Vgl. IVD (2001, S. 7).

Für einen Vergleich verschiedener Teermessverfahren wurde durch das ZAE und die Stadtwerke Rosenheim nach dem Teerprotokoll, durch das Fraunhofer IFF nach dem eigens entwickelten nass-chemischen, gravimetrischen Teermessverfahren und durch das DBFZ nach der SPA-Methode (Solid-phase-Adsorption) gemessen. Eine genauere Beschreibung der genutzten Verfahren im Anschluss, soll zunächst dazu beitragen, messtechnische und organisatorische Unterschiede und Gemeinsamkeiten herauszuarbeiten.

6.1.1 Teerprotokoll nach DIN CEN/TS 15439:2006

Die Beschreibung des Teerprotokolls folgt der Vornorm DIN CEN/TS 15439:2006 „Biomassevergasung – Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung“. Die technische Spezifikation enthält Verfahren zur Probenahme und Analyse von Teeren und Partikeln in Produktgasen aus Biomassevergasern bei atmosphärischen oder druckaufgeladenen Betrieb. Zu beachten ist dabei, dass es sich nicht um Verfahren zur Analyse von Rauch- oder Autoabgasen handelt, da die Anwendung bei der Probenahme von organischen Verbindungen in Spurenkonzentrationen nicht vorgesehen ist. Der Anwendungsbereich für die Probenahme und Analyse von Teeren beschränkt sich auf den Konzentrationsbereich von 1 – 300.000 mg m⁻³ (i. N.).

Allgemein ermöglicht das Verfahren nach DIN CEN/TS 15439:2006 die Bestimmung von folgenden Parametern:

- die Konzentration des gravimetrisch bestimmbaren Teers;
- die Konzentration von einzelnen organischen Verbindungen;
- die Summe der Konzentrationen der identifizierten, im Anhang B der DIN CEN/TS 15439:2006 aufgeführten, mit GC nachweisbaren Verbindungen;
- die Summe der Konzentrationen aller mit GC nachweisbaren Verbindungen, mit Retentionszeiten im Bereich von Benzen bis Coronen, berechnet als Naphthalen (mit Ausnahme von Benzen);
- die Konzentration von Partikeln.

Messprinzip

Das Messprinzip ist gekennzeichnet durch eine diskontinuierliche, extraktive Probenahme eines repräsentativen Teils eines Produktgasstroms unter isokinetischen Bedingungen⁷, der Partikel bzw. organische Verbindungen (> C6) mit einer Konzentration von > 20 mg m⁻³ (i. N.) bzw. > 1 mg m⁻³ (i. N.) enthält. Für die Bestimmung der Teerkonzentration in Produktgasen ist neben der Probenahme die Analysemethode von entscheidender Bedeutung. Sofern nur eine Teerprobenahme erfolgt, ist die isokinetische Probenahme nur dann **nicht** erforderlich, sofern die Messung

- an druckaufgeladenen Vergasern oder
- an großen Vergasern mit großem Rohrdurchmesser (> 0,35 m) stattfindet oder sofern
- die Temperatur des Produktgases an der Probenahmestelle 350 °C übersteigt.⁸

⁷ Nach DIN CEN 15439 (2006, S. 8) liegt eine „isokinetische Probenahme bei einer Fließrate, bei der die Geschwindigkeit und Richtung des Gases, das in die Probedüse eintritt, gleich sind denen, die das Gas in der Leitung an der Probenahmestelle hat“ vor.

⁸ Vgl. DIN CEN 15439 (2006, S. 13).

Probenahme

Die Probenahme von organischen Verbindungen (Teer) richtet sich nach der Vornorm DIN CEN/TS 15439. Danach sind Proben von Teeren und Partikeln an der Probenahmeöffnung des Vergasers so zu entnehmen, dass weder Produktgas aus dem System austreten noch Sauerstoff eintreten kann. Wie in Abbildung 6.1 zu sehen, umfasst die Probenahmeanordnung eine beheizte Entnahmesonde (Modul 1), einen beheizten Partikelfilter (Modul 2) und eine Kolonne von Waschflaschen (Modul 3), die mit dem Lösemittel Isopropanol (C_3H_8O) gefüllt sind. Das Gasvolumen wird im wasserfreien Zustand mit einem Gaszähler gemessen (Modul 4).

Die Tabelle 6.2 enthält ergänzend eine Kurzbeschreibung der einzelnen Module und deren Funktion. Grundsätzlich müssen, wie in der DIN CEN 15439 (2006, S. 13 f.) beschrieben, folgende Anforderungen an die Probenahmeausrüstung erfüllt sein:

- Die Fließraten durch die Impingerflaschen müssen zwischen $0,1$ und $0,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (i. N.) liegen.
- Die Ausrüstung muss gasdicht sein.
- Die Temperaturen der Probenahmeanordnung müssen zwischen 100 und $125 \text{ }^\circ\text{C}$ bei der Vergasung mit Aufwind und zwischen 300 und $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bei der Vergasung mit Abwind, der Wirbelschicht- und der Flugstromvergasung sein.
- Die Gasgeschwindigkeiten von der Düse zum Partikelfilter müssen mehr als 25 m s^{-1} betragen, um eine Ablagerung von Partikeln zu vermeiden.

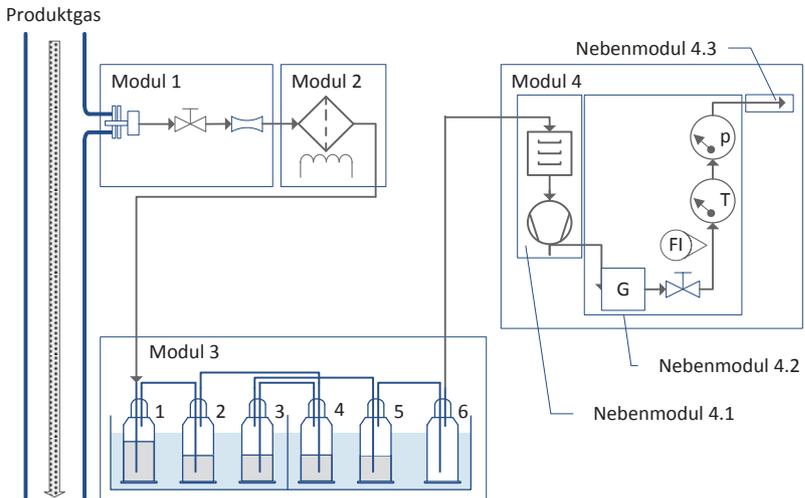


Abbildung 6.1 Prinzip der Probenahme nach DIN CEN 15439:2006. Veränderte Darstellung basierend auf DIN CEN 15439 (2006, S. 12).

Tabelle 6.2 Modulbeschreibung nach DIN CEN 15439:2006.

	Funktion	Beschreibung der Ausrüstung
Modul 1 (Gasvorbehandlung)	Gaskühlung, Druckminderung	Probenentnahme, Ventil, Düse
Modul 2 (Partikelabtrennung)	Abtrennung und Sammlung von Feststoffen	beheizter Filter
Modul 3 (Teerabtrennung)	Wasserabtrennung und teilweise Teerkondensation	Kühler mit Lösemittel Flasche 1 → 35 °C - 40 °C, C ₃ H ₈ O
	Teerabtrennung	Impinger mit Lösemittel (vier Impingerflaschen, einige mit Glasfritten) Flasche 2 → 35 °C - 40 °C, C ₃ H ₈ O Flasche 3 → 35 °C - 40 °C, C ₃ H ₈ O Flasche 4 → -15 °C - -20 °C, C ₃ H ₈ O Flasche 5 → -15 °C - -20 °C, C ₃ H ₈ O
	Tropfenabscheidung	leerer Impinger (eine Flasche mit Glasfritte) Flasche 6 → -15 °C - -20 °C, leer
Modul 4	Volumenerfassung	-
Nebenmodul 4.1	Ansaugen des Gases	Gastrocknung, Pumpe
Nebenmodul 4.2	Gasvolumenintegration	Gaszähler, Nadelventil, Rotameter, Messung Temperatur und Druck
Nebenmodul 4.3	Überführung von Abgasen	Entlüftung

Die Probenahme muss, außer in Ausnahmefällen, isokinetisch erfolgen. Das bedeutet, dass in die Sonde einströmendes Gas die gleiche Geschwindigkeit aufweisen muss, wie das im Rohr strömende Gas. Die Geschwindigkeit des Entnahmestroms darf dabei nach VDI 2066 nur -5 % bis +15 % von der Gasgeschwindigkeit abweichen. Im konkreten Fall wurde die Probenahmepumpe jedoch unter Volllast betrieben, da die Probenahme über 350 °C stattfand und daher eine isokinetische Entnahme nicht notwendig war.

In Abbildung 6.2 ist die Zulaufströmung am achsparallel angeströmten, dünnwandigen Entnahmerohr im Parallelstrom bei unterschiedlichen Absaugverhältnissen dargestellt, wobei nur im Fall (a) eine korrekte isokinetische Probenahme zu sehen ist. Im Fall (b) ist die Geschwindigkeit zu niedrig, so dass im Verhältnis mehr große Partikel gesammelt werden, als sich im ursprünglichen Gasstrom befinden. Im Fall (c) ist die Absauggeschwindigkeit größer als die Gasgeschwindigkeit im Rohr. Größere Partikel können aufgrund ihrer Trägheit die Richtung nicht so schnell ändern, weshalb man einen Minderbefund erhält. Durch eine etwas höhere Absauggeschwindigkeit ist der prozentuale Fehler geringer als bei einer niedrigeren Absauggeschwindigkeit. Deshalb wird die Regelung bei der Probenahme so eingestellt, dass die Geschwindigkeit 5 % über dem Sollwert und somit in der Mitte des erlaubten Bereichs nach der VDI 2066 liegt. Die isokinetische Entnahme des Produktgases ist auch dann wichtig, wenn nur der Teergehalt bestimmt werden soll, sofern die Temperatur an der Entnahmestelle weniger als 350 °C beträgt, da die Teerverbindungen in diesem Fall an Partikeln kondensieren.

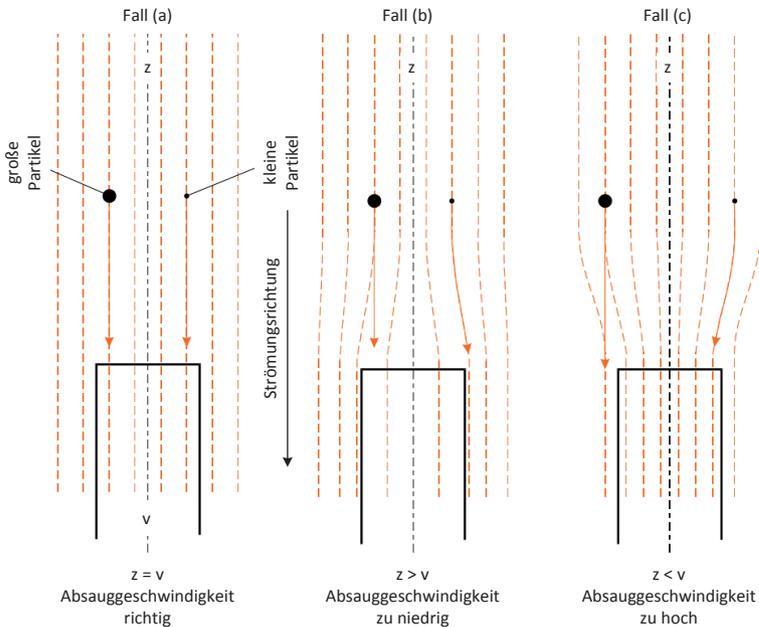


Abbildung 6.2 Zulaufströmung am achsparallel angeströmten, dünnwandigen Entnahmerohr im Parallelstrom. Veränderte Darstellung basierend UBA (2008, S. 18) und ESCHRICH (1999, S. 50).

Die Dauer der Probenahme hängt v. a. von der Konzentration des Teers im Produktgas ab. Laut Empfehlung der DIN CEN 15439 (2006, S. 19) ist das minimale Probenahmenvolumen von $0,1 \text{ m}^3$ (i. N.) bei allen Arten von Produktgas aus der Vergasung nicht zu unterschreiten. Weiterhin sollte der Gesamtgehalt an Teer in der Lösung mindestens 5 g kg^{-1} Lösung für die gravimetrische Analyse und 10 mg kg^{-1} Lösung für jede durch GC analysierte Verbindung aufweisen, wobei jedoch 10- bis 100-fach höhere Konzentrationen in der Probe anzustreben sind. Bei gewöhnlichen Teerkonzentrationen im ungereinigten Produktgas einer Holzvergasung von über 1 g m^{-3} (i. N.) kann damit die berechnete Mindestprobenahmedauer kleiner 30 min sein. Da jedoch bei der konkret bemessenen Anlage Teerkonzentrationen unter 1 g m^{-3} (i. N.) möglich sind, wurde eine Probenahmedauer von 45 min angestrebt.

