



Schlussbericht September 2010

Oberflächen-Ionisationsdetektor zur Online-Messung von Alkalien in Prozessgasen

MOPSID: Monitoring of process gases with a surface ionization detector

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Biomasse und Holzenergie
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Chemical Processes and Materials Research Group
Paul Scherrer Institut
CH-5232 Villigen
<http://cpm.web.psi.ch/>

Autoren:

Marco Wellinger, Paul Scherrer Institut, marco.wellinger@psi.ch
Jörg Wochele, Paul Scherrer Institut
Christian Ludwig, Paul Scherrer Institut, christian.ludwig@psi.ch

BFE-Bereichsleiter: Sandra Hermle

BFE-Programmleiter: Sandra Hermle

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 102093 / 152608

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis:

Abstract	4
1. Einleitung	5
1.1. Projektziele	5
1.2. Aufbau des Berichtes	5
2. Messungen mit dem <i>SID I</i>	6
2.1.1. Kopplung von Thermogravimeter und Alkali-Detektor	6
2.1.2. Alkali-Messung am Holzvergaser	6
2.1.3. Schlussfolgerungen aus den Messungen mit dem <i>SID I</i>	7
3. Problemstellungen bei der Verwendung des <i>SID I</i>	8
4. Aufbau des <i>SID II</i>	9
5. Verbesserung des Mess- und Regelungsaufbau des <i>SID II</i>	9
6. Labormessungen	10
6.1. Überprüfung des Messaufbaus	10
6.2. Bestimmung der Signalstabilität und Ansprechzeit des <i>SID II</i>	11
6.3. Kalibrierung des <i>SID II</i> mit einem Ultraschall-Zerstäuber	12
7. Messungen an realen Prozessgasen	13
7.1. Feldmessung im Holzkraftwerk Kleindöttingen	13
7.2. Messreihe am Ein-Pellet-Vergaser	14
7.3. Probengas-Messungen am Wirbelschicht-Vergaser	17
8. Bewertung	19
9. Nationale Zusammenarbeit	20
10. Danksagung	20
11. Publikationen	20
12. Internationale Zusammenarbeit	21
13. Referenzen	21

Abstract

Moderne Technologien zur effizienten Wärme- und Stromerzeugung aus Biomasse oder Abfällen stellen hohe Anforderungen an die Gas-Analysesysteme. Für eine effiziente Verstromung muss die Biomasse zuerst vergast und das Produktgas in einem weiteren Schritt in Brennstoffzellen oder Gasturbinen verstromt werden. Bei der Verbrennung- oder Vergasung von Biomasse geht ein Teil der darin enthaltenen Alkalien in die Gasphase über. Dabei können durch die Alkalien im Produktgas Korrosions- und Verkrustungsprozesse an Anlagenteilen entstehen. Um diese Prozesse zu verstehen und zu kontrollieren, muss die Fracht an Alkalien im Prozessgas zeitlich aufgelöst und mit hoher Sensitivität bestimmt werden. Eine zusätzliche Herausforderung an die Beprobungs- und Messtechnik stellen die teils sehr hohen Partikel- und Teerfrachten in den Prozessgasen dar. Gegenwärtiger Stand der Technik ist die Messung von Alkalien über Gaswäscher oder Filter, welche lediglich eine offline Bestimmung mit einer zeitlichen Auflösung von mehreren Minuten bis Stunden zulassen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein neuer Alkali-Detektor (*SID II*) geplant und konstruiert, der auf dem Prinzip der Oberflächenionisation beruht. Mit dem *SID II* konnten wesentliche Verbesserungen gegenüber der ersten am PSI konstruierten Version des Detektors realisiert werden. Das neue Gerät zeichnet sich durch eine höhere Reproduzierbarkeit der Messung, sowie eine geringere Anfälligkeit auf Verschmutzungen im Prozessgas aus. Mit dem *SID II* können Alkali-Gehalte im Gas bis unter $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ mit einer zeitlichen Auflösung von einer Sekunde quantifiziert werden. Durch die Kopplung des *SID II* mit einem Ultraschallzerstäuber konnte eine Kalibration erstellt werden, die eine lineare Korrelation von Alkalikonzentration zu Signalstärke über knapp drei Größen zeigt. Zusätzlich konnte durch einen Verdünnungsaufbau der lineare dynamische Messbereich des Detektors nochmals um zwei Größenordnungen hin zu höheren Konzentrationen erweitert werden. Der *SID II* wurde sowohl für Messungen im Labor als auch für die Quantifizierung von Alkalien in realen Prozessgasen erfolgreich eingesetzt. Dabei wurde in den Messungen von Prozessgasen eine durchgehende Datenaufnahme von bis zu fünf Stunden durchgeführt.

1. Einleitung

Der *SID II* basiert auf dem Prinzip der Oberflächenionisierung von Alkalien auf einer Platinoberfläche. Dabei wird ein Platinfilament auf rund 1200°C erhitzt und diese Temperatur indirekt über den ohmschen Widerstand elektronisch geregelt. Alkali-Aerosole welche auf das heisse Platinfilament auftreffen, werden zuerst aufgeschmolzen und anschliessend ionisiert. Die Ionisierung kann dadurch stattfinden, dass durch den Übergang eines Elektrons auf das Platin mehr Energie frei wird als für die Ionisierung von Alkalien benötigt wird. Da sich Alkalien durch die tiefsten Ionisierungsenergien im Periodensystem auszeichnen, kann dieses Verfahren zur selektiven Detektierung von Alkalien eingesetzt werden. Die am Platinfilament produzierten Ionen werden durch Anlegen einer Spannung zwischen Platinfilament und einem Kollektor, in Richtung des Kollektors beschleunigt. Der entstehende Ausgleichsstrom der zwischen Kollektor und Filament fliesst, kann zur Quantifizierung der Alkalien benutzt werden. Die Messung erfolgt in Echtzeit und ermöglicht dadurch eine direkte Überwachung der Konzentration an Alkalien im Prozessgas mit einer hohen zeitlichen Auflösung.

Dieses BfE-Projekt ist in einem CCEM-Projektrahmen (Competence Center Energy and Mobility) eingebettet (Kapitel 10). Das strategische Ziel dieses übergeordneten Projektes (WoodGas-SOFC) war die technisch-ökonomische Machbarkeit von Holzgas als erneuerbarer Brennstoff für neue CHP-Systeme (Combined Heat and Power), wie z.B. die SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) aufzuzeigen. Die Holzgasqualität ist für eine zukünftige Implementierung von solchen Systemen entscheidend.

1.1. Projektziele

1. Reproduktion früherer Messergebnisse mit dem *SID I* (Kowalski 2007a)
2. Design und Konstruktion eines verbesserten Alkali-Detektors (genannt *SID II*)
3. Inbetriebnahme und Erstellung einer Kalibrierungsreihe für den *SID II*
4. Tests zum Einsatz des Detektors für die Messung von stark teer- und partikelbeladenen Gasen
5. Messungen an realen Gasen: Holzkraftwerk Kleindöttingen und Vergaseranlagen am PSI
6. Durchführung einer Messkampagne zusammen mit dem mobilen ICP-OES im Rahmen des CCEM-Projektes

1.2. Aufbau des Berichtes

Der vorliegende Bericht beginnt mit einem Überblick zu den Arbeiten mit dem *SID I* und *SID II*. Die Limitierungen des *SID I* werden dargelegt. Darauf aufbauend werden im darauffolgenden Abschnitt die für den neuen Detektor (*SID II*) umgesetzten Optimierungen anhand der Konstruktionszeichnungen dargestellt. Anschliessend werden die Resultate von den durchgeführten Fallstudien präsentiert und diskutiert. Es wurden Experimente im Labor sowie Messungen von realen Prozessgasen durchgeführt.

2. Messungen mit dem SID I

In den folgenden Abschnitten werden die mit dem SID I durchgeführten Messungen diskutiert und die Schlussfolgerungen bezüglich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus dem Vorgänger-Projekt festgehalten (Kowalski, 2007a und 2007b).

2.1.1. Kopplung von Thermogravimeter und Alkali-Detektor

Bei der ersten Messung handelt es sich um die Kopplung von Thermogravimeter, einem Kondensationsinterface (eine Eigenentwicklung, siehe dazu: Ludwig und Schuler, 1998; Ludwig *et al*, 2007) und dem SID I (Abbildung 1). Im Thermogravimeter wird ein Tiegel mit Kaliumchlorid auf 720°C erhitzt und gleichzeitig die Gewichtsabnahme durch Sublimation registriert. Im Kondensations-Interface bilden sich Kaliumchlorid-Aerosole, die durch schnelle Abkühlung in ihrem Wachstum limitiert werden. Die Kaliumchlorid-Aerosole werden anschliessend über einen Teflonschlauch dem Alkali-Detektor zugeführt. Nach einer Aufwärmphase von einer Stunde stellt sich ein stabiles Verhältnis zwischen dem Signal des Thermogravimeters und demjenigen des Alkali-Detektors ein. Nach 480 min wurde die Heizung abgeschaltet und zusätzlich der Argonstrom, welcher direkt über den Tiegel strömt, gestoppt.