Probenaufbereitung

Die Probenlösung ist dicht verschlossen, in einer dunklen Flasche und bei Temperatur unter $5 \text{ }^\circ\text{C}$ zu lagern und die Analyse innerhalb eines Monats nach der Probenahme durchzuführen. Zudem ist der Inhalt des Partikelfilters sowie die Filterpatrone in einem Gefäß mit Isopropanol und dichtem Schraubverschluss aufzubewahren. Bevor jedoch eine Teeranalyse erfolgen kann, sind den Partikeln und der Filterpatrone anhaftender Teer mittels Soxhlet-Verfahren zu extrahieren und anschließend der Probenlösung hinzuzufügen. Eine

genaue Anleitung dazu ist in der DIN CEN 15439 (2006, S. 23 f.) beschrieben. Da jedoch im konkreten Fall das Gas mit über 400 °C entnommen und alle Leitungen auf 350 °C beheizt waren, fand keine Extraktion des Filtermaterials und der Filterpatrone statt.

Analyse

Die Probenahme und Probenaufbereitung nach der DIN CEN 15439 (2006, S. 24 f.) ermöglicht eine gravimetrische Bestimmung der Teermasse und eine Analyse der einzelnen Verbindungen im Teer durch GC-MS oder GC FID. Auch hier gibt die DIN CEN 15439 (2006, S. 23 – 27) eine genaue Anleitung. Im konkreten Fall wurden die Proben zu unterschiedlichen, zertifizierten Laboren eingeschickt, die die in Tabelle 6.3 aufgelisteten Messverfahren zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe nutzen.

Tabelle 6.3 Messverfahren der Labore zur Kohlenwasserstoffbestimmung der Extraktionsproben.

Analysierbare Komponenten	Methode	Messverfahren
Labor 1		
BTEX	DIN 38407-F9-A	Headspace GC/FID
PAK	DIN 38407-F39	Extraktion mit Hexan, GC/MS
Phenol	mod. EPA (WES 421-A)	–
Labor 2		
BTEX	DIN 38407-F9-1	Headspace GC/FID
PAK	DIN EN ISO 17993	HPLC-FLD
Labor 3		
Gesamt	DIN CEN/TS 15439	GC/MS (verschiedene Säulen für Leicht- und Schwerflüchtige)

Vorteile

Die Vorteile des Teerprotokolls nach DIN CEN/TS 15439:2006 liegen vor allem:

- in der umfangreichen Dokumentation durch die Vornorm DIN CEN/TS 15439:2006, was eine gute Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Messungen an verschiedenen Anlagen ermöglicht;
- in der Erfassung sowohl leicht als auch schwer flüchtiger Teerbestandteile und somit in der umfassenden Bestimmung der absoluten Teerbelastung und Teerzusammensetzung;
- in der Trennung von Probenahme und Nachbehandlung der Probe, wodurch die Durchführung mehrerer Messungen nacheinander möglich ist,
- bei einer isokinetischen Probenahme in der gleichzeitigen Erfassung der Staubbelastung des Probengases.

Hingegen entstehen die Nachteile zum einen durch den hohen apparativen Aufwand des Teerprotokolls, was folgende Einschränkungen verursacht:

- Der hohe Zeitbedarf für Auf- und Abbau und die zudem lange Probenahmedauer erlaubt besonders bei Feldmessungen nur wenige Einzelmessungen.
- Die hohen Ausrüstungs- und Personalkosten sowie zusätzlichen Kosten für die Analysen der Extraktionsproben führen zu hohen Kosten pro Teermessung.
- Durch die vielen Verbindungen der einzelnen Ausrüstungsgegenstände, u. a. von Metall auf Glas, können Dichtheitsprobleme auftreten, die Messergebnisse verfälschen bzw. Messungen unbrauchbar machen. Eine Falschlufkontrolle (O_2 -Messung) ist empfehlenswert.
- Letztlich ist geschultes und eingearbeitetes Personal eine zwingende Voraussetzung, um Fehler bei der aufwendigen Probenahme zu minimieren und vergleichbare Messergebnisse zu erhalten.

Fehlerbetrachtung

Folgende Fehlerquellen müssen berücksichtigt und möglichst minimiert werden:

- Die Probenahme muss, sofern eine gleichzeitige Bestimmung der Partikelbelastung angestrebt ist, isokinetisch erfolgen.
- Teerkondensation in der Probenahmeausrüstung, der Filterhülse, in dem Filterinhalt und Ventil bei zu geringer Produktgastemperatur und unzureichender Begleitheizung.
- Überprüfung der Dichtheit mittels Sauerstoffsensoren am Auslass der Probenahmepumpe.

6.1.2 Nass-chemisches, gravimetrisches Teermessverfahren (IFF-Methode)

Das Verfahren der nass-chemischen, gravimetrischen Teermesstechnik des Fraunhofer IFF ist grundlegend eine Vereinfachung des Teerprotokolls nach DIN CEN/TS 15439, um ein leichter handhabbares und robusteres Verfahren für Feldmessungen zu etablieren.

Messprinzip

Abweichend zum Teerprotokoll werden die Teerverbindungen des Brenngases in einem eisgekühlten Filter bei ca. 0 °C möglichst vollständig in einer Extraktionshülse auskondensiert. Das Produktgas kann dabei mit Temperaturen bis zu 600 °C isokinetisch direkt aus der Rohrleitung oder mit einem festen Volumenstrom in den Filter gesaugt werden. Nach der Extraktionshülse wird das abgesaugte Brenngas durch zwei mit Lösungsmittel (z. B. Aceton) gefüllte, nacheinander geschaltete Waschflaschen und durch eine dritte, leere Waschflasche geleitet, um die im Gas verbliebenen Teerbestandteile aus dem Gas zu waschen. Die Probenahmezeit liegt bei diesem Messsystem bei einem abgesaugten Brenngasvolumenstrom von max. 5 L min⁻¹ (i. N.) pro min abhängig von der Teerkonzentration im Produktgas bei ca. 30 min.

Probenahme

Das Analysensystem besteht aus der ersten Kühlfalle mit Extraktionshülse, einer zweiten Kühlfalle mit drei Waschflaschen (1. und 2. mit Aceton befüllt, 3. leer) und der Absaugvorrichtung (Trockenturm, Pumpe, Gasuhr, Druck- und Temperaturmessung) und ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

nicht entzünden kann, sondern im Wasserbad gefangen wird. Weiterhin ist es anzuraten, die Arbeiten am Soxhlet unter einem Abzug durchzuführen. Die Extraktionshülse enthält nach der Bearbeitung im Soxhlet ausschließlich Staubpartikel.

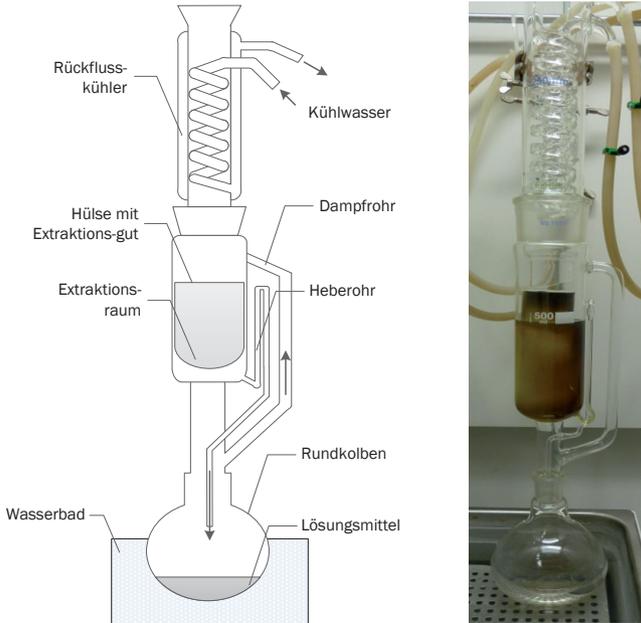


Abbildung 6.4 Soxhlet-Apparatur zur Aufbereitung der Extraktionshülsen. Veränderte Darstellung basierend auf NOKÉ et al. (2013, S. 165), © IFF.

Analyse

Die Probenahme und Probenaufbereitung der nass-chemischen, gravimetrischen Teermesstechnik des Fraunhofer IFF ermöglichen eine gravimetrische Bestimmung der Teermasse und eine Analyse der einzelnen Verbindungen im Teer durch GC-MS oder GC FID.

Vor der Probenahme wird das Leergewicht der Extraktionshülsen bestimmt. Dazu werden die Hülsen im Trockenschrank bei 50 °C drei Stunden getrocknet und dann gewogen. Nach der Probenahme werden die beladenen Hülsen wieder drei Stunden bei 50 °C getrocknet. Anschließend wird erneut ihr Gewicht bestimmt. Dieses ist die Summe aus Hülse, Staub- und Teerbeladung, wobei die Trennung der Staub- und Teerbestandteile in der Extraktionshülse mit dem Soxhlet-Apparat stattfindet. Als letzter Schritt wird die Hülse erneut getrocknet und deren Gewicht bestimmt. Aus der Differenz des Hülsengewichts mit Teer und Staub (Gesamtbeladung) und des Hülsengewichts mit Staub kann das Gewicht der Teerbestandteile, wie in Formel 4 dargestellt, bestimmt werden.

$$m_{\text{Teer}} = m_{\text{Hülse, Teer+Staub}} - m_{\text{Hülse, Staub}} \quad (4)$$

m_{Teer}	Teergewicht in g
$m_{\text{Hülse, Teer+Staub}}$	Hülsengewicht mit Staub- und Teerbelastung bzw. Gesamtbelastung in g
$m_{\text{Hülse, Staub}}$	Hülsengewicht mit Staub in g

Die Differenz des Hülsengewichts mit Staub und dem Ursprungsgewicht der Hülse ergibt das Gewicht der Staubpartikeln (Formel 5).

$$m_{\text{Staub}} = m_{\text{Hülse, Staub}} - m_{\text{Hülse}} \quad (5)$$

m_{Staub}	Staubgewicht in g
$m_{\text{Hülse}}$	Hülsengewicht (Leergewicht nach Trocknung) in g
$m_{\text{Hülse, Staub}}$	Hülsengewicht mit Staub in g

In Kombination mit dem normierten Absaugvolumen und den bestimmten Staub- und Teergewichten kann die Staub- und Teerbelastung (Formel 6 und Formel 7) des Produktgases ermittelt werden.

$$c_{\text{Teer}} = \frac{m_{\text{Teer}}}{V_{\text{Absaug}}} \quad (6)$$

$$c_{\text{Staub}} = \frac{m_{\text{Staub}}}{V_{\text{Absaug}}} \quad (7)$$

c_{Teer}	Teerbelastung in g m^{-3} (i. N.)
c_{Staub}	Staubbelastung in g m^{-3} (i. N.)
V_{Absaug}	Absaugvolumen in m^3 (i. N.)

Darüber hinaus wurde das Extrakt zusammen mit dem Inhalt der beiden Waschflaschen der jeweiligen Messung zur Zusammensetzungsanalyse der Teere mittels GC analysiert. Dabei wird die flüssige Probe in den Gaschromatographen eingespritzt und analysiert. So sind neben Naphthalin u. a. auch Phenanthren, Fluoranthren und Pyren sowie die Monoaromaten Benzol, Toluol, Xylol und Phenol detektierbar.

Fehlerbetrachtung

Folgende Fehlerquellen sind bei wiederholenden Messungen und der sich anschließenden Auswertung zu berücksichtigen:

- Absaugvorgang während der Probenahme. Nur bei einer isokinetische Probenahme sind repräsentative Stichproben zu erwarten (unter Berücksichtigung der Probegastemperatur).
- Lösungsmittelverdunstung (wird dann im Volumenzähler als „Brenngas“ erfasst).
- Verlust leichter Teere beim Extrahieren und Trocknen der Extraktionshülse (z. B. Benzol).
- Genauigkeit der Laborwaage.
- Gewichtsverfälschung der Extraktionshülse durch das Handling während der Messung und späteren Aufbereitung.

Vorteile

Das beschriebene nass-chemische, gravimetrische Teermessverfahren (IFF-Methode) bietet trotz vorangestellter möglicher Fehlerquellen folgende Vorteile:

- Geringer apparativer Aufwand, daher gut für Feldmessungen geeignet.
- Geringe Vor- und Nachbereitungszeit der einzelnen Messungen, daher viele Messungen in kurzer Zeit möglich.
- Durch die Trennung von Probenahme und Nachbehandlung der Extraktionshülse mehrere Messungen möglich.
- Erfassung der Staubbeladung des Probengases möglich.
- Wenig Dichtheitsprobleme, da fast alles Edelstahlverbindungen und kein Übergang Edelstahl auf Glas.
- Bestimmung der absoluten Teerbeladung und Teerzusammensetzung möglich.