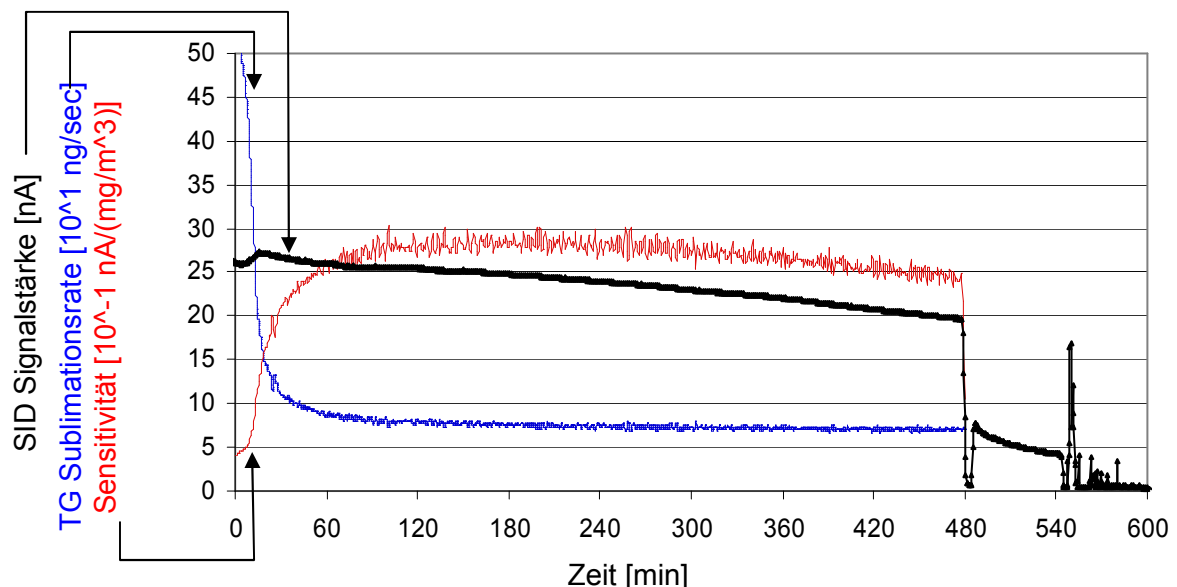


Abbildung 1: Messung von KCl durch die Kopplung von Thermogravimeter und SID I

2.1.2. Alkali-Messung am Holzvergaser

Bei der Messung an einem Festbett-Gegenstromvergaser¹ konnte die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit des Messaufbaus demonstriert werden sowie erste Erfahrungen zur praktischen Umsetzung von Feldmessungen gesammelt werden. Gemessen wurde ein durch einen Wäscher gereinigtes und vorgängig verdünntes Produktgas. Eine Quantifizierung konnte nicht vorgenommen werden, da zu diesem Zeitpunkt noch keine feldtaugliche Kalibrierungsmethode zur Verfügung stand.

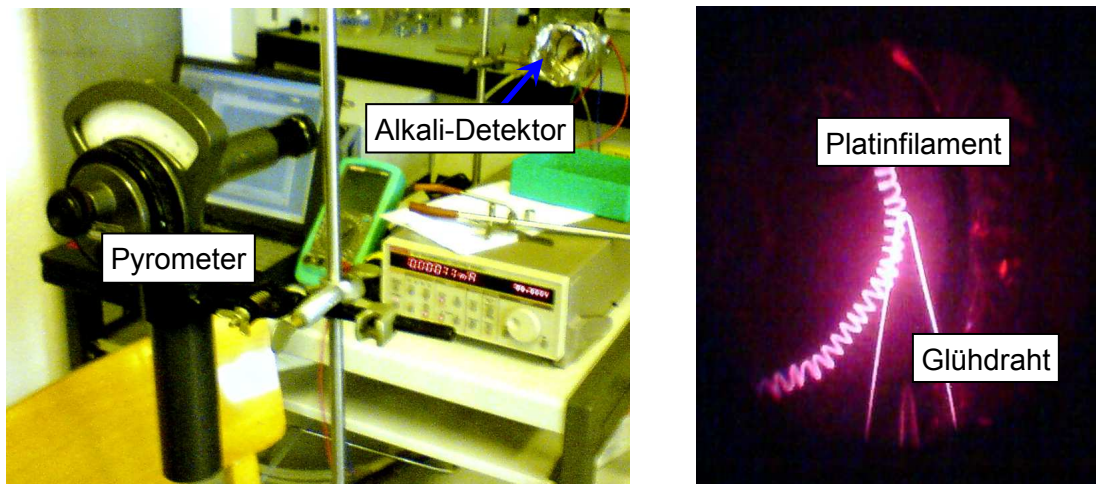
¹ Beim Festbettvergaser handelt es sich um den Holzvergaser (HoVer) der Gruppe "Thermal Process Engineering" am PSI.

2.1.3. Schlussfolgerungen aus den Messungen mit dem *SID I*

Die Funktionstüchtigkeit des Detektors konnte anhand folgender Kontrollen belegt werden:

– Temperaturkalibrierung:

Die Temperatur des beheizten Platinfilaments wurde - am offenen Alkali-Detektor - anhand von Emissivitätsmessungen durch ein optisches Pyrometer bestimmt (siehe dazu *Abbildung 2*). Es wurde bestätigt, dass das Filament auf die Zieltemperatur von rund 1200°C erhitzt werden kann. Die zurzeit noch bestehende Unsicherheit in der Absoluttemperatur von rund +/- 50°C, soll durch weitere Verbesserungen an der Kalibrierungsmethode verringert werden. Die Zieltemperatur selbst stellt allerdings nur ein Richtwert dar, da die eigentliche Optimierungsgrösse die Signalintensität selbst ist.



*Abbildung 2: Temperaturkalibrierung des Detektors; Links: Messaufbau
Rechts: Platinfilament (Wendel) und Referenz-Glühfaden (V-förmig) im optischen Messfeld*

– Temperaturregulierung:

Die Regulierung korrigiert die Heizleistung bei Änderung des Gasdurchflusses oder der Gaszusammensetzung, um eine konstante Filamenttemperatur zu erreichen. Dabei wird die Temperatur indirekt über den Ohmschen Widerstand geregelt. In der Messung aus *Abbildung 2* betrug die maximale Abweichung von der Soll-Temperatur rund 10°C. Hier bezieht sich die Genauigkeit der Temperaturangabe auf die Präzision der Heizregelung, die eine Bestimmung des relativen Fehlers erlaubt. Im Gegensatz zur Temperaturkalibrierung, wo Bezug auf die Richtigkeit der Temperaturangabe genommen wird, welche ihrerseits eine Aussage zum absoluten Fehler der Messung erlaubt.

– Sensitivität des Detektors:

Die Kopplung von Thermogravimeter und Alkali-Detektor ergab ein stabiles Verhältnis zwischen Sublimation und Signalintensität im Detektor. Im Experiment in *Abbildung 1* betrug die Sensitivität rund $3\text{nA}/(\text{mg}/\text{m}^3)$.

Die Ergebnisse der Dissertation Kowalski konnten sowohl für den Messaufbau selbst als auch für die Kopplung von Thermogravimeter und Alkali-Detektor reproduziert werden.

3. Problemstellungen bei der Verwendung des *SID I*

Der *SID I* wurde erfolgreich zur Quantifizierung von Alkalien verwendet. Messungen wurden sowohl in Laborexperimenten als auch mit realen Prozessgasen durchgeführt (Kowalski, 2007b). Allerdings gibt es eine Reihe von Faktoren, welche das Detektorsignal beeinflussen können und dadurch die Einsatzmöglichkeiten des Detektors einschränken:

– *Grösse der Partikel*

Kleinere Partikel haben vermutlich eine schlechtere Transportausbeute wohingegen grössere Partikel nur unvollständig schmelzen und somit weniger effizient in Ionen umgewandelt werden. Das empirisch bestimmte Optimum liegt bei einem aerodynamischen Durchmesser der Partikel von 100 nm.

– *Geschwindigkeit des Gasflusses*

Die Veränderung des Messsignals in Abhängigkeit des Gasdurchflusses ist nicht linear. Die Ursache dafür sind konvektive sowie turbulente Gasströme im Messbereich des Detektors.

– *Gaszusammensetzung*

In der Dissertation von Torsten Kowalski wurde eine Erhöhung des Messsignals in der Gegenwart von Wasserstoff nachgewiesen. Weiter wird vermutet, dass katalytische Verbrennung sowie chemische Reaktionen im Detektor das Messsignal ebenfalls beeinflussen könnten.

– *Ablagerungen*

Während der Feldmessungen mit dem *SID I* sind wiederholt Probleme durch Ablagerungen im Detektor aufgetreten. Besonders ein hoher Gehalt an kondensierbaren Teeren wird als kritisch angesehen, da die Ablagerungen zu Kriechströmen führen können welche Mess-Artefakte hervorrufen.

– *Ausbeute*

Da nur ein kleiner Teil des Strömungsquerschnitts durch das Filament abgedeckt wird, ist die maximal erreichbare Ausbeute dadurch stark limitiert.

– *Kontaktstelle zwischen Platinfilament und Durchführung*

Der Kontakt zwischen Platinfilament und Durchführung wird durch Einklemmen des Filaments in einem parallelen Spalt der Durchführung hergestellt. Dadurch ist es schwierig einen permanent gesicherten Kontakt zu erreichen und bei Ausbau, respektive Austausch des Filaments, ist der Kontakt nur bedingt reproduzierbar.

– *Beeinflussung des Signals durch elektrostatische Felder*

Das Signal des Detektors wird von äusseren elektrostatischen Feldern beeinflusst. Eine erste Gegenmassnahme, welche beim *SID I* bereits berücksichtigt wurde, ist die Befestigung einer Erdung am Gehäuse.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde ein neuer Detektor (genannt *SID II*) entworfen und gebaut. In den beiden folgenden Abschnitten wird erst eine Übersicht zum Aufbau des Detektors gegeben und anschliessend die im *SID II* implementierten Optimierungen dargelegt.

4. Aufbau des *SID II*

Zurzeit läuft noch der Prozess einer Patentanmeldung des *SID II*. Da jedoch jegliche Veröffentlichung eine nachträgliche Patentierung verunmöglicht, kann noch keine detaillierte Dokumentation des Aufbaus sowie der Optimierungen des *SID II* publiziert werden.

5. Verbesserung des Mess- und Regelungsaufbau des *SID II*

Um die Messung mit dem *SID II* weiter zu automatisieren und für Langzeitmessungen im Feld vorzubereiten wurde ein neues Konzept des Messaufbaus realisiert.

Der *SID II* ist gasdicht und kann dadurch in einen durchgehenden Gasstrom eingebunden werden. Diese Eigenschaft wurde im neuen Messaufbau dazu genutzt, um sämtliche Regler und Ventile ausserhalb des teilweise stark mit Russ und Teer beladenen Probengasstroms zu halten. Für die Regelgeräte stromabwärts vom *SID II* wurde dies durch den Einsatz eines Granulat- und eines Papierfilters erreicht.

Um eine Beeinflussung des Detektorsignals durch variierende Gaszusammensetzung zu minimieren und zusätzlich den linearen Messbereich hin zu höheren Konzentrationen zu erweitern wurde ein Verdünnungsaufbau umgesetzt. Der Aufbau in seiner jetzigen Konfiguration ermöglicht Echtzeit-Verdünnungen des Probengases bis zu einem Faktor 130.

6. Labormessungen

6.1. Überprüfung des Messaufbaus

In *Abbildung 3* ist ein Kalibrierungsexperiment dargestellt mit dem die Präzision des Verdünnungsaufbaus bestimmt wurde. Der Probengasfluss wurde dabei mit einem Bubble-Meter gemessen welches ein Totalvolumen von fünf Millilitern besitzt. In der *Abbildung 3* sind der Absolutwert des Probengasflusses (dV_s/dt) sowie der entsprechende Probengasanteil (f_s) relativ zum Totalfluss (dV_{tot}/dt) von $0.6 \text{ dm}^3/\text{min}$ angegeben. Der Probengasanteil ist nach folgender Formel berechnet worden:

$$f_s = (dV_s/dt) / (dV_{tot}/dt)$$

In allen Einstellungen war die relative Standardabweichung bezüglich des Probengasanteils kleiner als 2.5%. Für die höchste Verdünnungsstufe (130fach) betrug der Probengasanteil gemäss der gemessenen Standardabweichung $7.67 \pm 0.14\text{‰}$. Die bestätigt, dass auch bei dieser Verdünnungsstufe eine hohe Genauigkeit erreicht werden kann.

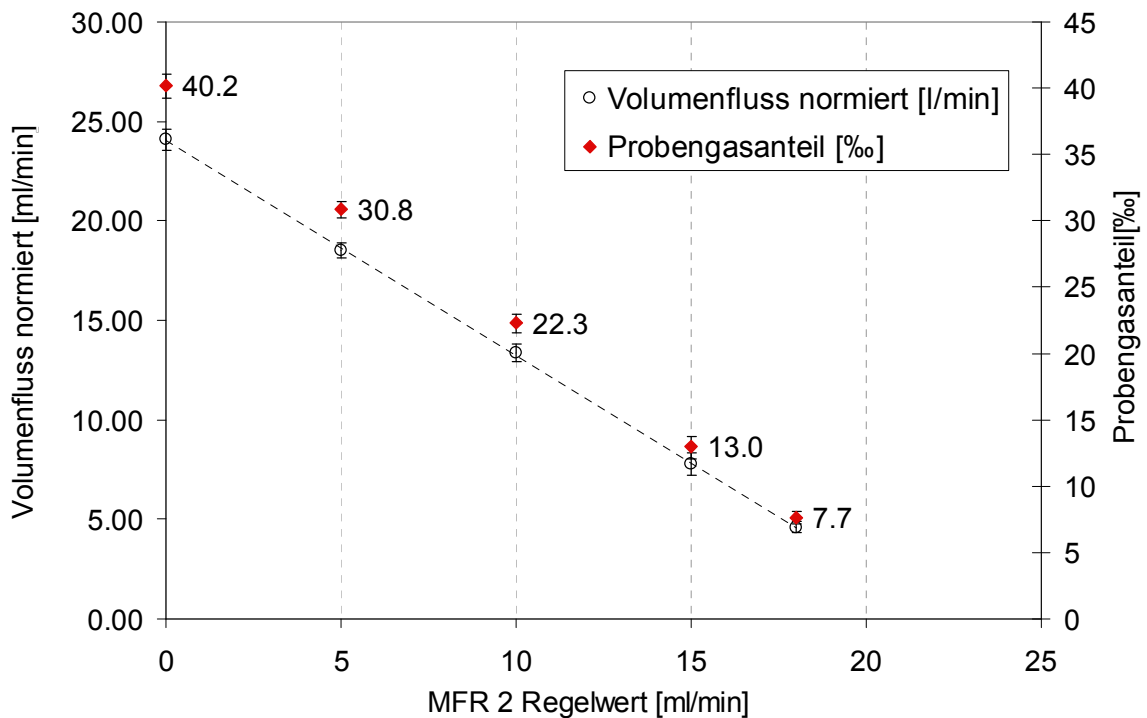


Abbildung 3: Kalibrierung der kontinuierlichen Gasverdünnung; alle Fehlerbalken entsprechen der 3fachen Standardabweichung

6.2. Bestimmung der Signalstabilität und Ansprechzeit des *SID II*

In *Abbildung 4* ist ein Experiment zur Bestimmung der Signalstabilität sowie der Ansprechzeit des *SID II* dargestellt. Dabei wurde derselbe Aufbau von Thermogravimeter und Kondensations-Interface verwendet wie er in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wird. Um eine neue Konzentration an Alkali-Ionen einzustellen wurde das Quench-Verhältnis (entspricht auch dem Verdünnungsverhältnis) im Kondensations-Interface verändert. Die Ansprechzeit des Signals lag unter 5 Sekunden, wobei bei einer Verringerung des Signals rund 1 Minute verging bis eine Stabilisierung auf dem tieferen Niveau eintrat.