Nachteile

Daneben ist beim das nass-chemischen, gravimetrischen Teermessverfahren mit folgenden Einschränkungen zu rechnen:

- Verlust von Teilen der leicht flüchtigen Komponenten (BTX) bei der Nachbereitung.
- Hoher Zeitaufwand zur Nachbehandlung jeder Extraktionshülse (4 h pro Extraktion, in Abhängigkeit von Teerbeladung).
- Genauigkeit des Messverfahrens stark von der Genauigkeit der Waage (Extraktionshülsengewicht) abhängig.
- Keine genormte Standardmessung wie z. B. das Teerprotokoll.

6.1.3 SPA-Verfahren – Solid Phase Adsorption

Der grundlegende zentrale Mechanismus des SPA-Verfahrens ist die Wechselwirkung des Analyten mit einer stationären (SPA-Festphasenmaterial) und einer mobilen Phase (Produktgas). So treten bei der Probenahme Adsorptionsprozesse und bei der Probenaufbereitung Extraktionsprozess zwischen fester (stationärer) und flüssiger (mobiler) Phase auf. Sind die Wechselwirkung des Analyten mit der festen Phase schwächer als mit einem geeigneten Lösemittel, kann nach der Probenahme mit einem geeigneten Verfahren der Analyt eluiert werden.

Das SPA-Verfahren stellt im Vergleich zum Teerprotokoll und zu Variationen davon, wie z. B.

dem nass-chemischen, gravimetrischen Teermessverfahren des Fraunhofer IFF, eine günstigere und einfachere (geringer Probenahmeaufwand) Offline-Variante zur Teermessung dar. Bereits 1997 wurde es durch BRAGE et al. (1997, S. 137 – 142) als ein alternatives Verfahren zur Teerprobenahme und -analyse vorgestellt. Die nachfolgende Beschreibung folgt ZEYMER et al. (2012, S. 20 – 21) und BRAGE et al. (1997, S. 137 – 142).

Messprinzip

Die Festphasenadsorption (Solid-Phase-Adsorption bzw. SPA) ist eine verbreitete Methode der Probenanreicherung. Das eingesetzte LC-NH₂-Material ist für die Adsorption von sowohl unpolaren als auch leicht sauren Stoffe geeignet. Es besitzt außerdem eine aliphatische Aminopropyl-Gruppe, die an eine Silicatoberfläche angelagert ist. Die zu extrahierenden Komponenten reichern sich auf speziellen Adsorbentien an und sind anschließend mit einem Lösungsmittel möglichst vollständig zu eluieren. Durch Auswahl des Adsorbens (Festphasenmaterial) und eines geeigneten Elutionsmittels ist neben der Extraktion eine Abtrennung von Matrixbestandteilen möglich. Eine Vielfalt an chemisch modifizierten Silikaphasen (z. B. Reversed-Phase mit n-Alkyl-, Cyanopropyl-, Phenylgruppen etc.), die zur Extraktion eingesetzt werden können, deckt einen breiten Polaritätsbereich ab.⁹

Für die Bestimmung des Teergehalts mittels SPA-Methode ist zunächst eine Septumhalterung an der gewünschten Messstelle zu montieren (siehe Abbildung 6.5). Dabei muss sichergestellt werden, dass die Probenahmestelle mit Produktgas durchströmt und die ma-

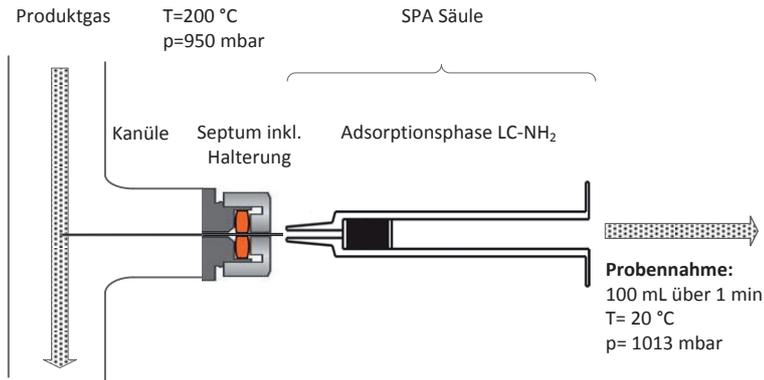


Abbildung 6.5 Schema der Probenahme mittels Kühlfalle. Eigene Darstellung.

9 Vgl. dazu die Angaben in SIGMA-ALDRICH (1998, S. 2)

ximale Septumtemperatur nicht unterschritten wird. Zur Bestimmung des Dosiervolumens wird in den Gasausgang der SPA-Säule eine gasdichte Spritze und auf den Gaseingang eine Kanüle (z. B. 70 mm, mit Schutzhülle) montiert. Anschließend wird mit der Kanüle das Septum durchstoßen und bis zum Anschlag in das Rohr hineingeführt. Die Länge des Probenahmestutzens bzw. der Kanüle muss vor der messung so gewählt werden, dass beim Einstechen bis zum Anschlag die Kanülenspitze in der Rohrmitte endet.

Weiterhin ist darauf zu achten, dass die Nadel nicht knickt. Bei hoher Staubbelastung des ungereinigten Produktgases können Verstopfungen durch Spülen mit Inertgas beseitigt werden.

Während der Zeitdauer von einer Minute werden nun die Spritze auf- und damit 100 mL des Produktgases durch die SPA-Säule gezogen.¹⁰ Die Spritze wird mit SPA-Säule und Kanüle entfernt und die Öffnung der SPA-Säule an der Stelle der vorher montierten Spritze mit einem Silikonstopfen verschlossen. Die Spritzennadel verbleibt auf der SPA-Säule und wird mit der Schutzhülle verschlossen. Bis zum Versand sollten die dicht verschlossenen Säulen dunkel im Kühlschrank gelagert werden.

Probenaufbereitung

Die Beschreibung der Extraktion der auf der SPA-Säule angereicherten Teerbestandteile (auch als SPE bzw. Solid Phase Extraction bezeichnet) bezieht sich dabei auf Säulen mit 500 mg Festphasenmaterial (Adsorbens). Generell sollte, wenn möglich, die Probenaufbereitung innerhalb von fünf Stunden nach der Probenahme erfolgen, um den Verlust eher leicht flüchtiger BTX-Komponenten (Benzol, Toluol, Xylol) zu minimieren.

Die Elution der Analyte (hier Teere) erfolgt durch das Durchleiten eines Elutionsmittels, um die Analyt/Sorbens-Wechselwirkung zu brechen. Laut BRAGE et al. (1997) ist zur Extraktion der aromatischen Verbindungen zunächst die Nadel mit 0,5 mL Dichlormethan in einer 2-mL-Ampulle, die zuvor mit 4 mg des internen Standards tert-Butylcyclohexan (TBCH) versehen wurde, zu waschen. Anschließend ist das LC-NH₂-Sorbensmaterial mit 3 x 0,5 mL Dichlormethan in die Ampulle zu spülen. Dazu ist mittels Helium- oder Stickstoffdruckbeaufschlagung die Fließgeschwindigkeit auf 2 mL min⁻¹ einzustellen. Für die Extraktion der Phenole kommt danach ein Gemisch (3 x 0,5 mL) aus Acetonitril, Dichlormethan und 2-Propanol im Verhältnis 8:1:1 (V/V) und P-Ethoxyphenol als interner Standard zum Einsatz. Abschließend sind drei Stunden vor der GC-Analyse ca. 100 – 300 µL N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) der Extraktionslösung hinzuzufügen, um die Trennung von Kresolen und Xylenen zu ermöglichen.

¹⁰ BRAGE et al. (1997, S. 138 f.) sieht vor der Probenahme eine Konditionierung der SPA-Säule vor. Dazu ist ein Unterdruck an die SPA-Säule anzulegen, um so 0,5 mL Dichlormethan durch die Adsorptionsphase zu saugen. Anschließend ist eine fünfminütige Trocknung bei 125 °C vorzusehen. Um danach den Kontakt mit der Umgebungsluft zu minimieren, ist die SPA-Säule zu verschließen und vor sowie nach der Probenahme in einer gasdichten Verpackung aufzubewahren.

Analyse

Die Analyse der Proben kann hausintern oder in einem externen Labor durchgeführt werden. Die hier vorgestellte Analysemethode ist in LILIEDAHL (2000) beschrieben und ist die interne Methode des Royal Institute of Technology (KTH) in Schweden. Bei der SPA-Methode ist keine gravimetrische sondern nur eine analytische Auswertung möglich. Nach Bestimmung der adsorbierten Komponenten und deren Beladung ist lediglich eine Addition zu einer Gesamtbeladung möglich.

Die Kalibrierung wird nach der internen Standardmethode durchgeführt, um die vom Detektor erhaltenen Daten quantitativ auswerten zu können und somit unter geeigneten Bedingungen eine quantitative Bestimmung der untersuchten Komponenten zu erlauben.

Als Messgröße dient die Fläche unter einem Peak. Bei exakt symmetrischen (Gauß-)Peaks kann auch die Peakhöhe als Maß herangezogen werden. Peakfläche bzw. Peakhöhe sind dann proportional zur Menge der zu analysierenden Substanz. Das Detektorsignal ist jedoch außer von der Konzentration des Analyten auch stark von dessen Extinktionskoeffizienten abhängig. So können zwei Substanzen in einer Lösung durchaus die gleiche Konzentration besitzen, aber in der Messung eine gänzlich andere Peak-Fläche/-Höhe ergeben. Aus diesem Grund sollte bei quantitativen Analysen vorzugsweise mit einem internen Standard gearbeitet werden oder ein vergleichbarer Korrekturfaktor verwendet werden. Somit lässt sich für jede Substanz i ein Response-Faktor (f_i) nach folgenden Zusammenhängen (Formel 8) ermitteln:

$$f_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (8)$$

f_i	Response-Faktor der Komponente i [-]
a_i	Fläche der Komponente i [$A_i A_{\text{ISTD}}^{-1}$]
m_i	Masse der Komponente i [$\text{mg}, \text{mg}_{\text{ISTD}}^{-1}$]

Um unbekannte Analyte quantitativ auszuwerten, wird im konkreten Fall der durchschnittliche Response-Faktor der Analyten genutzt.

Das Probenvolumen von 1 μL wird mit einem GC/FID untersucht. Die Auftrennung erfolgt mit einer unpolaren Silizium-Trennsäule. Das Verdünnungsverhältnis liegt je nach Ausgangskonzentration bei 1:20 bis 1:100. Dabei herrschen folgende GC-Bedingungen:

- Injektor-/Detektortemperatur: 280/300 °C;
- Trägergas: Helium;
- Flussrate: 0,7 mL min⁻¹;
- GC-Temperaturprogramm bei Aromaten: 3 min bei 40 °C , Aufheizen auf 300 °C (8 °C min⁻¹), Haltezeit von 3 min;
- GC-Temperaturprogramm bei Phenolen: 3 min bei 90 °C , Aufheizen auf 280 °C (6 °C min⁻¹), Haltezeit von 2 min.

Fehlerbetrachtung

Folgende Fehlerquellen sind bei der Anwendung der SPA-Methode und der anschließenden Probenaufbereitung und -analyse zu berücksichtigen:

- Ungleichmäßige und/oder unvollständige Probenahme durch Verstopfung der Kanüle oder zu hohen Unterdruck in der Messgasleitung. Ein Aufziehen von 100 mL Produktgas kann nicht vollständig erfolgen oder es entsteht ein Unterdruck im Kolben, weshalb das Probenahmenvolumen nicht eindeutig bestimmbar ist.
- Lange Lagerung und Transport der Proben. Durch eine lange Lagerung vor und durch den Transport zum Analytiklabor (z. B. KTH Stockholm) kann es zu Verfälschungen kommen. Die Lagerung der Proben sollte dunkel und kühl erfolgen.

Vorteile

Das beschriebene SPA-Verfahren bietet trotz vorangestellter möglicher Fehlerquellen folgende Vorteile:

- Stichprobenmessung mit kurzer Probenahmezeit und Möglichkeit zur Korrelation zu anderen Gasbestandteilen oder zum Betriebszustand der Anlage.
- Einfache Probenahme.
- Schnelle Extraktion und Automatisierung durch Kopplung an eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.
- Geringerer organischer Lösemittelverbrauch.