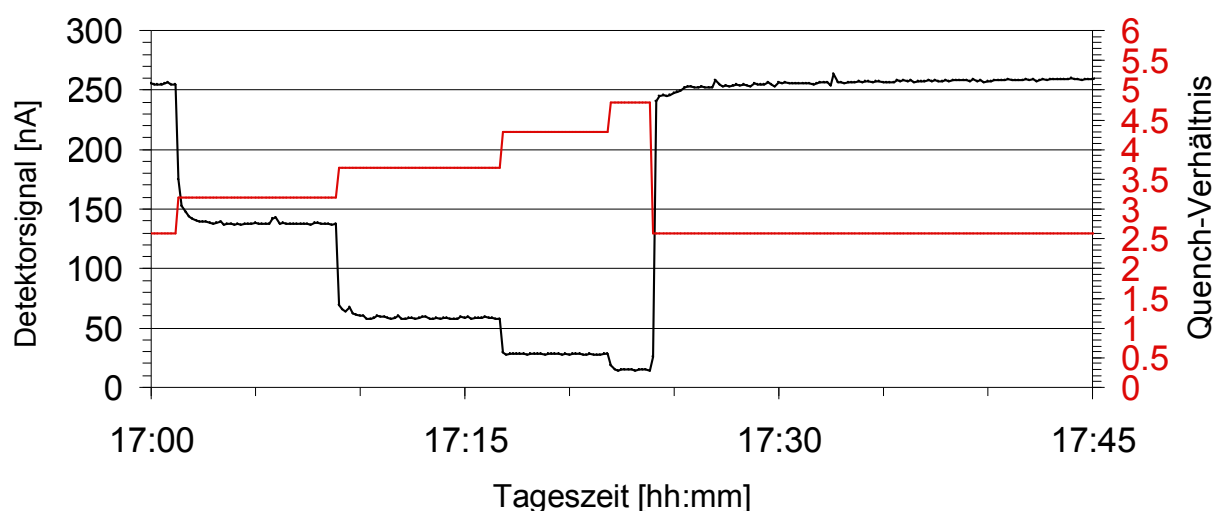


Abbildung 4: Kopplung von Thermogravimeter und SID II

6.3. Kalibrierung des *SID II* mit einem Ultraschall-Zerstäuber

Abbildung 5 zeigt die Resultate der Kalibrierung mit wässrigen Lösungen von Natrium- und Kaliumnitrat. Es konnte demonstriert werden, dass das Detektorsignal eine übereinstimmende lineare Abhängigkeit von der Natrium- sowie der Kaliumkonzentration über knapp drei Größenordnungen besitzt. Die Signale für die Konzentrationen unter $1 \mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ divergieren deutlich voneinander aufgrund des zunehmenden Einflusses des Hintergrundrauschens. Am anderen Ende der Skala, bei Konzentrationen über $100 \mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ zeigen die *SID II*-Signale einen Trend zu abnehmender Sensitivität, was auf Sättigungseffekte hindeutet, wie sie bei vielen Analysegeräten beobachtet werden. Durch den vorhergehend beschriebenen Verdünnungsaufbau kann der lineare dynamische Messbereich um den Faktor 100 in Richtung höherer Konzentrationen erweitert werden.

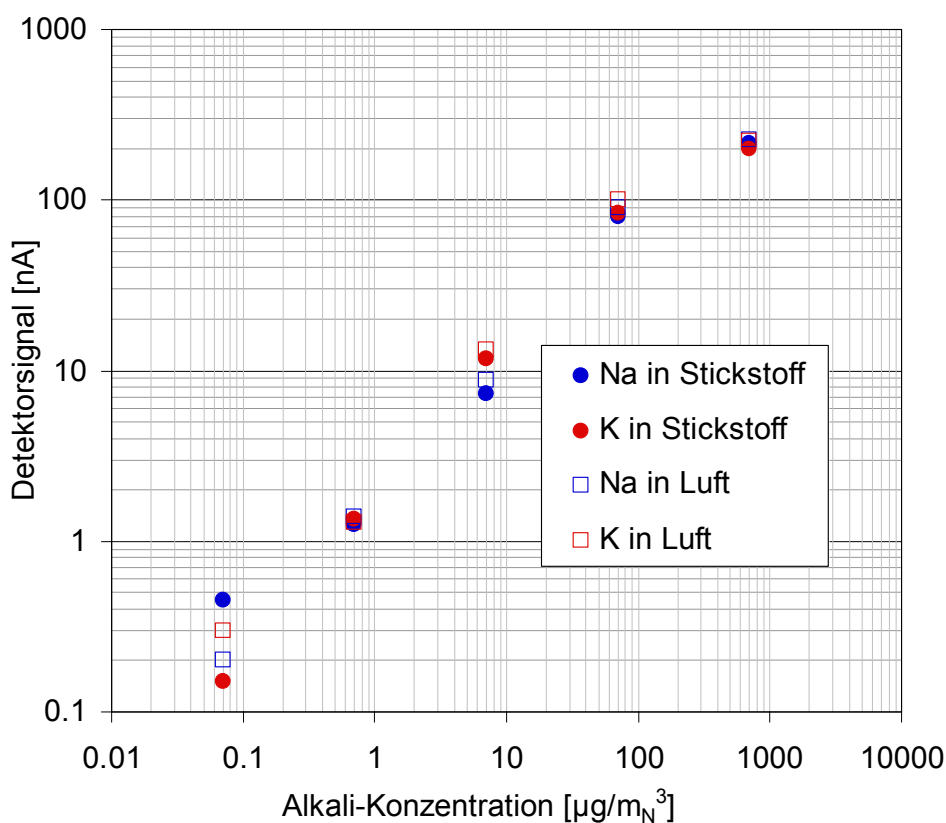


Abbildung 5: Kalibrierung des *SID II* mit einem Ultraschall-Zerstäuber

7. Messungen an realen Prozessgasen

7.1. Feldmessung im Holzkraftwerk Kleindöttingen

In Rahmen einer Messkampagne zusammen mit dem mobilen ICP-OES wurden im März 2009 erstmals Feldmessungen mit dem *SID II* durchgeführt. Aufgrund der noch unvollständigen Kalibrierungsmessreihe waren die Daten nur halbquantitativ auswertbar. Das heisst, es konnten lediglich die relative Veränderung des Signals ausgewertet werden, nicht jedoch der Absolutwert.

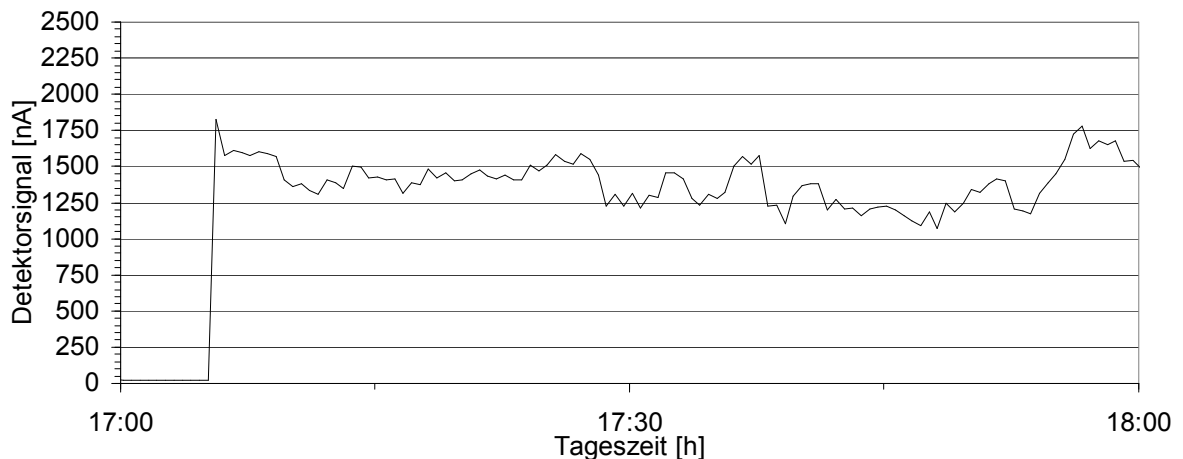


Abbildung 6: SID II Feldmessung: Rohgas einer Holzverbrennungsanlage

Aus *Abbildung 6* ist ersichtlich, dass das Signal des *SID II* innert weniger Sekunden auf die volle Signalstärke ansteigt und danach über knapp eine Stunde eine langfristig relativ stabile Messung zeigt. Ein stabiles Grundniveau des Alkalisignals heisst, in diesem Zusammenhang, dass kein langfristiger Trend einer Zu- oder Abnahme sichtbar ist. Die Alkalikonzentration zeigt kurzfristige Schwankungen die durch die Heterogenität des Brennstoffs und der Dynamik des Verbrennungsprozesses hervorgerufen werden.

7.2. Messreihe am Ein-Pellet-Vergaser

Im Vergleich zu herkömmlichen Vergasungsversuchen im Kleinmassstab, die meist mit Thermowaagen durchgeführt werden, bietet der Ein-Pellet-Vergaser zwei gewichtige Vorteile: Erstens ist die Probengrösse deutlich gesteigert: Es kann ein ganzes Feststoff-Pellet (ca. 0.5g) vergast werden. Zweitens liegen die thermodynamischen Abläufe (Heizrate, Gasgeschwindigkeit) sehr nahe an denjenigen eines Wirbelschicht-Vergasers im industriellen Massstab.

Während einer Messkampagne ab Ende Juli wurden Alkali-Emissionen bei der Vergasung von Graspellets gemessen. Im Folgenden ist in einem Flussbild der Aufbau des Vergasers sowie der begleitenden Mess- und Regelinstrumente dargestellt (*Abbildung 7*).

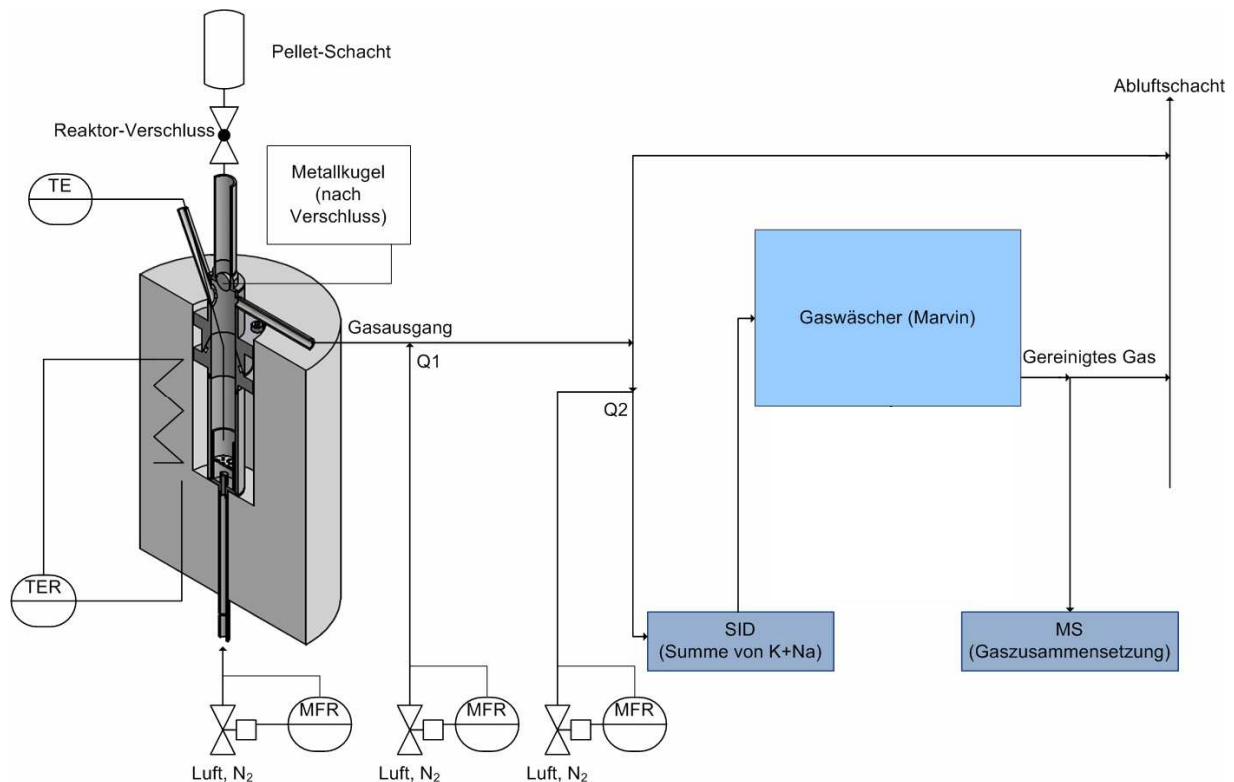


Abbildung 7: Flussbild des experimentellen Aufbaus mit Mini-Vergaser, SID II, Gaswäscher und Massenspektrometer (MS). MFR: Massenflussregler; TE: Thermoelement (Temperaturmessfühler); TER: Heizungsregelung mit Temperaturmessstelle

Nachfolgend sind einige Messresultate aus der Kampagne abgebildet (*Abbildungen 8-10*), auf eine ausführliche Beschreibung der Methodik wird jedoch aus Platzgründen verzichtet. Detaillierte Ausführungen zu dieser Versuchsreihe sind in der Dissertation Judex (Judex, 2010) publiziert worden und befinden sich zudem in Vorbereitung zur Publikation in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift.

Abbildung 8 ist eine Übersichtsgrafik zu unserem Referenzversuch. Darin sind das Temperatursignal des Vergasungsreaktors, das SID II-Signal und die Signale des Massenspektrometers abgebildet. Am Temperatursignal ist zu erkennen, dass unmittelbar auf den Einwurf des Gras-Pellet in den Reaktor folgend, endotherme Vergasungsreaktionen stattfinden, welche die Temperatur absinken lassen. Darauf folgend findet eine Verbrennungsphase statt, welche die Temperatur innerhalb des Reaktors um rund 200°C ansteigen lässt. Der SID II zeigt mit weniger als einer Sekunde Verzögerung die erste Peak-Gruppe, gefolgt von einem weiteren Peak mit langgezogener Schulter. Das langgezogene Plateau des SID II-Signals konnte durch Kontrollexperimente als Folge eines Memory- oder Sättigungs-Effekt identifiziert werden. Dies bedeutet, dass das Signal ab der zweiten Minute nach Einwurf des Pellet nicht mehr als Online-Signals des Mini-Vergasers aufzufassen ist

(siehe dazu *Abbildung 10*). In den Daten des Massenspektrometers sind die Produktion von Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) nachgewiesen.

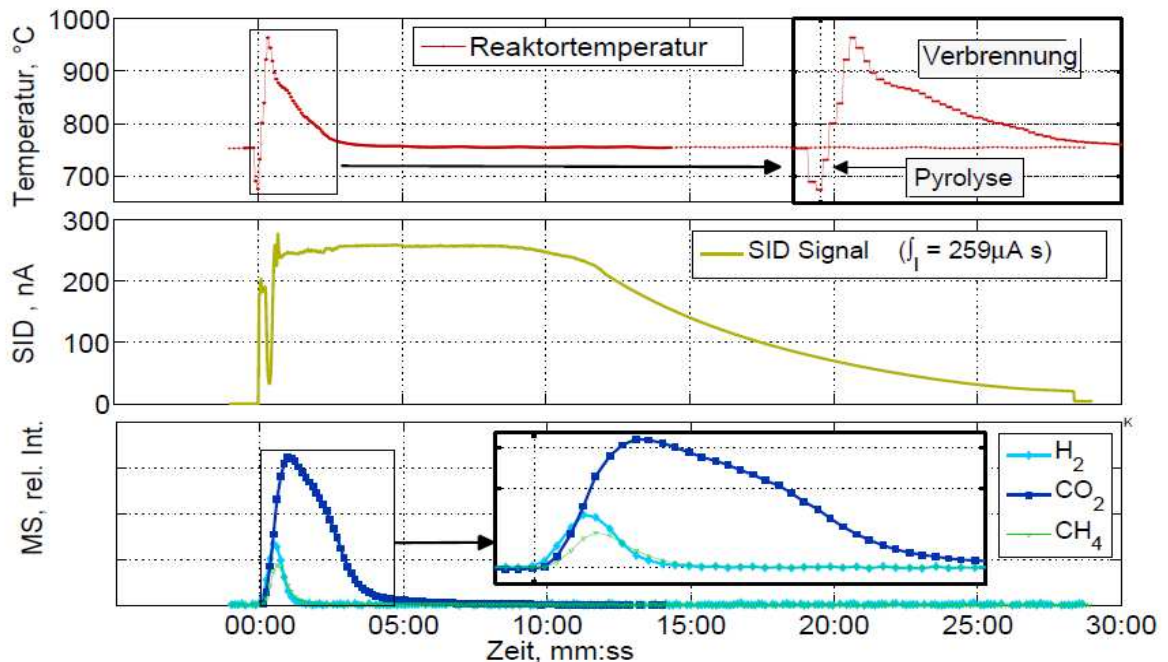


Abbildung 8: Messdaten des Referenzversuches mit Messungen von Temperatur, Alkalien- und Gasspezies. Die Gasspezies wurden mit einem Massenspektrometer gemessen und sind in relativen Einheiten dargestellt (Judex, 2010).

Zum besseren Verständnis der Pyrolyse- und Verbrennungsprozesse wurden im weiteren Experimente durchgeführt, in welchen die beiden Prozesse getrennt wurden. Dies wurde dadurch erreicht, dass beim Einwurf des Pellet kein Sauerstoff zu Verfügung gestellt wurde, der zur Verbrennung nötig wäre. *Abbildung 9* zeigt grosse Unterschiede im Ausmass der Alkali-Emission zwischen Pyrolyse- und Verbrennungsphase: Während der Pyrolyse werden nicht nur weniger Alkalien freigesetzt sondern es sind aus den Daten des Massenspektrometers auch Unterschiede bezüglich der Gaszusammensetzung sichtbar.