Nachteile

Daneben ist beim SPA-Verfahren mit folgenden Einschränkungen zu rechnen:

- Nur für bestimmte Teerverbindungen geeignet. Einschränkungen hinsichtlich schwerer Teere, die sich eher schlecht extrahieren lassen.¹¹
- Geringes Temperaturniveau der Probenahme.
- Bestimmung des Gesamtteergehaltes nur durch Addition der gemessenen und bestimmaren Teerkomponenten möglich, nicht gravimetrisch.
- Umgehende Analyse der Probe nach der Probenahme notwendig, um die Konzentration leichtflüchtiger Komponenten exakt bestimmen zu können.
- Stichprobe (sehr kurze Probenahmezeit 1 min), daher für belastbare Teerbela-dung stabiler Anlagenbetrieb oder mehrere Messungen notwendig

6.2 Auswertung der Analyseergebnisse

Durch die Vielzahl an Probenahme- und Messverfahren zur Teer- und Produktgasanalytik mit den unterschiedlichen Messgeräten der einzelnen Institute wurden die Messungen auf zwei Messkampagnen verteilt.

Bei der erste Messkampagne wurde der Fokus auf die Produktgasanalytik gelegt, wobei auch ein Teil der Teeranalytik zum Einsatz kam. Gegenstand der zweite Messkampagne war dann die Teeranalytik. Im Folgenden werden die Ergebnisse der verschieden Projektpartner zusammen dargestellt. Im Vordergrund steht dabei der Vergleich:

- der Messergebnisse nach Teerprotokoll durch das ZAE und SWRO mit Analyse in unterschiedlichen Laboren,
- der Messmethoden nach Teerprotokoll und SPA-Methode,
- von Teerprotokoll, IFF-Kühlfallen-, sowie SPA-Methode hinsichtlich der ermittelten Teerbestandteile und Gesamtteergehalt,
- der Ergebnisse der Analysen durch das Standardlabor der Projektpartner,
- der SPA-Messergebnisse mit dem Methangehalt im Produktgas.

Dabei ist zu beachten, dass es sich um periodische Messverfahren der Stadtwerke Rosenheim, des ZAE Bayern und des IFF Magdeburg und einer punktuellen Messmethode des DBFZ handelt, wie in Tabelle 6.4 zu erkennen ist. Dabei erfolgt die Auswertung der einzelnen Teerbestandteile und des Gesamtteergehalts sowie die Gegenüberstellung der Messergebnisse der SPA-Methode mit dem Methangehalt des Produktgases.

Tabelle 6.4 Verwendete Teermessverfahren.

Institute	Teermessverfahren	Probenahme
SWRO	Teerprotokoll nach DIN CEN/TS 15439:2006	periodisch
ZAE	Teerprotokoll nach DIN CEN/TS 15439:2006	periodisch
IFF	Nass-chemische, gravimetrische Teermessverfahren (IFF-Methode)	periodisch
DBFZ	SPA-Methode	punktuell

Darüber hinaus haben die Erfahrungen aus der erste Messkampagne dazu geführt, dass bei der zweite Messkampagne Mehrfachanalysen der gleichen Proben durch unterschiedliche Labore durchgeführt wurden, um so zusätzlich Aussagen hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Messergebnisse zu generieren. In Tabelle 6.5 sind die Messverfahren der Labore zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe für beide Messkampagne dargestellt. Zu erwähnen ist, dass alle Labore (ausgenommen Labor 3) der zweite Messkampagne gemäß § 29b des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG) als sachverständige Stelle zur Ermittlung der Emissionen und Immissionen von Luftverunreinigungen bekannt gegeben sind. Zudem ist das Labor 2 in beiden Messkampagnen das Gleiche. Labor 2 ist auch das Standardlabor der Stadtwerke Rosenheim und des Bayerischen Zentrums für Angewandte Energieforschung. Labor 1 und 3 der erste Messkampagne sind hingegen frei gewählte Labore,

um die Ergebnisse des Labors 2 zu überprüfen. Das Labor 1, das zur Analyse der Proben in der zweiten Messkampagne hinzugezogen wurde, ist das Standardlabor des Fraunhofer IFF. Untersuchungen durch dieses Labor aus der ersten Messkampagne liegen nicht vor, da es erst bei der zweiten Messkampagne möglich war, mittels der IFF-Kühlfallenmethoden Proben zu nehmen.

Tabelle 6.5 Messverfahren, Probenaufbereitung und -analyse der Labor zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe der Extraktionsproben.

	Richtlinie	Probenaufbereitung und -analyse
1. Messkampagne		
Labor 1		
BTEX	DIN 38407-F9-A	Headspace GC/FID
PAK	DIN 38407-F39	Extraktion mit Hexan, GC/MS
Phenole	mod. EPA (WES 421-A)	-
Labor 2		
BTEX	DIN 38407-F9-1	Headspace GC/FID
PAK	DIN EN ISO 17993	HPLC-FLD
Labor 3		
Gesamt	DIN CEN/TS 15439	GC/MS (verschiedene Säulen für Leicht- und Schwerflüchtige)
2. Messkampagne		
Labor 1		
BTEX und Aromaten	DIN EN 13649	Headspace GC/FID
Labor 2		
BTEX	DIN 38407-F9-1	Headspace GC/FID
PAK	DIN EN ISO 17993	HPLC-FLD
Labor 3		
BTEX und Phenole	Interner Standard	GC/FID (angepasste Temperaturprogramme für BETX und Phenole)

6.2.1 Vergleich der Messergebnisse nach Probenahme und -aufbereitung

Durch die Stadtwerke Rosenheim und das ZAE erfolgten während der Messkampagnen drei parallele Probenahmen nach Teerprotokoll mit nahezu identischer Probenahme und unter gleichen Prozessbedingungen. Die Proben wurden danach zur Analyse der Teerkomponenten und des Gesamtteergehalts an drei Labore geschickt.

Die Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 6.6, zeigen zunächst deutliche Unterschiede der Laboranalysen und nur kleine Unterschiede der einzelnen Messergebnisse hinsichtlich Teerkomponenten und des Gesamtteergehalts auf, sofern die Analysen des Labors 1 außen vor bleiben.¹²

¹² Die erste Messung der ersten Messkampagne der SWRO ist aufgrund einer defekten Probenahmepumpe nicht mit in die Auswertung einbezogen, da es nicht möglich war, das notwendige Probevolumen abzusaugen.

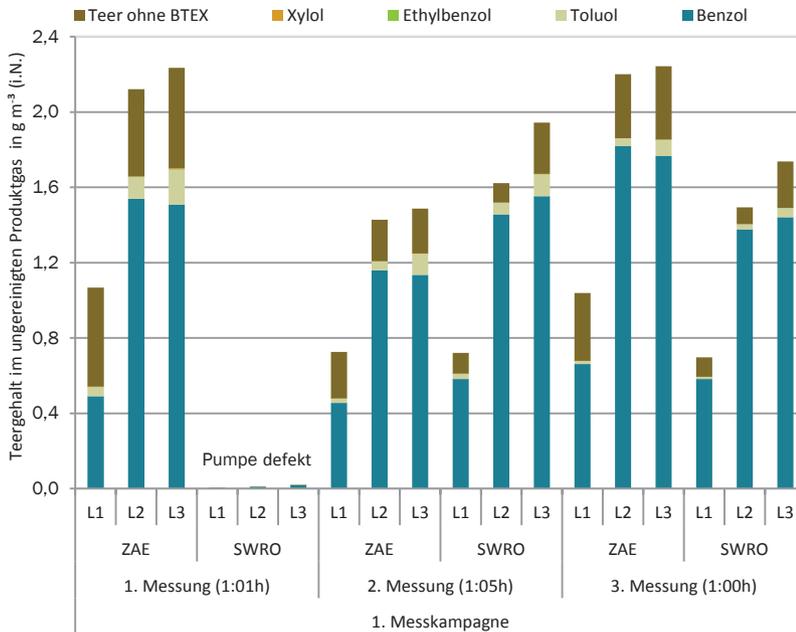


Abbildung 6.6 Messergebnisse nach Teerprotokoll durch das ZAE und SWRO mit Analyse in unterschiedlichen Laboren.

Besonders auffällig dabei ist, dass die Analysen der BTEX-Komponenten von Labor 1 (L1) um bis zu 68 % und im besten Fall um 57 % geringer ausfallen als jene, die durch Labor 2 und 3 bestimmt wurden. Weiter liegen die Schwankung bei der Teerkonzentration ohne BETX zwischen -60 und +25 % im Vergleich zu den Laboren 2 (L2) und 3 (L3). Gleichzeitig unterscheiden sich Labor 2 und 3 sowohl beim Gesamtteergehalt als auch bei den Einzelkomponenten der gleichen Probe, abgesehen von zwei Toluolergebnissen, nicht mehr als 17 % voneinander. Ein derartiges Muster legt nahe, dass ein Fehler bei der Probenaufteilung unwahrscheinlich und vielmehr bei der Analyse aufgetreten ist, was auch das Nachfragen beim Labor 1 bestätigte.

Bei dem Vergleich der Ergebnisse von Labor 2 und 3 treten, wie oben genannt, lediglich Abweichungen von 17 % auf. Die Analyseergebnisse der gleichen Probe von Labor 2 sind hier jedoch systematisch geringer als die von Labor 3, wobei dies nicht auf eine oder mehrere Komponenten zurückzuführen ist. So weist Labor 2 z. B. bei einer Analyse geringere BTEX-Werte als auch geringere Werte der restlichen Komponenten auf und bei einer anderen Probenanalyse eine höhere Benzolkonzentration bei gleichzeitig geringerer Konzentration der restlichen Komponenten auf. Somit ist keine eindeutige Aussage zu möglichen Fehlern möglich und lässt vielmehr auf eine Vielzahl von Fehlerquellen bei der Laboranalyse schließen.

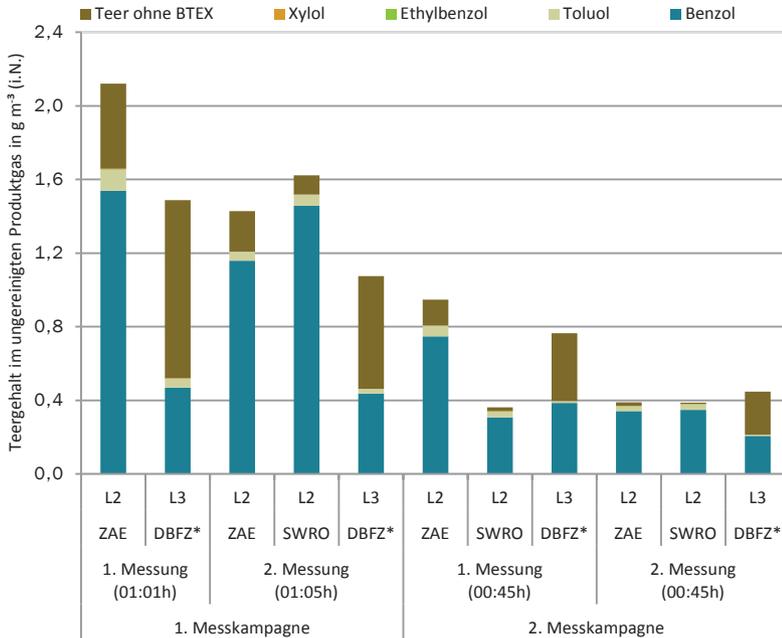
Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen auftreten. Trotz nahezu identischer Messmethode nach dem Teerprotokoll durch das ZAE und durch die Stadtwerke Rosenheim und der anschließenden Analyse der Proben im selben Labor treten Abweichungen im Bereich von -24 bis +47 % auf (vgl. Ergebnisse der zweite und dritte Messung, Abbildung 6.6). So sind die Ergebnisse nur grundlegend miteinander vergleichbar, da sie eine deutliche Ähnlichkeit hinsichtlich der Komponenten und deren Verteilung im Gemisch aufweisen. Generell zeigt sich daran jedoch, dass die Fehlerquellen bei der komplexen Probenahme als auch bei der Laboranalyse dazu führen, dass auf Basis von Einzelmessungen und Einzelanalysen durch externe Labore nur eine Tendenz des Teergehalts und der Zusammensetzung ableitbar ist, jedoch keineswegs sichere Aussagen zu erhalten sind. Zudem lässt sich Optimierungsbedarf bei der der Probenahme erkennen, der besonders bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts des abgesaugten Produktgases liegt. Nur durch die Bestätigung, dass kein Sauerstoff im abgesaugten Produktgas vorliegt, lässt sich die Dichtigkeit der Probenahme bestätigen und somit die korrekte Probenahme bzw. das tatsächliche Probenahmenvolumen.