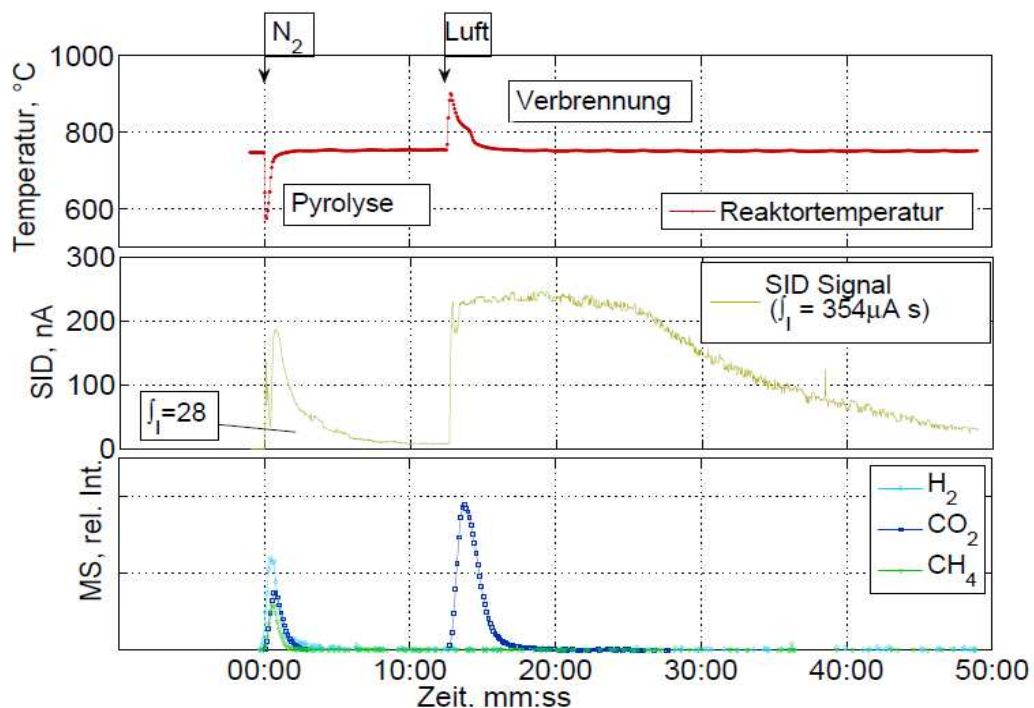
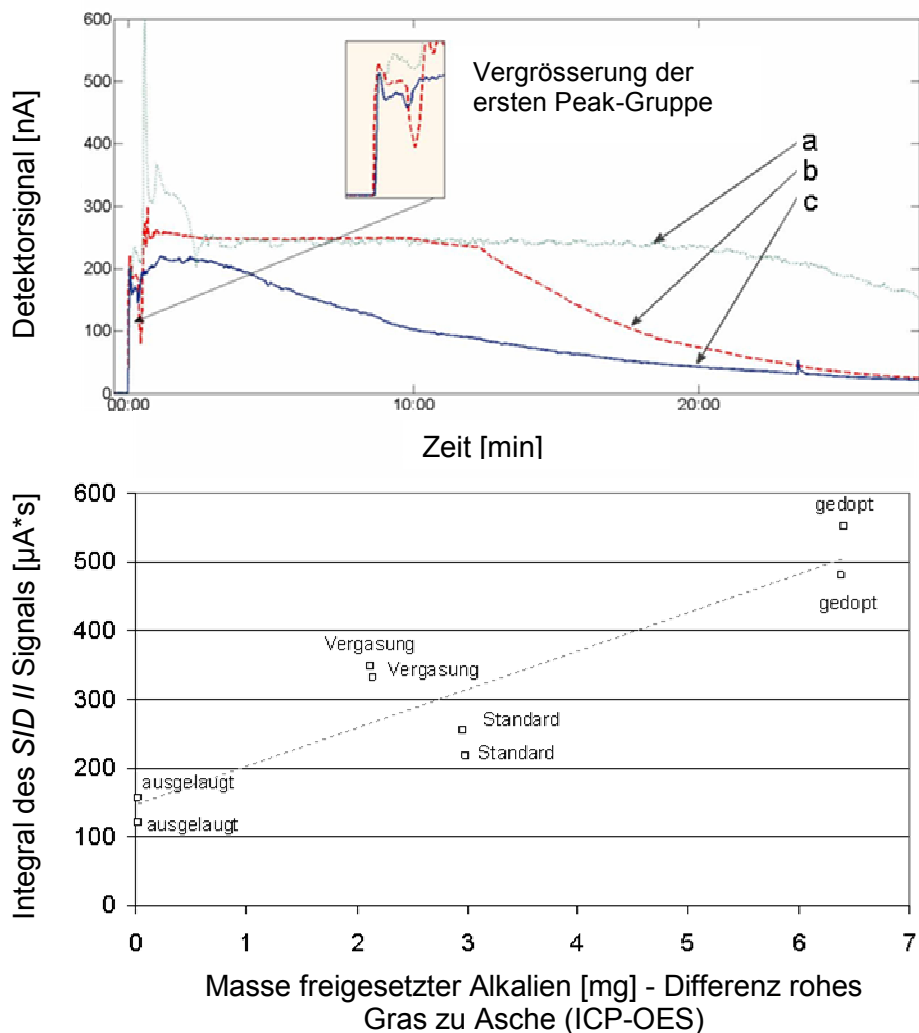


Abbildung 9: Experiment mit getrennter Pyrolyse- und Verbrennungsphase (Judex, 2010).

Während der Pyrolyse wird deutlich mehr Wasserstoff und Methan freigesetzt, wohingegen der Hauptteil des Kohlendioxids während der Verbrennungsphase produziert wird. Um die mit dem *SID II* bestimmten Alkalien-Emissionen zu verifizieren wurden die Alkalien-Gehalte von Brennstoff und Asche mit ICP-OES untersucht. Durch die Differenzbildung von Alkaliengehalt im Brennstoff und dem Alkaliengehalt in der Asche wurden die freigesetzten Alkalienmengen offline mittels ICP-OES bestimmt. In der kombinierten *Abbildung 10* sind einerseits die *SID II*-Signale der verschieden behandelten Grasbrennstoffe zu sehen und andererseits eine Grafik in welcher die *SID II*-Integrale mit der offline bestimmten Alkali-Emission korreliert werden. Die Abbildung zeigt, dass die paarweise unabhängig mit dem *SID II* bestimmten Alkalien-Emissionen sehr gut miteinander korrelieren. Zudem besteht eine hohe Korrelation der beiden unabhängigen Quantifizierungsmethoden für die Alkali-Emissionen der unterschiedlich vorbehandelten Gras-Pellet (siehe untere Grafik in *Abbildung 10*). Die *SID II*-Integrale der ausgelaugten Pellet sind jedoch im Vergleich zur ICP-OES Differenzmessung sehr hoch. Dies könnte daran liegen, dass zur Quantifizierung der Alkalien im Brennstoff ein Standard-Verfahren angewandt wurde, bei dem der Brennstoff verascht wird. Dabei können leichtflüchtige Alkalien verloren gehen was zu einem tieferen Messwert an Alkalien führt als effektiv im Gras vorhanden ist.



*Abbildung 10: Quantifizierung der Alkalienemission des Mini-Vergasers; oben: Übersicht zu den Alkali-Signalen der unterschiedlich behandelten Gras-Pellets: a: gedoptes Pellet (mit Natrium- und Kaliumnitrat angereichert), b: Standard Pellet, c: ausgelaugtes Pellet (durch wässrige Extraktion wurde der Alkaliengehalt vermindert); unten: Korrelation der Alkali-Emissionen bestimmt durch den *SID II* gegenüber der Bestimmung über ICP-OES (offline)*

7.3. Probengas-Messungen am Wirbelschicht-Vergaser

Durch die Verwendung des Verdünnungssetups konnten Messungen des ungefilterten Rohgases eines Wirbelschicht-Vergasers am Paul Scherrer Institut gemessen werden. Der Vergaser wurde bei 750°C betrieben wobei eine Brennstoff-Fördermenge von rund 0.7kg/h und eine Luftüberschuss-Zahl (λ) von 0.3 verwendet wurden. Die Messungen konnten erfolgreich über einen Zeitraum von bis zu fünf Stunden durchgeführt werden ohne, dass Kondensations- oder Agglomerationseffekte in der Transportleitung auftraten. Zur Quantifizierung wurde die oben gezeigte Kalibrierung verwendet (siehe *Abbildung 5*). *Abbildung 11* zeigt die Messung des auf 11% Probengasanteil verdünnten Rohgases aus der Vergasung von Holz. Die Konzentration ist in Mikrogramm pro Normkubikmeter angegeben. Die Daten wurden in 1-Sekunden-Intervallen aufgezeichnet, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur 10 Sekunden-Mittelwerte gezeigt sind. Die Brennstoffzufuhr wurde um 10:07 initiiert und die detektierten Alkali-Emissionen stiegen knapp eine Minute später steil an. Um 13:48 wurde die Brennstoffzufuhr wieder gestoppt worauf das Detektorsignal 40 Sekunden später zu sinken begann. Zu Beginn der Messung liegen höhere Alkali-Konzentrationen vor die wahrscheinlich von nicht-vergastem Brennstoff eines vorhergehenden Vergaser-Testlaufs stammen.

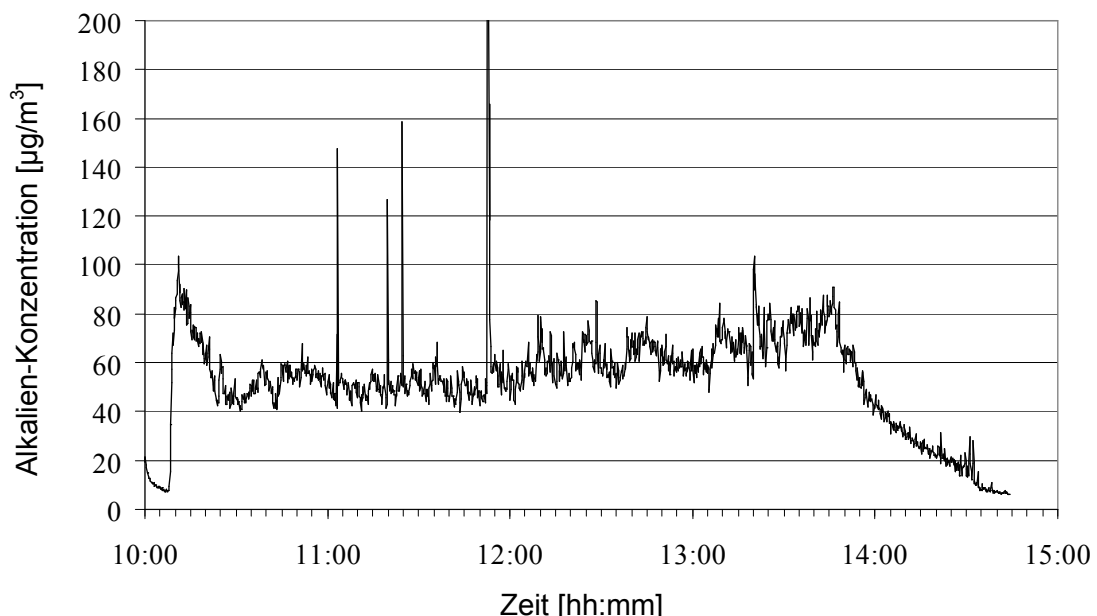


Abbildung 11: Alkali-Messung am Wirbelschicht-Vergaser; Brennstoff: Holz

In einer weiteren Messung am Wirbelschicht-Vergaser wurde auch die Alkali-Emission bei der Vergasung von Gras gemessen (*Abbildung 12*). Aufgrund der sehr hohen Signale ist hier eine präzise Kalibrierung nicht möglich. Auch bei einer 100fachen Verdünnung des Probengases liegt das Detektorsignal ausserhalb des linearen Kalibrierungsbereichs. Als Richtwert kann jedoch festgehalten werden, dass die Alkali-Emissionen im hohen zweistelligen ppm-Bereich liegen und somit rund 1000mal höher als bei der Vergasung von Holz. Der Detektor hat wiederum innerhalb von einer Minute auf Start und Stopp der Brennstoff-Zufuhr reagiert. Um 16:35 wurde die Probengaszufuhr kurz gestoppt worauf das Signal innerhalb von Sekunden reagiert hat und in Richtung des Hintergrundsignals absank.

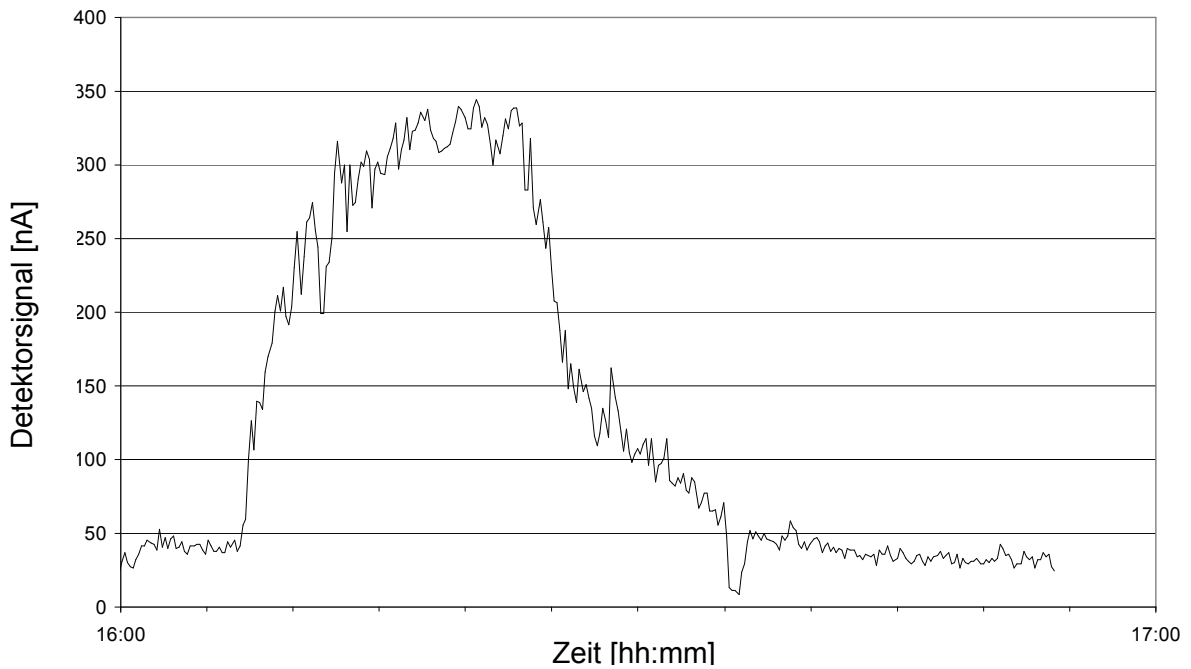


Abbildung 12: Alkali-Messung am Wirbelschicht-Vergaser; Brennstoff: Gras

In derselben Messkampagne wurde auch die Effizienz eines Gaswäschers getestet der Rohgas des Wirbelschicht-Vergasers gereinigt hat. Dazu wurde der Alkaliengehalt im Abgasstrom des Gaswäschers quantifiziert. In *Abbildung 13* sind die kalibrierten Signale dieser Messung dargestellt. Die Konzentrationen belegen, dass der Gaswäscher den Alkalien-Gehalt im gereinigten Prozessgas auf weniger als ein Tausendstel des Ursprungswertes reduziert.