In Abbildung 6.7 ist eine Gegenüberstellung der Analyseergebnisse der Proben, die mittels Teerprotokoll und mit der SPA-Methode genommen wurden, dargestellt.¹³ Zu beachten ist, dass die punktuelle Messung nach SPA-Methode mit einer Probenahmedauer von einer Minute und die über einen bis zu 60-minütigen Zeitraum erfolgte Messung nach Teerprotokoll durch das ZAE und die SWRO nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Um diesen Aspekt zu berücksichtigen, wurden jeweils zwei SPA-Proben während der Probenahme nach Teerprotokoll genommen. Eine Mittelwertbildung der beiden Analysewerte ist daher repräsentativer. Eine Darstellung der Einzelmessergebnisse ist im Anhang in der Abbildung A.1 hinterlegt.

Einerseits schwanken die Analyseergebnisse der parallel durch das ZAE und die SWRO durchgeführten Messungen nach Teerprotokoll, wie bereits in Abbildung 6.6 zu erkennen ist, wobei auch unter Berücksichtigung der Messungen der zweite Messkampagne keine eindeutige Richtung der Unterschiede erkennbar ist. So liegt beispielsweise der Gesamtteergehalt der Probe, die durch das ZAE vorgenommen wurde, bei der zweiten Messung der erste Messkampagne 12 % unter und bei der ersten Messung der zweite Messkampagne 162 % über dem Gesamtteergehalt der Probe, die durch die SWRO erfolgte. Gleichzeitig sind die Analyseergebnisse der Proben der zweiten Messung der zweite Messkampagne nahezu identisch. Da aus Kostengründen auf eine Analyse einer Kontrollprobe verzichtet werden musste, ist damit ein Analysefehler des Labors weder ausschließbar noch als Erklärung heranziehbar.

Bei dem Vergleich der Analyseergebnisse der Messung durch das ZAE (Teerprotokoll) und DBFZ (SPA-Methode) sind hingegen folgende eindeutige Zusammenhänge feststellbar:

¹³ Da die erste Messung der Stadtwerke Rosenheim bei der erste Messkampagne im Juli 2010 aufgrund der defekten Pumpe keine verlässlichen Werte lieferte, ist diese nicht mit in dem Vergleich einbezogen. Zudem sind ausschließlich die Analyseergebnisse des Labors 2 für den Vergleich genutzt, da in diesem auch die Analysen der Proben der zweiten Messkampagne erfolgten.



^{*)} Mittelwert der Analyseergebnisse zweier SPA-Proben mit einer Probenahmedauer von einer Minute während der Probenahme nach Teer-Protokoll.

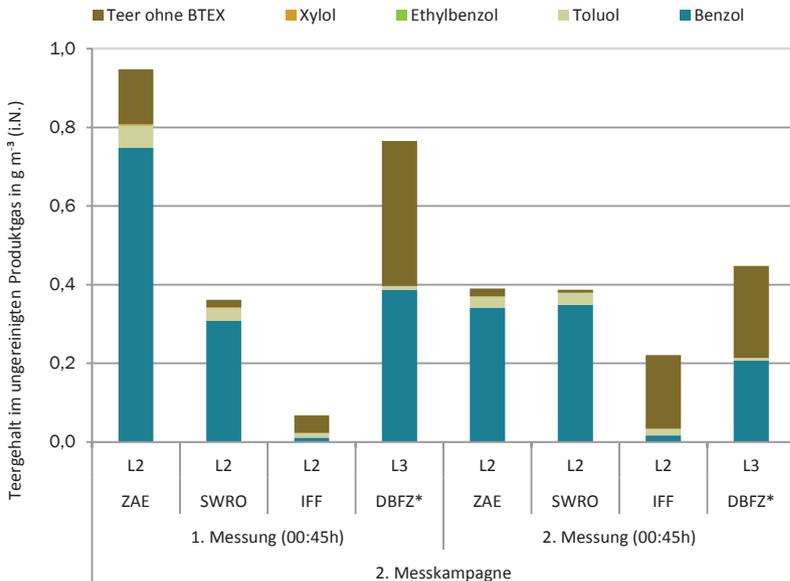
Abbildung 6.7 Vergleich der Methoden Teer-Protokoll und SPA-Methode. Eigene Darstellung.

- Die Konzentration an Benzol und auch an BTEX-Komponenten sind bei einer Probenahme nach Teerprotokoll deutlich höher als bei einer Probenahme nach SPA-Methode, was die Angaben der Literatur bestätigen.¹⁴ Dabei ist die relative Abweichung der Analyseergebnisse zwischen Teerprotokoll und SPA-Methode umso größer, je höher die mittels Teerprotokoll bestimmte Benzolkonzentration im Produktgas ist. So sinkt die Abweichung von fast 230 % bei einem Gesamtteergehalt von über 2 g m⁻³ (i. N.) auf 65 % bei 0,4 g m⁻³ (i. N.). Dies ist insofern nachvollziehbar, da mit sinkendem Gesamtteergehalt auch die BTEX-Konzentration sinkt und somit auch die Konzentration leicht flüchtiger Komponenten sinkt. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit einer Sättigung geringer, bei der die Beladung den Grenzwert der monomolekularen Adsorbenschicht erreicht. Zudem ist die Stabilität der SPA-Probe nach der Probenahme deutlich höher, da mit einer geringeren Beladung auch die Desorptionsgeschwindigkeit geringer ausfällt.

¹⁴ Die geringere Benzolkonzentration, die bei der Analyse der SPA-Proben ermittelt wurden, scheint der Flüchtigkeit des Benzols geschuldet zu sein, da diese auch schon bei anderen Versuchen mit zunehmender Lagerung der Probe deutlich unterrepräsentiert war. Eine Verfälschung durch die Analyse der SPA-Probehülse kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da keine parallele SPA-Probenahme stattgefunden hat, ist aber wegen der automatisierten und vergleichsweise einfachen Probenaufbereitung und Analyse eher unwahrscheinlich.

- Im Gegensatz dazu ist die Konzentration an höhersiedenden Teercomponenten (Teer ohne BETX) bei einer Probenahme nach Teerprotokoll deutlich geringer als bei einer Probenahme nach SPA-Methode. Dabei ist die relative Abweichung der Analyseergebnisse zwischen Teerprotokoll und SPA-Methoden umso größer, je kleiner die mittels Teerprotokoll bestimmte Konzentration an höhersiedenden Teercomponenten im Produktgas ist. Die Gründe dafür können einerseits an der geringeren Löslichkeit höhersiedender unpolarer Kohlenwasserstoffe in Isopropanol im Vergleich zu BTEX-Komponenten liegen, was die vollständige Erfassung besonders der im Probenahmesystem kondensierten, höhersiedenden Kohlenwasserstoffe erschwert. Andererseits kann der Verzicht auf eine Soxhlet-Extraktion des Filterstaubs dazu führen, dass gerade höhersiedende Kohlenwasserstoffe durch die Probenahme nach Teerprotokoll trotz beheiztem Filter nicht vollständig erfasst sind, da diese an Staubpartikeln haften können.

In Abbildung 6.8 sind die Analyseergebnisse des Labors 2 von zwei Messungen dargestellt, bei denen die Probenahmen nach Teerprotokoll, IFF- und SPA-Methode gleichzeitig durchgeführt wurden. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Probenahme mittels IFF-Methode bzw. vielmehr die Probenaufbereitung des nass-chemischen Teermessverfahrens des IFF zu einer nahezu vollständigen Entfernung leicht flüchtiger Komponenten, wie Benzol und Toluol, aus der Probe führt. Besonders nachteilig sind hierbei die Trocknung der Filterhül-



^{*)} Mittelwert der Analyseergebnisse zweier SPA-Proben mit einer Probenahmedauer von einer Minute während der Probenahme nach Teer-Protokoll.

Abbildung 6.8 Vergleich der Analyseergebnisse bei unterschiedlicher Probenahme (Teer-Protokoll, IFF-Kühlfallen- sowie SPA-Methode) nach Teercomponenten. Eigene Darstellung.

se bei 50 °C, die für die gravimetrische Teerbestimmung notwendig ist, und eine offene Soxhlet-Extraktion des Filterstaubs unter einem Abzug, wodurch besonders leichtflüchtige Komponenten verloren gehen.

Dadurch sind bei der anschließenden Laboranalyse weniger als 5 % bzw. 8 % der Benzolkonzentration im Vergleich zur Probenahme und -aufbereitung nach Teerprotokoll bzw. nach SPA-Methode detektierbar.

Auffällig ist die geringe Konzentration an höhersiedenden Teerbestandteilen in der Probe der ersten Messung, bei der die Probenahme nach der IFF-Methode erfolgte. Hier wäre eine höhere Konzentration an Teer ohne BTEX-Komponenten im Vergleich zur Probenahme nach Teerprotokoll aus folgenden Vorüberlegungen heraus denkbar:

- Die geringere Komplexität der Probenahme und der sowohl volumetrisch als auch bauteilbezogene geringere Umfang der IFF-Methode im Gegensatz zum Teerprotokoll sollte einerseits die Fehleranfälligkeit und andererseits die Verluste kondensierter schwerlöslicher Kohlenwasserstoffe verringern.
- Die bessere Löslichkeit höhersiedender unpolarer Kohlenwasserstoffe durch Aceton im Vergleich zu Isopropanol sollte die Rückstände kondensierter Kohlenwasserstoffe im Probenahmesystem minimieren.
- Die Soxhlet-Extraktion des kohlenstoffhaltigen Filterstaubs sollte adsorbierte Kohlenwasserstoffe lösen und somit für die Laboranalyse zugänglich machen.
- Gleichzeitig dürfte eine Trocknung der Filterhülse bei 50 °C zu keinem hohen Verlust an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen führen.

Die zweite Messung bestätigt jedoch die voranstehenden Vorüberlegungen. Hier fällt die Teerkonzentration ohne BTEX-Komponenten bei der Bestimmung nach IFF-Methode im Vergleich zum Teerprotokoll um Faktor 10 höher aus und liegt damit nur geringfügig unter der Konzentration die durch die SPA-Methode ermittelt wurde.

6.2.2 Vergleich der Messergebnisse bei unterschiedlicher Laboranalyse

Aufgrund der großen Abweichungen der einzelnen Laborergebnisse bei der Analyse gleicher Proben bei der erste Messkampagne (Abbildung 6.6) wurden bei der 2. Messkampagne nochmals Proben aufgeteilt und an das externe Standardlabor des IFF (L-1) und der SWRO (L-2) zur Analyse verschickt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Analyseergebnisse der gleichen Probe um Faktor 2,5 bis 10 unterscheiden, wie in Abbildung 6.9 gut zu erkennen ist. Zudem ist, abgesehen davon, dass das Labor 1 immer deutlich geringere Gesamtteer- und Benzolkonzentrationen ausweist, kein klares Muster bei den restlichen Teerbestandteilen identifizierbar, was einen systematischen Fehler vermuten lässt. Vielmehr sind die Analysewerte des Labors 1 der zweite Messkampagne zu hinterfragen.

Mit der Erfahrung die nach der erste Messkampagne gemacht wurde, dass bei einer Analyse gleicher Proben durch unterschiedliche Labore mit z. T. deutlichen Abweichungen der Analyseergebnisse zu rechnen ist, erhielt bei der 2. Messkampagne jedes Labor zusätzlich

eine mit Isopropanol verdünnte Probe, um die Reproduzierbarkeit der Analysen der zertifizierten Labore einzuschätzen. Dazu wurde die Probe der ersten Messung, bei der die Probenahme durch das ZAE nach dem Teerprotokoll erfolgte, mit einem Teil Isopropanol auf zwei Teile Originalprobe verdünnt und mit den anderen Proben zu Labor 1 und 2 zur Analyse verschickt.

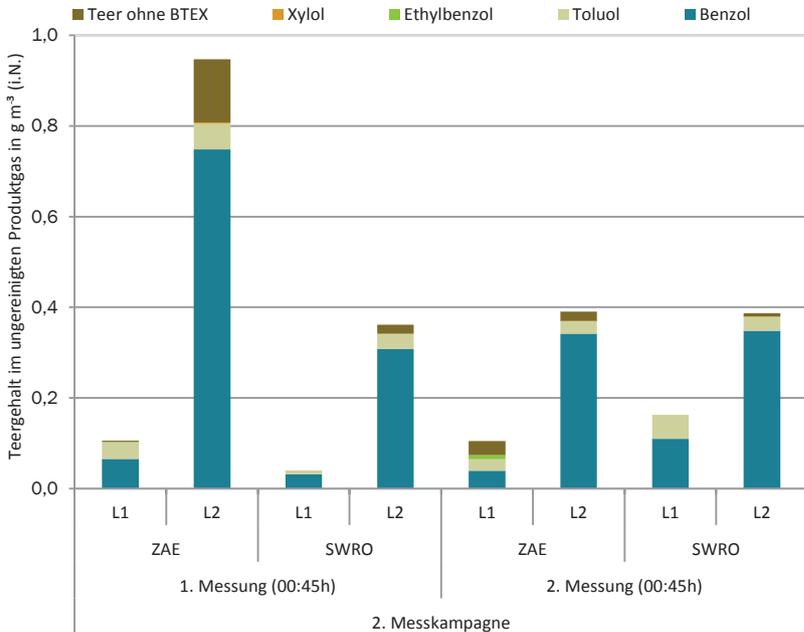


Abbildung 6.9 Ergebnisvergleich der Laboranalysen gleicher Proben. Eigene Darstellung.