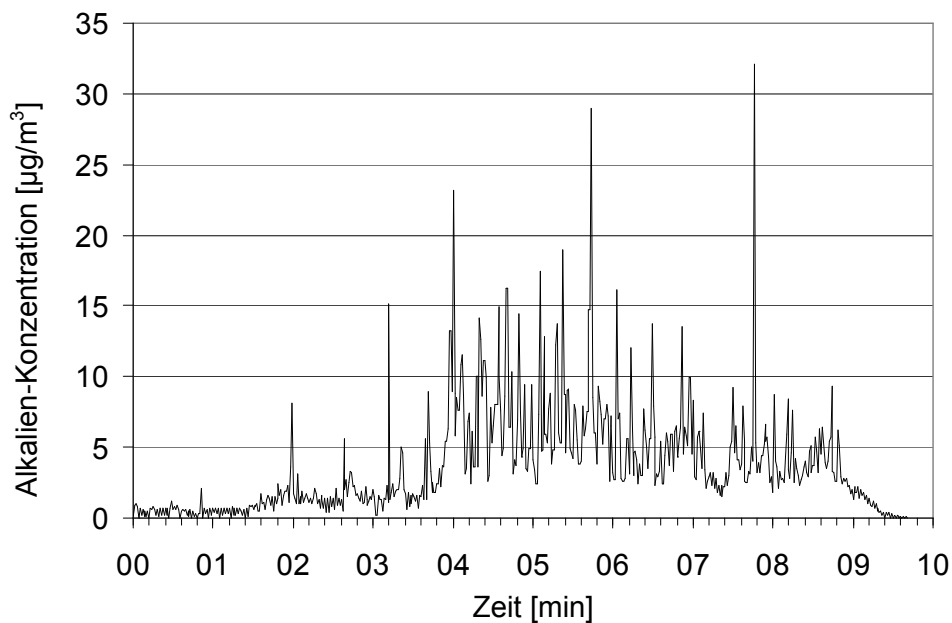


Abbildung 13: Schlupf von Alkalien durch einen Gaswäscher

8. Bewertung

Der *SID I* wurde erfolgreich wieder in Betrieb genommen und frühere Ergebnisse (Kowalski, 2007a) konnten für die Kopplung von Thermogravimeter und *SID I* reproduziert werden. Die Planung und Konstruktion des *SID II* wurde abgeschlossen und die anschliessende Inbetriebnahme des *SID II* ist erfolgt. Die ersten Messreihen im Labor sowie an realen Prozessgasen lieferten stabile und reproduzierbare Ergebnisse. Weiter konnte durch den Austausch des Keramikmaterials das Hintergrundsignal stabilisiert und auf unter 1nA gesenkt werden, was Messungen bis in den Bereich unter $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ erlaubt. Der *SID II* spricht innerhalb von Sekunden auf Veränderungen in der Alkalikonzentration an und zeigt andererseits eine hohe Signalstabilität. Durch den Einsatz eines Ultraschallzerstäubers konnte eine Kalibrierung von Alkalikonzentration zu Signalstärke erstellt werden. Die Ergebnisse der Kalibrierung haben gezeigt, dass eine für die Natrium- sowie die Kaliumkonzentration identische lineare Korrelation zum Detektorsignal über knapp drei Grössenordnungen besteht. Dank dem Einsatz eines Verdünnungssystems konnte eine komplexe Kalibrierung in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung vermieden werden und gleichzeitig der lineare dynamische Messbereich des Detektors um einen Faktor 100 nach oben erweitert werden. Unter den Messungen an realen Prozessgasen sind die Feldmessung an der Holzverbrennungsanlage in Kleindöttingen, sowie die Messungen an einem 1-Pellet-Vergaser und einem Wirbelschicht-Vergaser am PSI besonders hervorzuheben. Dabei konnte aufgezeigt werden, dass der *SID II* das Potential besitzt, quantitative Aussagen zu Alkali-Emissionen in realen Prozessgasen mit einer Auflösung von einer Sekunde zu erbringen. Dieser kann bei Anwendungen eingesetzt werden, wo strenge Grenzwerte für die Alkali-Konzentrationen im Prozessgas bestehen. Insbesondere gilt dies für die Verwendung von Produktgas aus thermischer Zersetzung von Biomasse für Brennstoffzellen oder Gasturbinen. Zusätzlich zur Überwachung der Alkali-Konzentration bei bestehenden Anlagen, eignet sich der *SID II* auch zur Überprüfung der Abscheide-Effizienz von Gaswäschern oder Heissgasfiltern. In diesem Bereich kann der *SID II* einen wertvollen Beitrag leisten um solche Gas-Reinigungsanlagen in ihrer Effizienz zu optimieren.

Neben den oben genannten Anwendungsbereichen sehen wir ein zukünftiges Anwendungspotential bei verschiedenen thermischen Verfahren zur Behandlung von Abfällen (z.B. Altholz, Batterien, Aschen) oder in thermischen Produktionsverfahren (z.B. Zement-, Düngerherstellung). In solchen Prozessen können Alkalien zum Teil auch als Leitgrösse für andere Spurenstoffe, wie z.B. toxische Schwermetalle, dienen.

9. Nationale Zusammenarbeit

Das Projekt MOPSID ist eingebettet in das CCEM-Projekt ‚Woodgas-SOFC‘ (Integrated biomass – solid oxide fuel cell cogeneration: gas analysis, system design, and pilote demonstration’) mit den Partnern:

PSI-CPM, Villigen PSI (Prof. Dr. Christian Ludwig)
PSI-TPE, Villigen PSI (Dr. Serge Biollaz)
EPFL-STI-LENI, Lausanne (Dr. Jan Van Herle)
EPFL-ENAC-IIE, Lausanne (Prof. Dr. Christian Ludwig)
EPFL-STI-LENI, Lausanne (Dr. François Maréchal)
EMPA, Dübendorf (Dr. Peter Holtappels)
HEXIS AG, Winterthur (Dr. Josef Steir)
HT ceramix SA, Yverdon (Olivier Bucheli)
und dem PSI-CPM Projekt ‚TREGAS‘ (Trace Elements in Process Gases) zusammen *mit swisselectric research*.

Beim Woodgas-SOFC Projekt des CCEM handelt es sich um das übergeordnete Projekt welches erst die Möglichkeit eröffnet hat das Projekt MOPSID sowie das Projekt TREGAS in Angriff zu nehmen. Beim Woodgas-SOFC Projekt geht es darum die gesamte Prozesskette von Brennstoff-Vergasung bis und mit der Verstromung durch eine Brennstoffzelle zu beschreiben. Die Projekte MOPSID sowie TREGAS beschäftigen sich beide mit der chemisch-physikalischen Charakterisierung der in der Prozesskette vom Holz zum Strom entstehenden Produktgase. Dabei geht es vordringlich darum die für Anlagenteile (z.B. dem Brennstoffzellenstapel) gefährlichen oder Prozessschritte (z.B. die Methanisierung) hinderlichen Emissionen zu quantifizieren um entsprechende Schritte zur Minimierung dieser Emissionen einleiten zu können. Für das Projekt MOPSID bestanden insbesondere personelle und infrastrukturelle Synergien mit dem Projekt TREGAS.

10. Danksagung

Für die Konstruktionsarbeit des *SID II* möchte ich mich bei Jan Hovind und seinem Betreuer Emanuele Japichino bedanken. Für die Vorarbeit und Hilfsbereitschaft bei der praktischen Umsetzung des Verdünnungsaufbaus möchte ich Jörg Schneebei meinen herzlichen Dank aussprechen. Zudem möchte ich mich auch bei Johannes Judex bedanken, für seinen Einsatz im Rahmen der gemeinsam durchgeführten Messkampagne am Ein-Pellet-Vergaser.

11. Publikationen

M. Wellinger, Chr. Ludwig, M. Brandenberger, R.P.W.J. Struis, F. Vogel, O. Kröcher: Online Quantification of Inorganic Material Flows in Biomass, Proceedings of Venice 2010, Third international symposium on energy from biomass and waste, November 2010.

M. Wellinger, Chr. Ludwig, J. Wochele: The role of trace elements in thermal biomass and waste processing, Proceedings of R'09 Twin World Congress - Resource Management and Technology for Material and Energy Efficiency - Nagoya (J) und Davos (CH), September 2009.

Johannes Judex, Marco Wellinger, Christian Ludwig, Serge M. A. Biollaz: Transient Measurements of the Gasification of Single Grass Pellets in a Novel Reactor.
In Vorbereitung

Johannes Judex, Marco Wellinger, Christian Ludwig, Serge M. A. Biollaz, Gasification of grass in a fluidised bed reactor to increase the fuel flexibility of IGCC power plants

Submitted to Biomass & Bioenergy

Poster an der Bio-SNG '09 Konferenz, Synthetisches Erdgas aus Biomasse, internationale Konferenz, Mai 2009, Zürich:

Poster an der Konferenz zum Thema: Combustion generated Nanoparticles, 14. ETH-Konferenz, August 2010, Zürich.

12. Internationale Zusammenarbeit

Keine.

13. Referenzen

J. Judex, Grass for Power Generation – Extending the Fuel Flexibility for IGCC Power Plants, Dissertation ETH Zürich Nr. 18865, 2010.

Kowalski, T., Evaluating a Surface Ionization Detector for Measuring Alkalis in Biomass Gasification, PhD-Thesis, Diss. ETH Nr. 17067, ETH Zürich, 2007a.

Kowalski, T., C. Ludwig, and A. Wokaun, Qualitative evaluation of alkali release during the pyrolysis of biomass. *Energy and Fuels* 21, 2007b, p 3017 - 22.

Ludwig, C.D. and A.J. Schuler, *German Patent DE19838383*, 1998.

Ludwig, C., Wochele, J., Jörimann, U., Measuring Evaporation Rates of Metal Compounds from Solid Samples. *Analytical Chemistry*, 2007, 79 (7), p. 2992-96.