In der Abbildung 6.10 sind die Analyseergebnisse der unverdünnten Probe und der verdünnten Probe, normiert auf die Originalkonzentration, dargestellt. Dabei lagen die Abweichungen der Analyseergebnisse zwischen un- und verdünnter Probe des Labors 1 bei 89 %. Zugleich gibt es keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Labor 2 bei der normierten unverdünnten Probe, jedoch nur geringe Unterschiede bei dem Vergleich der Ergebnisse der verdünnten Probe. Hingegen ermittelte Labor 2 nahezu identische Analyseergebnisse bei der verdünnten und normierten unverdünnten Probe hinsichtlich Menge und Verteilung der Teerbestandteile, was auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit schließen lässt und für eine vertrauenswürdige Analyse spricht, jedoch nicht selbstverständlich erscheint. Daher ist es zu empfehlen, zumindest Stichprobenweise eine Referenzprobe oder verdünnte Probe zur Kontrolle der Analyseergebnisse mit den regulären Proben an die Labore zu übersenden, wobei das einen erheblichen finanziellen Aufwand bedeuten kann.

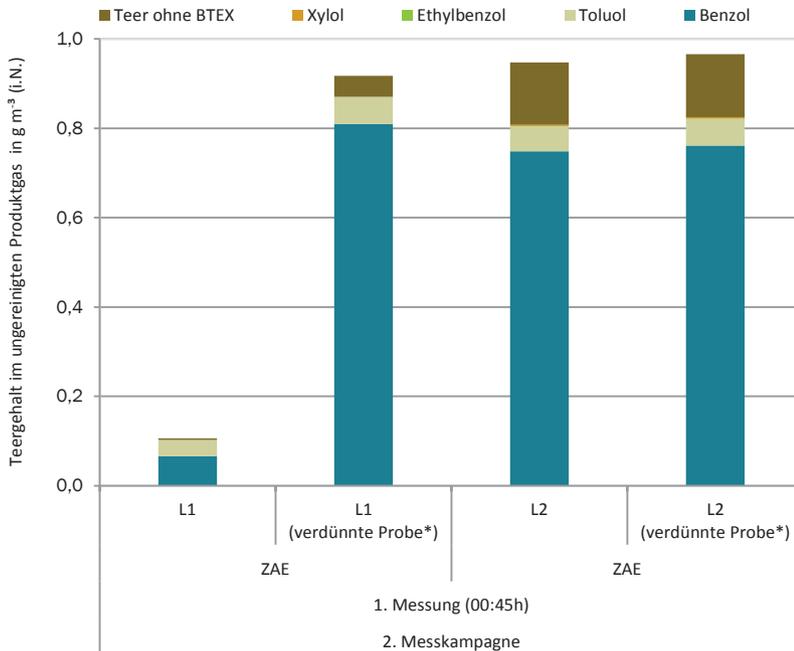


Abbildung 6.10 Erweiterter Ergebnisvergleich der Laboranalysen. Eigene Darstellung.

6.2.3 Vergleich der SPA-Messergebnisse mit der Methankonzentration

In Abbildung 6.1.1 sind die Ergebnisse der SPA-Messung der beiden Messkampagnen zusammengefasst. Neben der Methankonzentration während des Probenahmezeitpunkts ist der Benzolgehalt und der Teergehalt ohne Benzol dargestellt.¹⁵ Die Analyseergebnisse sind zudem sehr gut miteinander vergleichbar, da sich die Anlagenkonfiguration der beiden Messkampagnen nicht unterscheidet.

Generell scheint für den Holzvergasungsprozess dieser Anlage ein starker Zusammenhang von Methankonzentration im ungereinigten Produktgas und der Gesamtkonzentration an Teer zu bestehen. Zudem treten ab einer Methankonzentration von 2,5 Vol.-% vermehrt höhersiedende Kohlenwasserstoffe auf, wobei die Benzolkonzentration nahezu konstant bleibt.

Dabei ist jedoch möglich, dass bei einer hohen Beladung der SPA-Säule mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen der Verlust dieser Komponenten bis zur Analyse in einem externen Labor auch besonders hoch ist, weshalb Zusammenhänge in Bezug auf die Benzolkon-

¹⁵ Es sei darauf hingewiesen, dass pro Minute jeweils nur ein Messwert der Methankonzentration vorliegt. Zugleich beträgt die Probenahmedauer der SPA-Messung eine Minute. Mitunter sind daher bei einem nicht 100 %ig stabilen Betriebszustand der Anlage und durch die begrenzte zeitliche Auflösung die Messwertepaare im Zweifel nicht exakt zuordnenbar, das zu Fehlinterpretationen führen kann..

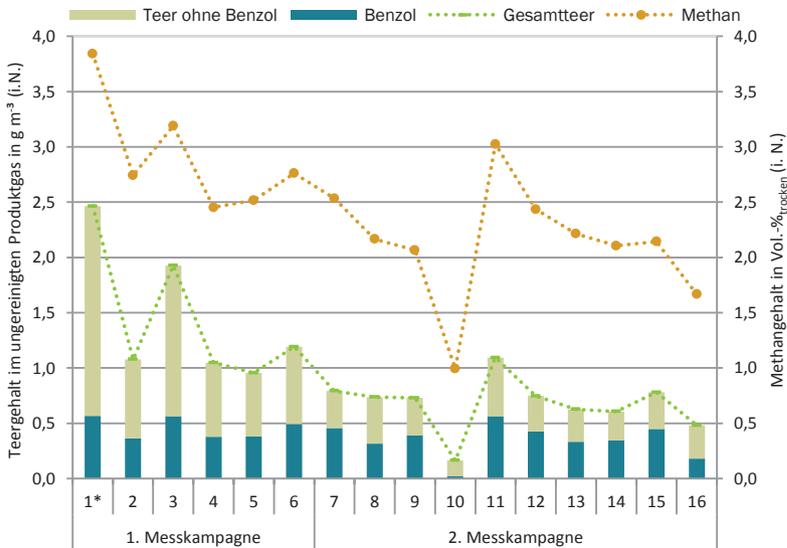


Abbildung 6.11 Gegenüberstellung der Ergebnisse der SPA-Messungen mit dem Methangehalt im Produktgas. Eigene Darstellung.

zentration nur eingeschränkt bestehen. Zudem ist davon auszugehen, dass je nach Anlagenkonfiguration, Prozesssteuerung, Rohstoffspezifikation und der verfahrenstechnischen Umsetzung der Holzvergasung im Allgemeinen sich ein charakteristischer Zusammenhang ergibt, weshalb diese Ergebnisse nicht einfach auf andere Konzepte übertragbar sind.

Deutlicher zeigt sich der starke Zusammenhang von Methankonzentration im ungereinigten Produktgas und der Gesamtkonzentration an Teer bzw. Teer ohne Benzol in Abbildung 6.12. Hier ist das Verhältnis der Teerkonzentration ohne Benzol zur Methankonzentration über die Methankonzentration aufgetragen.¹⁶

Es ist gut erkennbar, dass von einer Methankonzentration von 1 bis ca. 2,5 Vol.-% im ungereinigten Produktgas das Verhältnis Teer ohne Benzen zu Methan relativ konstant unter 0,2 liegt, was auf einen linearen Zusammenhang zwischen den Gesamtteergehalt und der Methankonzentration schließen lässt.

Ab einer Methankonzentration von ca. 2,5 Vol.-% steigt das Verhältnis Teer ohne Benzen zu Methan auf 0,3 an und verdoppelt sich (in Bezug auf < 2,5 Vol.-% Methan) ab einer Methankonzentration im Produktgas von 3,0 Vol.-% auf über 0,4. Ist also bei dieser Anlagenkonfiguration eine Fahrweise mit geringer Teerkonzentration angestrebt, ist die Methankonzentration von 2,5 Vol.-% möglichst dauerhaft durch geeignete Prozesssteuerung und Rohstoffauswahl zu unterschreiten.

¹⁶ Die Verhältnisse der Gesamtteerkonzentration und der Benzolkonzentration zur Methankonzentration sind nur der Vollständigkeit halber mit abgetragen. Da davon auszugehen ist, dass bei der Lagerung und beim Transport der SPA-Proben nicht unerhebliche Mengen flüchtiger Teerbestandteile verloren gegangen sind, ist eine Interpretation wenn überhaupt nur unter großem Vorbehalt möglich.

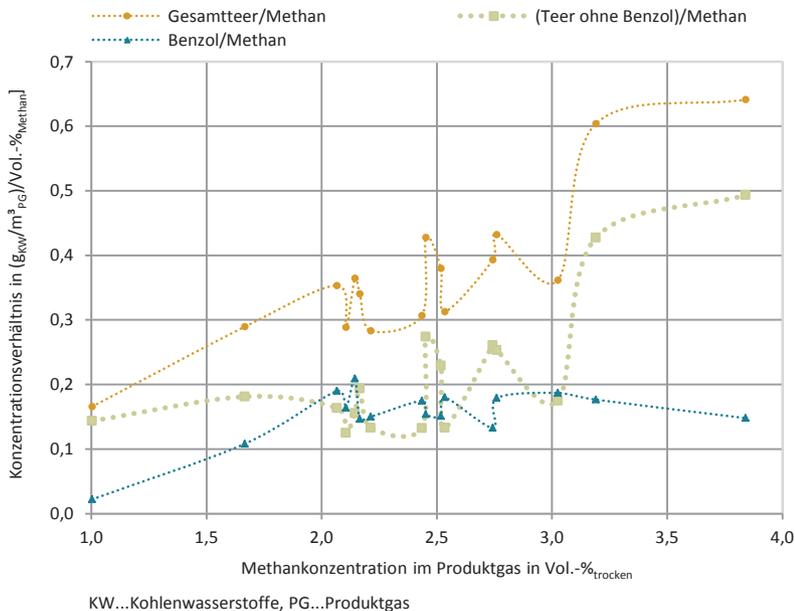


Abbildung 6.12 Gegenüberstellung der Ergebnisse der SPA-Messungen mit der Methankonzentration im Produktgas. Eigene Darstellung.

6.3 Zwischenfazit

Die Vergleichsmessung hinsichtlich Teeren mit unterschiedlicher Probenahme, Probenaufbereitung und anschließender Laboruntersuchung am Holzvergaser der Stadtwerke Rosenheim hat folgende Ergebnisse bezüglich der untersuchten Probenahme- und Probenaufbereitungsmethoden geliefert:

- Die Probenahme nach Teerprotokoll (DIN CEN/TS 15439) ist aufgrund der hohen Komplexität fehleranfällig und erfordert daher gut geschultes Personal, um aussagekräftige Ergebnisse zu generieren. Eine der Probenahmepumpe nachgeschaltete Sauerstoffmessung kann dazu beitragen, die Dichtigkeit der Probenahme zu bestätigen oder Undichtigkeit bei einer Sauerstoffdetektion anzuzeigen. Die Wahrscheinlichkeit einer unbemerkten, fehlerhaften Probenahme würde minimiert.
- Die Probenahme nach Teerprotokoll zeigt insgesamt Stärken aufgrund verlässlicher Bestimmung der Teer- inklusive Benzolkonzentration im ungereinigten Produktgas bei periodischen Messungen. Um die Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung höhersiedende Kohlenwasserstoffe zu verbessern, sollte auch bei einem beheizten Filter eine Soxhlet-Extraktion des Filterstaubs durchgeführt werden, was jedoch den Aufwand deutlich erhöht.

- Die IFF-Methode hat besonders bei der Abscheidung höhersiedender Kohlenwasserstoffe deutliche Vorteile gegenüber dem Teerprotokoll. Hierfür ist v. a. die bessere Löslichkeit unpolarer Kohlenwasserstoffe in Aceton als in Isopropanol sowie die standartmäßige Soxhlet-Extraktion des Filterstaubs verantwortlich. Die für die gravimetrische Teerbestimmung notwendige Trocknung der Filterhülse führt jedoch dazu, dass leichtflüchtige Teerbestandteile bei der Probenaufbereitung verloren gehen und somit nicht bestimmbar sind.
- Die SPA-Methode ist im Vergleich zum Teerprotokoll sowie zur IFF-Methode eine sehr einfach handhabbare und schnell durchführbare Methode zur Probenahme. Höhersiedende Teerbestandteile sind dabei trotz Lagerung bis zu einem Monat verlässlich bestimmbar. Erfolgt die Analyse der Probe jedoch über mehrere Tage nach der Probenahme, sind leichtflüchtige Komponenten nur in verringerter Konzentration ermittelbar. Bei einer Auswertung sind daher BTEX-Komponenten auszuschließen, da der Verlust nicht quantifizierbar ist.
- Die SPA-Methode hat darüber hinaus aufgrund der relativ kurzen Probenahmedauer von einer Minute den Vorteil, Rückschlüsse auf Betriebszustände ziehen zu können. Damit scheint sie geeignet für eine Prozessoptimierung. Periodische Messungen über 45 bis 60 Minuten können hingen Schwankungen im Prozess nicht abbilden.

Aus dem Messworkshop lässt sich daher hinsichtlich der Teermessungen Folgendes ableiten. Die Ergebnisse der verschiedenen Teermessverfahren sind nur schwer vergleichbar, da Unterschiede bei der Probenahme, der Messintervalle und den Analyseverfahren der Proben bestehen. Generell sind die größten Unsicherheiten in den Probenahmen an der Anlage und bei der Analyse der Teerproben in externen Labors zu sehen. Fehler entziehen sich zudem meist der Kontrolle, da die Labore keine Auskunft über die Zahl der Wiederholungen und zum generellen Ablauf der Analyse erteilen. Eine Plausibilitätsprüfung kann jedoch durch eine Analyse einer verdünnten Lösung erfolgen und bei deutlichen Abweichungen eine erneute Analyse veranlasst werden. Ein solches Vorgehen kann jedoch zu einer deutlichen Kostensteigerung führen.

Allgemein lassen sich mit den periodischen Messverfahren nur Aussagen zur mittleren Gasqualität während eines Intervalls treffen. Erkenntnisse über den Einfluss konkreter Prozessparameter (z. B. Reaktortemperatur oder Brennstoffmassenstrom) sind nur begrenzt und nur unter einer stabilen Prozessführung möglich. Im Gegensatz dazu verspricht die SPA-Methode ein leichtes Handling. Der hohe Aufwand des Teerprotokolls sowohl bei der Entnahme als auch bei der Nach- und Aufbereitung der Probe und die damit einhergehende Fehleranfälligkeit kann damit vermieden werden. Die hohe Korrelation der SPA-Ergebnisse zu dem Methangehalt des Produktgases spricht zudem für eine qualitativ hochwertige Analyse und Reproduzierbarkeit der Messungen.

Allgemein können zur Teermessung folgenden Empfehlungen ausgesprochen werden:

- Die SPA-Methode ist aufgrund geringen Aufwands und Fehleranfälligkeit, relativ niedriger Kosten sowie hoher Reproduzierbarkeit für punktuelle Messung bei einer Probenahme im Roh- und Reingas (unter 300 °C) am besten geeignet, während eine periodische Messmethode an heißen Messstellen von ungefiltertem Rohgas mittels nass-chemischer Verfahren (Teerprotokoll und IFF-Methode) von Vorteil sind.
- Der geringe apparative Aufwand, die extrem kurzen Auf- und Abbaueiten sowie die sehr geringen infrastrukturellen Anforderungen (z. B. keine Stromversorgung notwendig) sprechen besonders für den mobilen Einsatz der SPA-Methode zur Teerbestimmung.
- Bei einer periodischen Messmethode z. B. nach dem Teerprotokoll (DIN CEN/TS 15439) oder der IFF-Methode ist für eine höhere Sicherheit bei der Auswertung der Messergebnisse eine Sauerstoffmessung des Analysegasstroms vorzusehen, um Undichtigkeiten bei der Probenahme festzustellen bzw. auszuschließen.
- Durch das nass-chemische Teerprobenahmeverfahren (IFF-Methode) kann aufgrund der Probenaufbereitung/Extraktion der gesamte Anteil leichtsiedender Teerbestandteile nicht sicher ermittelt werden.
- Wegen hoher Unsicherheiten bei der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in externen Labors, sollte bei der Analyse der Teerproben zusätzlich immer ein Standard mituntersucht werden, um eine höhere Sicherheit bei der Bewertung der Analyseergebnisse zu gewährleisten.

Um die Abhängigkeit des Prozesses in Bezug auf die Teer-Methankonzentration qualitativ und quantitativ festzustellen, sind weitere Messungen an anderen Biomassevergäsern notwendig. Sollte sich diese Tendenz auch bei anderen Holzvergasungskonzepten zeigen, könnte die Teermessung nach der SPA-Methode nur zur Bestimmung der Teer-Methankorrelation eingesetzt und die weitere Entwicklung sowie Prozesssteuerung auf die Messung des Methangehalts fokussiert werden.

7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des durchgeführten Messworkshops können wie folgt zusammengefasst werden. Die Vergleichbarkeit der Produktgaskonzentration hinsichtlich der Permanentgase konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Dabei zeigt sich, dass bei der Durchführung der Messungen und bei der Auswertung der erzielten Messwerte einige Dinge, wie beispielsweise die Messgasfeuchte und -temperatur, zu beachten sind. Ein zweites wichtiges Ergebnis ist die unzureichende Vergleichbarkeit der Messergebnisse der verschiedenen Teermessmethoden. Dabei waren weder der Gesamtteergehalt noch die Konzentration verschiedener Einzelkomponenten vergleichbar. Gründe hierfür sind Messfehler bei der Durchführung der einzelnen Messungen, unterschiedliche Aufbereitung der Proben und Messfehler bei der Analyse der aufbereiteten Proben in externen Laboren. Weiterhin kann festgestellt werden, dass sich die verschiedenen angewandten Teermessmethoden/-verfahren sehr stark in ihrem Handling und den erhaltenen Messergebnissen unterscheiden. Mit der SPA-Methode konnte ein Zusammenhang zwischen der Methankonzentration und der Kohlenwasserstoffbelastung im Gas festgestellt werden.

Im Allgemeinen sollte man sich bei der Bestimmung von Messgrößen mit dem Ziel der Bilanzierung einer Vergasungsanlage, auf die wichtigsten Messgrößen beschränken und diese mit der größten Sorgfalt bestimmen. Für eine technische Bewertung und Bilanzierung von Vergasungsanlagen ist eine sichere Datenbasis die Grundvoraussetzung.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1:	Prozessschritte und Bilanzierungsgrößen einer Biomassevergasungsanlage.	19
Abb. 3.2:	Mögliche Feuerungswärmeleistung unterschiedlicher Vergasertypen.	20
Abb. 3.3:	Schematische Darstellung und prinzipieller Temperaturverlauf eines absteigenden Gleichstromvergasers für biogene Festbrennstoffe.	21
Abb. 3.4:	Schematische Darstellung und prinzipieller Temperaturverlauf eines absteigenden Gegenstromvergasers für biogene Festbrennstoffe.	22
Abb. 4.1:	Anlagenkonzept mit aufsteigender Gleichstromvergasung des Herstellers Stadtwerke Rosenheim im Jahr 2010.	27
Abb. 4.2:	Schematischer Aufbau des Holzvergasers der Stadtwerke Rosenheim.	28
Abb. 4.3:	Ehemalige Vergasungsversuchsanlage der Stadtwerke Rosenheim.	29
Abb. 5.1:	I-Graph X der Firma INRAG AG – Nachfolgegerät der Micro-Box II.	33
Abb. 5.2:	FTIR-Messschrank des IFF. Foto: IFF	36
Abb. 5.3:	Fließbild des Analyseschrankes.	39
Abb. 5.4:	Produktgasanalysegerät VISITO3H.	41
Abb. 5.5:	Verschlauchungsplan des VISITO3H.	43
Abb. 5.6:	Links: Sauerstoffmesszelle; Rechts: Messzelle IR-Spektrometer.	46
Abb. 5.8:	Gemessene (aller vier Institute) trockene Gaszusammensetzung des Vergasers der SWRO	49
Abb. 5.9:	Gemessene (aller vier Institute) H_2 - und CO-Konzentration des Vergasers der SWRO	50
Abb. 5.10:	Gemessene (aller vier Institute) CH_4 -Konzentration des Vergasers der SWRO	51
Abb. 5.11:	Gemessene (HSZG, SWRO) Brenngasgehalte und Heizwert des Vergasers der SWRO	52
Abb. 5.12:	Heizwert des Vergasers der SWRO	53
Abb. 6.1:	Prinzip der Probenahme nach DIN CEN 15439:2006.	57
Abb. 6.2:	Zulaufströmung am achsparallel angeströmten, dünnwandigen Entnahmerohr im Parallelstrom.	59
Abb. 6.3:	Schema der Probenahme mittels Kühlfalle.	62
Abb. 6.4:	Soxhletapparatur zur Aufbereitung der Extraktionshülsen.	64
Abb. 6.5:	Schema der Probenahme mittels Kühlfalle	66
Abb. 6.6:	Messergebnisse nach Teerprotokoll durch das ZAE und SWRO mit Analyse in unterschiedlichen Laboren	72
Abb. 6.7:	Vergleich der Methoden Teer-Protokoll mit SPA-Methode.	74
Abb. 6.8:	Vergleich der Analyseergebnisse bei unterschiedlicher Probenahme (Teer-Protokoll, IFF-Kühlfallen- sowie SPA-Methode) nach Teerkomponenten.	75
Abb. 6.9:	Ergebnisvergleich der Laboranalysen gleicher Proben.	77
Abb. 6.10:	Erweiterter Ergebnisvergleich der Laboranalysen.	75
Abb. 6.11:	Gegenüberstellung der Ergebnisse der SPA-Messungen mit dem Methangehalt im Produktgas.	79
Abb. 6.12:	Gegenüberstellung der Ergebnisse der SPA-Messungen mit der Methankonzentration im Produktgas.	80

Abb. A.1:	Vergleich der Methoden Teer-Protokoll mit den Einzelmessungen nach SPA-Methode.	89
Abb. A.2:	Vergleich der Methoden Teer-Protokoll, IFF-Methode mit den Einzelmessungen nach SPA-Methode. Eigene Darstellung.	90

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Begriffs- und Kennzahldefinition	17
Tabelle 3.2:	Partikel- und Teergehalte im ungereinigten Produktgas nach HOFBAUER et al. (2009, S. 624)	24
Tabelle 3.3:	Brennstoffanforderungen bei der Festbettvergasung nach VOGEL (2007, S. 36)	24
Tabelle 3.4:	Abscheidetechniken zur Produktgasreinigung nach HOFBAUER et al. (2009, S. 629)	25
Tabelle 3.5:	Zusammenstellung verfügbare Holzvergasungsanlagen	26
Tabelle 4.1:	Betriebspunkte während der Messungen sowie Ablauf der Permanetgasmessungen	31
Tabelle 4.2:	Ablauf der Messkampagnen Teermessungen	31
Tabelle 5.1:	Übersicht der verwendeten Messgeräte zur Permanentgasmessung	32
Tabelle 5.2:	Kalibrierte Gaskomponenten des Micro-GC	33
Tabelle 5.3:	Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem µGC	35
Tabelle 5.4:	Übersicht der mit dem IFF-Analysesystem bestimmaren Gaskomponenten	37
Tabelle 5.5:	Querempfindlichkeiten durch Begleitgase sowie Gas- bzw. Luftdruckänderungen des Rosemount-O ₂ -Analysators	40
Tabelle 5.6:	Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem FTIR	41
Tabelle 5.7:	Messbereiche für Temperatur- und Druckmessung im VISIT03H	42
Tabelle 5.8:	Kalibrierte Gaskomponenten des VISIT03H	43
Tabelle 5.9:	Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem VISIT03H	45
Tabelle 5.10:	Kalibrierte Gaskomponenten des Födisch MGA05	47
Tabelle 5.11:	Fehlerbetrachtung bezüglich Produktgasmessung mit dem Födisch MGA 05	48
Tabelle 6.1:	Auswahl der in der Literatur beschriebenen Teermessverfahren. Veränderte Zusammenstellung basierend auf IVD (2001, S. 7 f.)	55
Tabelle 6.2:	Modulbeschreibung nach DIN CEN 15439:2006	58
Tabelle 6.3:	Messverfahren der Labore zur Kohlenwasserstoffbestimmung der Extraktionsproben	60
Tabelle 6.4:	Teermessverfahren der Projektpartner	70
Tabelle 6.5:	Messverfahren, Probenaufbereitung und -analyse der Labor zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe der Extraktionsproben	71

Literaturverzeichnis

- Aldén, H.; Espanäs, B. G.; Rensfelt, E. (1988): Conversion of Tar in Pyrolysis Gas from Wood Using a Fixed Dolomite Bed. In: Bridgewater A. V.; Kuester, J. (Hrsg.): Research in Chemical Biomass Conversion. S. 987–1001.
- Artmann, K.; Egeler, R.; Sewald, W.; Waller, R. (2011): Verfahren und Vorrichtung zur Vergasung von Biomasse (Patent). Veröffentlichungsnummer: DE 102010018197 A1.
- Basu, P. (2010): Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design and Theory. Burlington (USA): Academic Press.
- BTG (Hrsg.) (1995): Development of standard procedures for gas quality testing in biomass gasifier plant/power generation systems – A complementary study to Joule biomass gasifier projects. Enschede (Niederlande): Biomass Technology Group (BTG).
- BImSchG (2013): Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274), geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 2. Juli 2013 (BGBl. I S. 1943)
- BMJ (Hrsg.) (2008): Handbuch der Rechtsförmlichkeit. Berlin: Bundesministerium der Justiz (BMJ).
- Brage, C.; Yu, Q. Z.; Chen, G. X.; Sjostrom, K. (1997): Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. In: *Fuel*. Vol. 76 (1997), Nr. 2, S. 137–142.
- De Sousa, L.C.; Nonaka, H.; Marti, T.; Leutwiler, M.; Stucki, S. (1997): Urban Waste Wood as Gasification Fuel. In: Paul Scherrer Institut (Hrsg.): Annual Report 1997, Villingen (Schweiz), S. 14–15.
- DIN CEN/TS 15439:2006-08: Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung; Deutsche Fassung CEN/TS 15439:2006
- Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG (2006): MultiGasAnalyser MGA 05 – Bedienungsanleitung, Markranstädt/OT Kulkwitz.
- EEG (2014): Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2014 (BGBl. I S. 1066), geändert durch Artikel 4 des Gesetzes vom 22. Juli 2014 (BGBl. I S. 1218)
- Eschrich, R. (1999): Die Probestromentnahme zur Bestimmung der dispersen einer Zweiphasenströmung. In: Prasser, H.-M. (Hrsg.): Tagungsbandbeitrag des 3. Workshops – Messtechnik für stationäre und transiente Mehrphasenströmungen. Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, S. 50–56.
- Fercher, E.; Hofbauer, H.; Fleck, T.; Rauch, R.; Veronik, T. F. (1998): Two Years Experience with the FICFB-Gasification Process. In: Kopetz, H.; Weber, T.; Palz, W.; Chartier, P.; Ferrero, G. L. (Hrsg.): Tagungsband – Biomass for Energy and Industry. Würzburg: Centrale Agrar-Rohstoff Marketing- und Energie-Netzwerk e. V. (C.A.R.M.E.N), S. 28–283.
- Hasler, P.; Salzmann, R.; Kaufmann, H. P.; Nußbaumer, T. (1998): Method for the Sampling and Analysis of Particles and Tars from Biomass Gasifiers. In: Kopetz, H.; Weber, T.; Palz, W.; Chartier, P.; Ferrero, G. L. (Hrsg.): Tagungsband – Biomass for Energy and Industry. Würzburg: C.A.R.M.E.N, S. 1600–1603.
- Heigl, F. (2014): Holz-Hackschnitzel-KWK mit Holzvergaser. Vortrag des Fachforums – Nah- und Fernwärmenetze: Herausforderungen und Lösungen. München, 15.10.2014. Online verfügbar unter <http://energiewende-ebersberg.de/Down.asp?Name=%7BXEAVGLRXFG-10202014174823-HBZLPVNRZ%7D.pdf>, zuletzt geprüft am 31.08.2015.
- Hofbauer, H.; Vogel, A.; Kaltschmitt, M. (2009): Vergasungs- und Gasreinigungstechnik. In: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2. Auflage, Springer, Heidelberg, S. 600–639.

IVD (Hrsg.) (2001): Entwicklung und Erprobung eines Meßverfahrens zur kontinuierlichen Bestimmung des Teergehaltes in Gasen aus der Vergasung von Biomassen. Stuttgart: Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD).

Jensen, P. A.; Larsen, E.; Jorgenson, K. H. (1996): Tar Reduction by Partial Oxidation. In Chartier, P.; Ferrero, G. L.; Henius, U. M.; Hultberg S., Sachau J.; Wiinblad M. (Hrsg): Biomass for Energy and Environment. Oxford (UK): Elsevier ScienceLtd, S. 1371–1374.

Liljedahl, T. (2000): Tar & (SPA) tar analysis. Vortrag gehalten am Workshop on Sampling, Detection and Quantification of Impurities in Gases from Thermochemical Biomass Conversion Processes - "Gas Analysis Workshop", June 21st 2012 at 20th EU Biomass Conference and Exhibition, Milano. Online verfügbar unter: https://www.ezur.tu-berlin.de/fileadmin/fg45/Workshops/Gas-Analysis_Workshop_2012/4_T_Liljedahl_Gas_Analysis_Workshop_Milan_2012.pdf, zuletzt geprüft am 16.12.2016.

Milne, T. A.; Abatzoglou, N.; Evans, R. J. (1998): Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. Golden (USA, Colorado): National Renewable Energy Laboratory (NREL). Online verfügbar unter: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>, zuletzt geprüft am 26.10.2015

Moersch, O.; Spliethoff, H.; Hein, K.R.G (1997): A new system for tar sampling and analysis. In Kaltschmitt, M.; Bridgewater, AV (Hrsg): Biomass Gasification and Pyrolysis, Newbury (UK): CPL Press, S. 228–234.

Noke, A.; Christiansen, T.; Klöck, G. (2013): Soxhlet oder Twisselmann – Ein Erfahrungsbericht. In: *GIT Labor-Fachzeitschrift*. H. 3, S. 164–165.

Pex, B. (2014): Holzvergasung – Stand der Technik, Wirtschaftlichkeit, Rechtlicher Rahmen. Vortrag Tagung „Alternativen zur Wärme- und Stromversorgung“, Bad Sassendorf, 29.01.2014.

Sigma-Aldrich (Hrsg.) (1998): Bulletin 910 – Guide to Solid Phase Extraction. Deisenhofen: Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Online verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>, zuletzt geprüft am 27.10.2015.

Ståhlberg, P.; Lappi, M.; Kurkela, E.; Simell, P.; Oesch, P.; Nieminen, M. (1998): Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers. Espoo (Finnland): Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT, Technical Research Centre of Finland).

Tepper, H. (2005): Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen. Dissertation Universität Magdeburg.

Timmerer, H.; Lettner, F. (2005): Anlagensicherheit und Genehmigung von Biomassevergasungsanlagen. Wien (Österreich): Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie.

Thrän, D.; Pfeiffer, D. (Hrsg.) (2013): Methodenhandbuch – Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte. Leipzig: Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ).

UBA (Hrsg.) (2008): Luftreinhaltung – Leitfaden zur Emissionsüberwachung. 2., überarbeitete Auflage, Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt (UBA).

VDI 2066 Blatt 1 Messen von Partikeln – Staubmessungen in strömenden Gasen – Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung VDI 2066 Blatt 1, S. 72.

VDI 3461 Emissionsminderung – Thermochemische Vergasung von Biomasse in Kraft-Wärme-Kopplung. 2016.

Vogel, A. (2007): Dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung aus biogenen Festbrennstoffen: Eine technische und ökonomische Bewertung der Vergasung im Vergleich zur Verbrennung. Dissertation, Leipzig: Institut für Energetik und Umwelt.

Volz, F.; Schneider, R.; Herrmann, A.; Heidecke, P. (2013): Gasnutzung. In: DBFZ (Hrsg.): Kleintechnische Biomassevergasung – Option für eine nachhaltige und dezentrale Energieversorgung, Leipzig: Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), S. 30–32.

Zeymer, M.; Herrmann, A.; Oehmichen, K.; Schmersahl, R. (2012): Bundesmessprogramm zur Weiterentwicklung der kleintechnischen Biomassevergasung. Leipzig: Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ). Online verfügbar unter <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb13/741107678l.pdf>, zuletzt geprüft am 31.10.2015.

Zeymer, M. (2013): Gestehungskosten und THG-Vermeidungskosten. In: DBFZ (Hrsg.): Kleintechnische Biomassevergasung – Option für eine nachhaltige und dezentrale Energieversorgung. Leipzig: Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), S. 74–98.

Zeymer, M. (2014): Technik, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Holzvergasungsanlagen in der Praxis. In: Nussbaumer, T. (Hrsg.): 13. Holzenergie-Symposium: Entwicklungen für Wärme, Kraft und Fernwärme aus Holz. Zürich (Schweiz): Verenum Zürich.

Publikationshinweis

Der Endbericht des „Bundesmessprogramms zur Weiterentwicklung der kleintechnischen Biomassevergasung“ ist online unter <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb13/741107678l.pdf> verfügbar.

Anhang

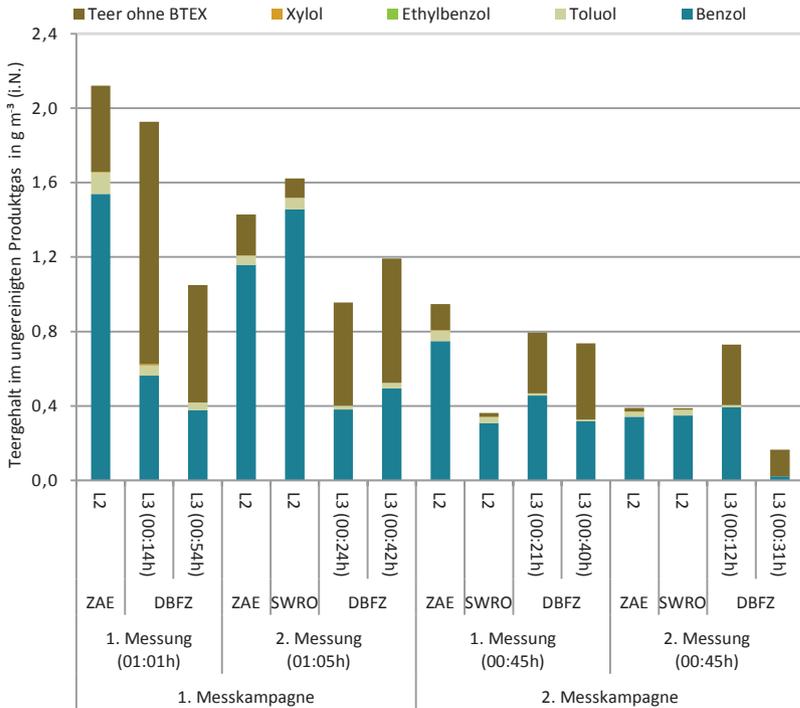


Abbildung A.1 Vergleich der Methoden Teer-Protokoll mit den Einzelmessungen nach SPA-Methode. Eigene Darstellung.

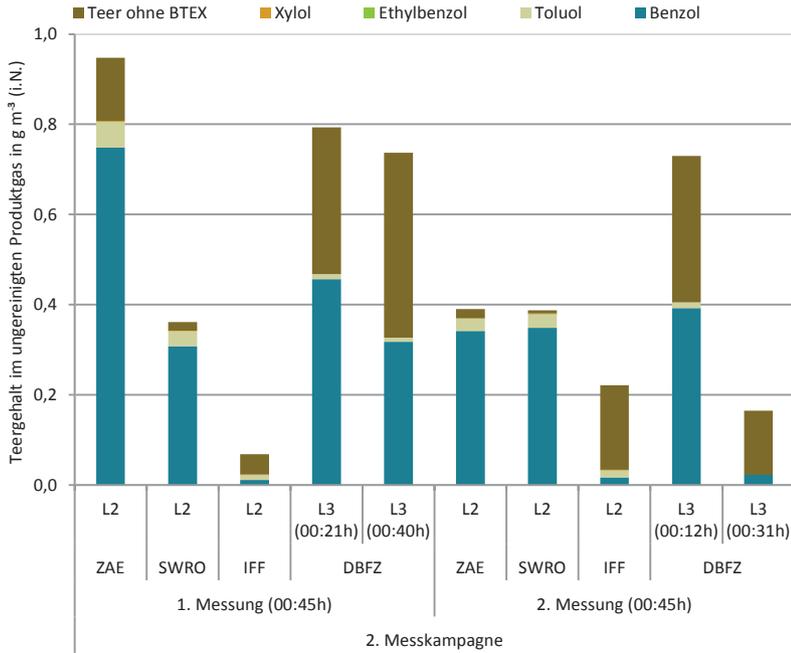


Abbildung A.2 Vergleich der Methoden Teer-Protokoll, IFF-Methode mit den Einzelmessungen nach SPA-Methode. Eigene Darstellung



www.energetische-biomassenutzung.de

ISSN: 2199-2762

ISBN: 978-3-946629-15-3

Gefördert durch



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Projekträger



Programmbegleitung



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages