

Institut für Prozeßtechnik, Prozeßautomatisierung und Meßtechnik

Fachgebiet Messtechnik / Prozessautomatisierung





2. Zwischenbericht

THERMOCHEMISCHES VERSUCHSFELD III

Thermochemische und fluiddynamische Optimierung einer Biomasse-Festbettvergasung mit BHKW

Kurztitel:	TCV III
Projektnummer:	100231464
	(HS-intern 61007308)
Zuwendungsempfänger:	Hochschule Zittau/Görlitz
	Institut für Prozeßtechnik,
	Prozeßautomatisierung und Meßtechnik (IPM)
Projektleiter:	Prof. DrIng. habil. Tobias Zschunke
Autoren:	DiplIng. (FH) Mareike Weidner
	DiplIng. (FH) Roman Schneider
	DrIng. Ulf Sénéchal
	DiplIng. (FH) Enrico Titze
	DiplIng. (FH) Ralf Pohl
Laufzeit des Vorhabens:	01.12.2015 - 28.02.2019
Berichtszeitraum/Datum:	01.07.2016 - 30.06.2017

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 2 von 73

Änderungen:

Änderung	Datum	Status
Erstellt	08.06.2017	Rev. 0
Änderungen AP2	22.08.2017	Rev. 1
Änderungen AP1	24.08.2017	Rev. 2
Änderungen AP3	28.08.2017	Rev. 3
Formatierung	29.08.2017	Rev. 4

Abstract:

Der vorliegende Zwischenbericht zum Vorhaben TCV III beinhaltet die Darstellung aller zwischen dem 01.07.2016 und dem 30.06.2017 durchgeführten Arbeiten.

<u>Freigabe:</u>

Autor(en)

Geprüft

Freigegeben

73 Seiten

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 3 von 73

Inhaltsverzeichnis:

Inhal	ltsverzeichnis:	3
Abbi	ldungsverzeichnis:	4
Tabe	llenverzeichnis:	7
1	Wissenschaftliche und technische Ergebnisse	8
1.1	Zusammenfassung der wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse	8
1.2	Darstellung nach Arbeitseinheiten	10
2	Andere wesentliche Ereignisse	66
3	Stand des Vorhabens	69
4	Notwendige Änderungen der Zielsetzung	70
5	Ergebnisse und Schutzrechte von dritter Seite	70
6	Erfindungen, Schutzrechtsanmeldungen, erteilte Schutzrechte	70
7	Anwendungen und geplante Verwertung der Projektergebnisse	70

тсу ш	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 4 von 73

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1-1: Integration einer zusätzlichen Feststoffschleuse in das Austragssystem 11
Abbildung 1-2: Partikelgrößenverteilung im Produktgas (Aerodynamischer Durchmesser),
Messung 24.11.1612
Abbildung 1-3: Installation der Messstrecke mit Durchfluss-Schauglas-Armatur für die
LDA-Messung13
Abbildung 1-4: Neu installierte und durch weitere Messstutzen ergänzte Motorabgas-
Messstrecke14
Abbildung 1-5: Prinzipschema des Holzhackschnitzel-Transportsystems zur Befüllung des
Schubbodencontainers und als Messstrecke15
Abbildung 1-6: Aufnahmen der Wärmebildkamera während des Anlagenbetriebes (v. l. n.
r.: Holzvergaser, BHKW von rechts, BHKW von links)16
Abbildung 1-7: Aktivierungsenergie für die drei Holz- Pseudokomponenten aus
unterschiedlichen Literaturquellen, [6]19
Abbildung 1-8: DTG- Daten Kiefernholz, LECO TGA 70120
Abbildung 1-9: Regime der Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit, [40]21
Abbildung 1-10: Verfahrensfließschema der Systemsimulation
Abbildung 1-11: Temperaturverteilung auf Längsschnitt im Ergebnis der CFD-Simulation
des Wärmeübertragers WT424
Abbildung 1-12: Temperaturverteilung auf Profillinie quer zur Strömungsrichtung im
Ergebnis der CFD-Simulation des Wärmeübertragers WT425
Abbildung 1-13: Temperaturverteilung auf Stromlinien und dem Filtersack (transparent
dargestellt) im Ergebnis der CFD-Simulation des Filters26
Abbildung 1-14: Druckverteilung auf Schnittebenen im Ergebnis der CFD-Simulation des
Filters
Abbildung 1-15: Vergleich zwischen gemessenem (Markierungen) und simuliertem
(durchgezogene Linien) Temperaturverlauf in der Produktgasstrecke28
Abbildung 1-16: Vergleich zwischen gemessenem (Markierungen) und simuliertem
(durchgezogene Linien) Temperaturverlauf in der Reformerluftstrecke29
Abbildung 1-17: Vergleich zwischen gemessenem (Markierungen) und simuliertem
(durchgezogene Linien) Temperaturverlauf im Kühlkreislauf des Vergasers

тсу ш	Stand: 29.08.2017
icv m	Rev.: 4
	Seite 5 von 73

Abbildung 1-18: Fließschema des Produktgaskühlkreislaufs mit integriertem
Latentwärmespeicher
Abbildung 1-19: Kennlinie der Pumpe im Produktgaskühlkreislauf
Abbildung 1-20: Temperaturverläufe der im Produktgas-Kühlkreislauf installierten
Komponenten während einer simulierten Vorwärmung
Abbildung 1-21: Leistungsverläufe der im Produktgas-Kühlkreislauf installierten
Komponenten während einer simulierten Vorwärmung
Abbildung 1-22: Abkühlkurven und Gesamtwärmeverluste über die Zeit - Vergleich
Wasser- und Latentwärmespeicher
Abbildung 1-23: Schadstoffemissionen zu Luftverhältnis (Verbrennungsluft-
/Brennstoffmasse)
Abbildung 1-24: Prinzipskizze Laborversuchsstand Gasspeicher
Abbildung 1-25: Verdichteraustrittstemperaturen für verschiedene isentrope
Wirkungsgrade40
Abbildung 1-26: Skizze und Foto der Leckageversuche
Abbildung 1-27: Rohranzahlabhängige Druckverluste
Abbildung 1-28: Skizzen zur Verdeutlichung der PCM- Lagemöglichkeiten
Abbildung 1-29: Explosionsdarstellung des RB-LWS (hf) mit Ständerwerk
Abbildung 1-30: Konstruktionsdarstellung des Laborgasspeichers
Abbildung 1-31: Halbschnitt des Laborgasspeichers mit Hauptaugenmerk auf Tauchrohr 45
Abbildung 1-32: Brennstoffcharakteristische Eigenschaften von HVG-Rückständen in
Abhängigkeit vom Glühverlust47
Abbildung 1-33: Brennstoffcharakteristische Eigenschaften und Dichte von HVG-
Rückständen in Abhängigkeit vom Glühverlust47
Abbildung 1-34: Verifizierung gefundener Zusammenhänge durch Labormesswerte aus
2017
Abbildung 1-35: Apparatur zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes49
Abbildung 1-36: Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen, Messfahrt MF952
Abbildung 1-37: Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen, Messfahrt MF1152
Abbildung 1-38: Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen am BHKW vor und nach Kat
Abbildung 1-39: Ist-Stand der Anlage

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 6 von 73

Abbildung 1-40: Emissionen am BHKW vor und nach Kat mit und ohne

Rauchgasrezirkulation	56
Abbildung 1-41: Planungsskizze zum Umbau	57
Abbildung 1-42: Konzepte zur Emissionsminderung – aktuell und zukünftig	58
Abbildung 1-43: Verbrennung von Reststoffpellets im Labormaßstab	60

тсу ш	Stand: 29.08.2017
ICV III	Rev.: 4
	Seite 7 von 73

Tabellenverzeichnis:

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 8 von 73

1 Wissenschaftliche und technische Ergebnisse

1.1 Zusammenfassung der wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse

Die im Zeitraum des 1. Zwischenberichtes im AP1 erarbeiteten Ergebnisse zur katalytischen Vergasung sowie zum Einsatz von Holzhackschnitzeln aus Kurzumtriebsplantagen (KUP-HHS) wurden durch ergänzende Versuche weiter vervollständigt, umfassend ausgewertet und diskutiert sowie anschließend veröffentlicht.

Darüber hinaus erfolgte eine Optimierung der schon vorgenommenen Ergänzungen der Anlagentechnik (zusätzliche Feststoffschleuse für Filterstaub), eine Validierung der ergänzten Messtechnik (Kühlwassertemperatur des internen Produktgaskühlkreislaufes, Produktgastemperatur direkt nach Reformer) und die Integration zusätzlich angeschaffter Messtechnik (Wassergehalt im Motorabgas).

AE1.2 ist noch nicht abgeschlossen und wurde gemäß der Änderungsanzeige verlängert. Aufgrund die Lieferverzögerungen des Anbieters konnte das Laser-Doppler-Anemometer (LDA) zur berührungslosen Volumenstrommessung noch nicht installiert werden. Somit konnten bisher keine Validierungen des Messsystems im Rahmen von Messfahrten vorgenommen werden. Die technischen Vorbereitungen zum Einsatz des Systems (Analyse der Partikelgrößenverteilung, Integration der Messstrecke) sind jedoch abgeschlossen.

Die Quantifizierung der Wärmeverluste des Gesamtsystems über die Oberflächen der Anlagenbauteile durch Konvektion und Strahlung wurde im Berichtszeitraum begonnen und wird weitergeführt.

AE1.3 wurde gemäß der Änderungsanzeige bis zum Projektende verlängert, wobei der Arbeitseinheit ab Mitte 2017 bis Ende 2018 eine deutlich verringerte Priorität zugeordnet wird. Grund dafür sind der deutlich größere Personalaufwand bei der Behebung der Anlagenschwachstellen sowie die schon jetzt befriedigenden Simulationsergebnisse. Die Entwicklung und Anwendung von Simulationsbausteinen (UAE131) wird nur bei zusätzlich freiwerdenden personellen Kapazitäten weiterbearbeitet. Für die endgültige Systemvalidierung (UAE132) wurden zum Projektende noch einmal Zeit eingeplant.

Im AP2 ist die AE2.1 gemäß der Planung abgeschlossen. Als Ergebnis wurden die Anforderungsprofile der in die Anlage zu integrierenden Speicher (Latentwärmespeicher, Produktgasspeicher) erstellt. Diese enthalten die umfassenden Daten hinsichtlich der Betriebs-

TCV III	Stand: 29.08.2017	
	Rev.: 4	
		Seite 9 von 73

und Auslegungsparameter. Auf Basis dieser Anforderungsprofile konnte im Rahmen von AE2.2 mit der Entwicklung von Laborausführungen für Produktgas- und eines Latentwärmespeichers begonnen werden. Mit diesen Laborausführungen sollen Charakteristiken bezüglich der latenten Wärme- und der Gasspeicherung abgeleitet und folgend in der Biomassevergasungsanlage angewendet werden.

Im AE3.1 des AP3 erfolgte messfahrtbegleitend die Erfassung, Analyse und Bewertung der anfallenden Rückstandsproben der Holzvergaseranlage und Abgasemissionen des BHKW.

Dabei konnten bei den kohlenstoffhaltigen Rückständen Zusammenhänge zwischen den Brennstoffcharakteristischen Analyseverfahren hergestellt werden, die ab 2017 verifiziert werden und eine Zeit- und Kostenersparnis bei der Bereitstellung der Laborwerte zum Ziel hat. Für die weiterführende Charakterisierung (insbesondere die Deponiefähigkeit betreffend) der Rückstandsproben wurde in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe Chemie der Fakultät Natur- und Umweltwissenschaften eine Apparatur aufgebaut und getestet, die in Anlehnung an die gültigen Normen den Anteil des anorganischen Kohlenstoffs misst, um eine Aussage zum organischen Kohlenstoffanteil treffen zu können. Bezüglich dem Verwertungspotenzial die anfallenden Reststoffe wurde ferner geprüft, ob und wenn ja, wie diese abgebunden und pelletiert werden können, und ob Reststoffpellets einer thermischen Nachnutzung (z.B. Verbrennung) zugeführt werden können. Weiterhin wurde gemeinsam mit dem Projektmitarbeiter des AP1 untersucht, inwieweit die Bewegungsstärke des Drehrosts im Reformer Einfluss auf den Kohlenstoffumsatz im Rückstand sowie die resultierende Rückstandsmenge hat.

Bei den Abgasemissionen am BHKW wurde besonderes Augenmerk auf die CO- und NOx-Emissionen gelegt. Messungen der Gaszusammensetzungen vor und nach dem serienmäßig eingebauten Katalysator zeigen große Defizite in der NOx-Minderung auf, weshalb ein Konzept aus Primärmaßnahmen (Rauchgasrezirkulation und zweistufige Katalyse) Gegenstand der aktuellen Planung ist. Erste Testmessungen zeigen, dass der Einbau einer Rauchgasrezirkulation die gewünschten Potenziale bei der NOx-Minderung birgt.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 10 von 73

1.2 Darstellung nach Arbeitseinheiten

AP1 - Verfahrensentwicklung, Systemanalyse, Modellierung und Regelung

Im Rahmen des Berichtszeitraumes wurden zur detaillierten Analyse des derzeitigen Standes der Biomassevergasungsanlage 30 Versuchsfahrten durchgeführt. Bei 21 dieser Versuche wurden die Messdaten einer Auswertung zugeführt. Dies beinhaltete z.B. die ergänzenden Versuche zum Einsatz von KUP-HHS und zur katalytischen Vergasung im AP1. Der überwiegende Anteil der Messfahrten beinhaltete jedoch die Parametervariationen des Reformerdrehrostes (Auswertung im AP3). Die restlichen Messfahrten dienten dem Test und Überprüfung der vorhandenen bzw. neu installierten Mess- und Anlagentechnik.

AE1.1 - Gesamtsystem- und Sensitivitätsanalyse, instationäres Verhalten und Katalyse

Dieser Arbeitseinheit wurde mit Erreichen des ersten Meilensteins und Abgabe des 1. Zwischenberichtes abgeschlossen. Im anschließenden Berichtszeitraum sind jedoch noch einige ergänzende Arbeiten wie folgt durchgeführt worden:

Instationäres Verhalten und Katalyse

Im Berichtszeitraum wurden die zuvor durchgeführten und ausgewerteten Versuche zur katalytischen Vergasung durch eine weitere Messfahrt ergänzt und die Auswertung entsprechend erweitert. In diesem Zusammenhang erfolgten intensive Diskussionen mit Vertretern der Fa. GNS (siehe Kapitel 0) und weitergehende theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichts als Plausibilitätsüberprüfung der Messwerte durchgeführt (siehe AE1.3).

Der entsprechende Forschungsbericht "Katalytische Vergasungsversuche am Holzvergaser-BHKW des TCV" wurde der SAB übergeben und ist unter [1] veröffentlicht sowie downloadbar.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 11 von 73

Messtechnische Analyse des Gesamtsystems

Um die vorhandene Messtechnik und dabei vor allem die Gasanalytik weiter zu validieren, wurde mit externen Partnern Kontakt aufgenommen um eine gemeinsame Messfahrt an der Versuchsanlage durchzuführen. Dabei sollen die Ergebnisse der Messpartner zur Gasanalyse miteinander verglichen und somit evtl. vorhandene Unsicherheiten detektiert werden. Mit der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH und dem Energy research Centre of the Netherlands (ECN) wurden diesbezüglich gemeinsame Messfahrten im 3./4. Quartal 2017 vereinbart.

Anlagentechnische Analyse des Gesamtsystems

Im vorherigen Berichtszeitraum wurde eine zusätzliche Feststoffschleuse vor dem Nachreformer integriert, um die Erfassung und Probenahme des Filterstaubes am Gewebefilteraustritt zu ermöglichen. Diese wurde weiter überarbeitet, sodass nun die Schleuse direkt im Feststoffaustragssystem integriert (vgl. Abbildung 1-1) ist und somit kein zusätzlicher Austrag und keine zusätzliche Lagerung des anfallenden Filterstaubes mehr notwendig sind, was bisher erhebliche Staubemissionen mit sich brachte.



Abbildung 1-1: Integration einer zusätzlichen Feststoffschleuse in das Austragssystem Des Weiteren wurde mit der Planung zum Umbau der Abgasstrecke nach dem BHKW begonnen. Dies beinhaltet z.B. den Einbau eines zweiten Abgaskatalysators, um das Ziel

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 12 von 73

einer weiteren Emissionsminderung hinsichtlich der Stickoxide zu erreichen. Ausführlichere Informationen hierzu können den Ergebnissen des AP3 entnommen werden.

AE1.2 - Konzeption und Integration Messtechnik

Konzept zum Austausch der vorhandenen Volumenstrommessung

Hinsichtlich des Einsatzes einer berührungslosen Messung der Geschwindigkeitsverteilung in der Produktgasleitung mit Hilfe eines Laser-Doppler-Anemometers (LDA) wurden weitere Vorbereitungen durchgeführt. Die öffentliche Ausschreibung erfolgte vom 09.06. bis zum 11.07.16 und die anschließende Vergabe an die Fa. TSI GmbH zum 29.08.16.

Gemeinsam mit der Fa. TSI GmbH (Dr. Carsten Kykal) wurde zum 24.11.16 eine Partikelmessung direkt im Produktgas durchgeführt, um das Partikelgrößenspektrum festzustellen und schlussfolgernd die Nutzbarkeit der im Produktgas enthaltenden Partikel für eine LDA-Messung einzuschätzen. Als Ergebnis der Untersuchungen konnte, wie in Abbildung 1-2 dargestellt, ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1...1,5 µm detektiert werden. Größere Partikel werden durch den vorhandenen Gewebefilter abgeschieden. Da der für das LDA benötigte Partikelgrößenbereich von 0,5...2 µm angegeben wird, sind folglich die vorliegenden Aerosole im Produktgas für eine LDA-Messung im Rückstreuverfahren gut geeignet und es ist keine zusätzliche Einbringung von Tracer-Partikeln in den Gasstrom erforderlich.



Abbildung 1-2: Partikelgrößenverteilung im Produktgas (Aerodynamischer Durchmesser), Messung 24.11.16

Mit Anzeige vom 9.2.17 gab die Fa. TSI GmbH Lieferverzögerungen hinsichtlich des bestellten LDA-Systems bei der HSZG an. Daraufhin erfolgte von Seiten der HSZG zum

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 13 von 73

15.3.17 eine Verzugsanzeige und TSI sicherte der HSZG (25.4.17 per Post) eine Lieferung des LDA-Systems im 4. Quartal 2017 und für anstehende Messfahrten die kostenlose Leihgabe eines Ersatzgerätes für einen Messzeitraum von ca. 2 Wochen im 3. Quartal 2017 zu.

Als weitere anlagentechnische Vorbereitung wurde am 30.03.17 die bestehende Produktgasleitung aufgetrennt und die Messstrecke mit Durchfluss-Schauglas-Armatur integriert (siehe Abbildung 1-3). Um einen Betrieb ohne die Durchfluss-Schauglas-Armatur (für Reinigungszwecke u.ä.) zu realisieren, wird zusätzlich ein entsprechendes Rohrgegenstück mit Flanschen gefertigt. Dessen Fertigstellung ist für das 3. Quartal 2017 geplant.



Abbildung 1-3: Installation der Messstrecke mit Durchfluss-Schauglas-Armatur für die LDA-Messung

Konzept für Online-Messung des Motorabgas-Wassergehaltes

Die vorhandene mobile Analysetechnik zur Bestimmung des Wassergehaltes in Prozessabgasen soll vorerst im Motorabgas und später auch in der Abluft des Biomassetrockners eingesetzt werden. Hierfür wurde die vorhandene Motorabgas-Messstrecke deinstalliert, durch weitere Messstutzen ergänzt und anschließend neu installiert. Die in Abbildung 1-4 dargestellten Messstutzen stehen den folgenden Messeinrichtungen zur Verfügung: 1) Analyse der Emissionen (CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂, O₂); 2) Erfassung der Druckdifferenz zur Volumenstrombestimmung; 3) Messung der Abgastemperatur; 4) Analyse des Wassergehaltes; 5) perspektivisch für weitere Analysen; 6) Abgasrezirkulation. Damit ist nun nicht nur die Online-Erfassung der mit den Motorabgasen verbundenen Emissionen wie bisher möglich, sondern gleichzeitig auch die Erfassung des Wassergehaltes. Dieser wird benötigt, um die Güte der Elementarbilanzierung sowohl der Gesamtanlage als auch des Motorprozesses zu verbessern.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 14 von 73



Abbildung 1-4: Neu installierte und durch weitere Messstutzen ergänzte Motorabgas-Messstrecke

Konzept für Online-Messung des Brennstoff-Wassergehaltes

In Bezug auf diese Fragestellung wurde eine Recherche zur Eignung der verschiedenen Messverfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in Feststoffen durchgeführt. Als Ergebnis dieser wurden die kapazitiven und Infrarotreflektionsverfahren favorisiert [2]. So wurde beispielsweise der in der Praxis schon erfolgte Einsatz des APOS-Messsystems (http://www.apos.biz/) zur Qualitätsanalyse der Holzhackschnitzel auf Basis der Nahinfrarotspektroskopie (NIR) festgestellt. Um dieses oder andere Messsysteme testweise einzusetzen, wurde zu diesem Zweck die Fertigung einer Messstrecke (bestehend aus Einfülltrog, Horizontalschnecke und Vertikalschnecke mit Auswurf) beauftragt (vgl. Abbildung 1-5).

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 15 von 73



Abbildung 1-5: Prinzipschema des Holzhackschnitzel-Transportsystems zur Befüllung des Schubbodencontainers und als Messstrecke

Damit kann zum einen die Befüllung des Schubbodencontainers mit feuchten Holzhackschnitzeln ohne Stapler erfolgen und zum anderen gleichzeitig an geeigneter Stelle des Schneckensystems verschiedene Messverfahren zur Qualitätsüberwachung der Holzhackschnitzel eingesetzt und getestet werden.

Systembilanzierung/thermische Verluste

Für die Quantifizierung der Oberflächenwärmeverluste des Gesamtsystems wurde eine studentische Arbeit (Projektarbeit, Hr. Lukas Stöckmann) durchgeführt und im März 2017 verteidigt. Hierbei wurden zuerst die Flächen identifiziert, die maßgeblich zum Wärmeverlust beitragen. Dabei wurde u.a. eine Wärmebildkamera eingesetzt. Entsprechende Aufnahmen sind folgender Abbildung 1-6 zu entnehmen.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 16 von 73



Abbildung 1-6: Aufnahmen der Wärmebildkamera während des Anlagenbetriebes (v. l. n. r.: Holzvergaser, BHKW von rechts, BHKW von links)

Nach der Identifikation erfolgten die Ausmessung der Flächen und die Berechnung der jeweiligen Wärmeverluste (Strahlung und Konvektion). Der sich ergebende Gesamtwärmeverlust von ca. 4,8 kW ist deutlich kleiner als der zuvor aus Energiebilanz-Ausgleichsrechnungen abgeschätzte Gesamtwärmeverlust von > 20 kW und aus Sicht der Projektbearbeiter nicht plausibel. Diesbezüglich müssen u.a. die Erfassung der Oberflächentemperaturen (in der Projektarbeit wurden nur die ermittelten Temperaturbereiche der Wärmebildkamera verwendet) und der maßgeblichen Flächen verbessert werden. So werden zukünftig die Oberflächentemperaturen an definierten Messpunkten mit einem Infrarotthermometer erfasst und die Flächeninhalte durch die Nutzung eines genauen CAD-Abbildes der Anlage berechnet. Darüber hinaus sollen genauere Angaben zu den Emissionsgraden der einzelnen Werkstoffe Eingang in die Berechnung finden. Es konnte somit insgesamt ein Arbeitsstand erzielt werden, auf dem aufbauend weitergearbeitet wird.

AE1.3 - Gesamtsystemische instationäre Simulation und Verfahrensentwicklung

Weiterentwicklung des detaillierten Modells des Reformers

Das im ersten Zwischenbericht vorgestellte Modell des Reformers basiert hinsichtlich der Reaktionskinetik größtenteils auf Daten von [3]. Zur Prozessvalidierung und Erhöhung der Modellqualität wurde eine grundlegende Recherche zu den unterschiedlichen methodischen Ansätzen zur Kinetik der Pyrolyse durchgeführt. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Recherche werden in gekürzter Form nachfolgend dargestellt.

Um die Prozesse im Reformer detailliert zu simulieren, sind Aussagen zur Reaktionskinetik der eingesetzten Biomasse notwendig. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen kommt üblicherweise die Arrheniusgleichung $k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}$ mit

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 17 von 73

den Parametern Frequenzfaktor A (auch präexponentieller Faktor) und der Aktivierungsenergie E_A zum Einsatz. Diese Parameter können mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt werden.

Im einfachsten Fall werden mindestens zwei Brennstoffproben in der TGA **isotherm** bei unterschiedlichen Temperaturen, aber sonst konstanten Bedingungen analysiert. Dabei können durch die Massenabnahme mindestens zwei Geschwindigkeitskonstanten bei zugehöriger Temperatur ermittelt werden, woraus sich durch Linearisieren und Umstellen die Aktivierungsenergie sowie der Frequenzfaktor berechnen lassen. Eine weitere Möglichkeit ist die grafische Auswertung. Bauartbedingt lassen sich mit der an der HSZG vorhandenen TGA (LECO TGA 701) keine isothermen Bedingungen in Verbindung mit dem Einsatz vollständig getrockneter Brennstoffproben herstellen, weshalb dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Für die **nicht-isotherme** Bestimmung der Reaktionsparameter existieren zwei grundsätzliche, mathematisch unterschiedliche Herangehensweisen: modellbasierte und modellfreie Methoden (sog. isokonversionelle Methoden) [4], [5], [6]. Bei den **modellbasierten Methoden** werden Annahmen zum Reaktionsmodell getroffen. Häufig wird dabei die integrale Form der Arrheniusgleichung verwendet, wobei das analytisch nicht zu lösende Temperaturintegral approximiert wird, z.B. Coats-Redfern [7] und Gorbatchev [8]. Das Vorgehen für die unterschiedlichen Methoden ist dasselbe: Es wird ein Reaktionsmodell 1. oder n-ter Ordnung angenommen; durch Iteration bzw. die nichtlineare kleinste Quadrate Methode werden die Parameter *A* und E_A bestimmt. Das passende Reaktionsmodell wird nach der Qualität der Regressionsanalyse bestimmt. Der Nachteil dieser Methoden ist, dass fast jedes Reaktionsmodell verwendet werden kann, um die experimentellen Daten zu approximieren, wodurch die ermittelten Parameter starken Schwankungen¹ unterliegen und nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann, welches Parameterset die physikalisch- chemischen Vorgänge tatsächlich abbildet [4].

Modellfreien (isokonversionelle) Methoden basieren auf der Annahme, dass die Reaktionsrate allein von der Temperatur abhängig ist. Sie werden weiter unterschieden in differentielle isokonversionelle, integrale isokonversionelle und modulierte thermogravimetrische Methoden, wobei letztere nicht betrachtet wurden. Differentielle isokonversionelle

¹ Besonders dann, wenn die Experimente mit lediglich einer Heizrate durchgeführt werden.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 18 von 73

Methoden sind z.B. die Methode nach Friedman [9]; integrale isokonversionelle Methoden sind beispielsweise die Ozawa- Flynn-Wall-² [10] [11], die Kissinger-Akahira-Sunose-[12] [13] oder die Vyazovkin- Methode [14]. Bei den integralen Methoden kommen eben-falls Approximationen des Temperaturintegrals zum Einsatz, z.B. von Doyle [15] [16], Coats-Redfern [7] oder Senum-Yang [17]. Die Anwendung isokonversioneller Methoden hat in den vergangenen Jahren zugenommen, wobei integrale Methoden bevorzugt eingesetzt werden, da differentielle isokonversionelle Methoden numerisch instabil sowie anfälliger für Rauschen sind und daher Werte für die Aktivierungsenergie stark abweichen können [4] [6] [18]. Es wird dabei bevorzugt die Konversionsrate ausgewertet, da die reine Massenabnahme die Details der Konversion der Biomasse schlechter wiedergibt [5] [19] [20]. Voraussetzung für die Anwendung isokonversioneller Methoden ist die Auswertung von TGA- Kurven, welche bei 3-5 unterschiedlichen Heizraten gewonnen wurden [4].

Eine weitere Annäherung der Simulationsergebnisse an den realen Verlauf der Pyrolyse von Biomasse/Holz lässt sich durch die Anwendung eines Mehr- Komponenten- Mechanismus erreichen. Neben den eher ungenauen globalen 1-Schritt- Modellen (Fester Brennstoff \rightarrow Koks) existieren eine Anzahl weiterer vorgeschlagener Kinetikmodelle bzw. Reaktionsschemata, z.B. [5] [21]. Häufig wird angenommen, dass es für drei Pseudokomponenten des Holzes, Cellulose, Hemicellulose und Lignin, zu einer parallel ablaufenden, voneinander unabhängigen Umwandlung kommt, z.B. [21] – [25].

Mit dieser Betrachtung werden jedoch die mineralischen Bestandteile der Biomasse sowie die Interaktionen der Komponenten während der Pyrolyse vernachlässigt [26]. Für die weitere Umwandlung der drei Pseudokomponenten existieren weitere, wesentlich komplexere Reaktionsschemata, z.B. [27].

In der Literatur sind eine Vielzahl von kinetischen Parametern zur Pyrolyse von Holz bzw. der drei Pseudokomponenten zu finden, die sich jedoch hinsichtlich der Durchführung der Experimente zu ihrer Ermittlung stark unterscheiden (Holzart, Probengewicht, Heizraten, angenommener Reaktionsmechanismus und Reaktionsordnung, Methode der Auswertung) und damit eine Vergleichbarkeit und Anwendung für die innerhalb des Projektes durchzuführende Simulation der Prozesse im Reaktor nur schwer ermöglichen (Abbildung 1-7) [5]

² Diese Methode wird auch von der American Society for Testing and Materials (ASTM) verwendet. ASTM E1641-16: Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Oza-wa/Flynn/Wall Method, https://www.astm.org/Standards/E1641.htm

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 19 von 73

[28]. Kinetische Daten für die Pyrolyse von Kiefernholz sind z.B. in [5], [19] und [29] zu finden.



Abbildung 1-7: Aktivierungsenergie für die drei Holz- Pseudokomponenten aus unterschiedlichen Literaturquellen, [6]

Basierend auf der Recherche wird folgendes Vorgehen zur Ermittlung der kinetischen Parameter während der Pyrolyse vorgeschlagen (siehe auch [30]):

- Verwendung der Konversionsrate anstelle der Massenabnahme (DTG- Kurven)
- Durchführung der Experimente und Auswertung für unterschiedliche, lineare Heizraten
- Annahme der parallelen Umwandlung der drei Pseudokomponenten
- Anwendung von integralen isokonversionellen Methoden (z.B. Kissinger-Akahira-Sunose) zur Auswertung.

Im Brennstofflabor der HSZG wurde eine TGA mit gemahlenen Kiefern- HHS durchgeführt (LECO TGA 701). Abbildung 1-8 zeigt den berechneten differentiellen Verlauf der Massenabnahme, der sog. Konversionsrate α , während der Vergasung.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 20 von 73



Abbildung 1-8: DTG- Daten Kiefernholz, LECO TGA 701

Bauartbedingt sind die Intervalle zur Datenpunktaufzeichnung mit der LECO TGA 701 mit einem Messpunkt pro 126 s sehr groß³. Für eine Auswertung nach o.g. Methode sollte die Anzahl der Datenpunkte möglichst groß bzw. das Intervall der Aufzeichnung möglichst klein sein. Aus diesem Grund wurde Kontakt zu Forschern hergestellt, welche sich mit derselben Thematik beschäftigen, und eine Anfrage nach TGA- Rohdaten gestellt. Von Dr.-Ing. Anca-Couce (Institut für Wärmetechnik, TU Graz) wurden Rohdaten für die Pyrolyse und Vergasung von Kiefernholz (Pinus sylvestris) für den Temperaturbereich von 200-450 °C bei unterschiedlichen Heizraten (2,5; 5; 10 K/min) zur Verfügung gestellt [19].

Es wurde mit der Aufbereitung der Rohdaten begonnen. Dabei wurde festgestellt, dass die Rohdaten wesentlich stärker streuen, als dies in wissenschaftlichen Veröffentlichungen kommuniziert wird. D.h., es sind weitere Aufbereitungsschritte notwendig, um die Ergebnisse in [19] reproduzieren zu können. Dazu steht die HSZG mit Dr.-Ing. Anca-Couce in Kontakt.

Weiterhin wurde im weiteren Verlauf festgestellt, dass mit den betrachteten Methoden die Vorgänge bei der Vergasung im Reaktor insgesamt nur unzureichend abgebildet werden. Dies hängt vor Allem damit zusammen, dass in den Experimenten die Kinetik für kleine Partikel (<<1 mm) bestimmt wird. Um die Vorgänge im Reaktor abzubilden, müssen je-

³ Bei der LECO TGA 701 sind 19 Probentiegel auf einem Drehteller gelagert, welche aufeinanderfolgend der Waage zugeführt werden. Die Drehgeschwindigkeit sowie die Drehrichtung lassen sich nicht anpassen (Wiegen von zwei Proben im Wechsel). Es ist ebenfalls nicht möglich, die Drehung ganz abzuschalten (Wiegen einer einzelnen Probe).

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev : 4
	Seite 21 von 73

doch auch Aussagen über die Makrokinetik getroffen werden, d.h. es müssen Stoff- und Wärmetransportvorgänge in Holzpartikeln von z.B. > 5mm berücksichtigt werden (Abbildung 1-9). Dies könnte im Rahmen von Experimenten mit einer Makro- TGA geschehen, wobei dann die jeweils erhaltene Produktgasausbeute für jede der drei Pseudo-komponenten zu ermitteln ist, wie z.B. in [31]. Für eine detaillierte Simulation der Prozesse während der Vergasung wären jedoch die Geschwindigkeitskonstanten für die heterogenen Reaktionen großer Biomassepartikel in Verbindung mit der Entwicklung der inneren (reaktiven) Oberfläche vermutlich besser geeignet. Zur Vergasung von großen Biomassepartikeln sowie zu detaillierten kinetischen Modellen in Verbindung mit den zugehörigen Stoffdaten existieren bereits eine Reihe von Veröffentlichungen, die hinsichtlich ihrer Eignung für das Projekt noch ausgewertet werden müssen, z.B. [32] – [39].



Abbildung 1-9: Regime der Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit, [40]

Systemsimulation mit OpenModelica

Parallel zu der detaillierten Simulation der Prozesse im Reformer, wurde ein vereinfachtes, nulldimensionales Modell der gesamten Anlage in OpenModelica erstellt und mit der Parametrisierung und Validierung des Modells begonnen (siehe Abbildung 1-10). Nulldimensional bezieht sich dabei auf die räumlichen Dimensionen, eine übliche Verfahrensweise bei der Systemsimulation bzw. Simulation von Netzwerken mehrerer Komponenten. Vereinfachend wurde angenommen, dass der Pufferspeicher und das BHKW nicht mit modelliert werden und der Reformer als eine vordefinierte Energiezugabe und Vorgabe der Stoffmengenanteile beschrieben wird.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 22 von 73



Abbildung 1-10: Verfahrensfließschema der Systemsimulation

Es wurden vier neue Komponenten definiert, die vorhandene Komponenten erweitern oder eine gänzlich neue Funktion definieren:

- Pumpenmodell mit fest definiertem Massenstrom
- Reformer mit Mischung zweier Massenströme, Verbindung zu einer Wärmeschnittstelle (Heatport) und Vorgabe von Auslass-Massenanteilen

- Erweitertes Wärmeübertragermodell mit Wärmeabgabe an die Umgebung
- Rohrstück mit Masse und Wärmeabgabe an die Umgebung

Jede dieser Komponenten wurde in Tests hinsichtlich ihrer Funktion überprüft und mit neu erstellten Symbolen und Verbindungsschnittstellen versehen. Hinsichtlich der Medien kam gasseitig ein Gemisch aus 7 chemischen Spezies (O₂, CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄, N₂) und wasserseitig (für die Kühlkreisläufe) flüssiges Wasser zum Einsatz.

Zur Erhöhung der Modellqualität und Überprüfung wurden von zwei ausgewählten Komponenten (Wärmeübertrager WT4, Filter) dreidimensionale CFD-Simulationen erstellt, deren Ergebnisse auf die Parameter der in der Systemsimulation verwendeten entsprechenden Komponenten übertragen wurden. Darüber hinaus konnte mittels der CFD-Analysen Erkenntnisse zu Detailprozessen der Strömung und des Energietransportes gewonnen werden, die auch zur Verbesserung der messtechnischen Auswertung herangezogen werden konnten.

Der Wärmeübertrager WT4 ist ein Gegenstrom-Doppelrohr-Wärmeübertrager mit einer Länge von 3 m. Im Innenrohr wird das heiße Produktgas und außen die Reformerluft geführt. Nach Vorgabe der aus Messdaten ermittelten Eintrittstemperaturen und der Massenströme ergab sich die in Abbildung 1-11 dargestellte Temperaturverteilung als ausgewähltes Ergebnis der Simulation. Der in der Simulation übertragene Wärmestrom (3850 W) stimmt sehr gut mit den experimentell ermittelten Wärmeströmen für das Produktgas (3700 W) und die Reformerluft (3950 W) überein.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 24 von 73



Abbildung 1-11: Temperaturverteilung auf Längsschnitt im Ergebnis der CFD-Simulation des Wärmeübertragers WT4

Theoretisch sollten die Wärmeströme produktgasseitig und reformerluftseitig identisch sein, was so auch in der CFD-Simulation der Fall ist. Die experimentell ermittelten Wärmeströme basieren allerdings auf Messdaten der Einlass- und Auslasstemperaturen und Massenströmen, die naturgemäß Messfehlern unterliegen. Die CFD-Simulation erlaubt, diese Messfehler zu verstehen und abschätzen zu können. Anhand des in Abbildung 1-12 gezeigten Temperaturprofils entlang einer Linie quer zur Strömungsrichtung (X-Koordinate) und in der Mitte des Wärmeübertragers (wie in Abbildung 1-11 skizziert) wird deutlich, wie groß die Temperaturdifferenzen in den jeweiligen Strömungskanälen ist. Anhand dieser Daten kann festgestellt werden, dass ein quer zur Strömung mittig positionierter Temperatursensor nicht die mittlere, sondern die maximale (produktgasseitig) oder minimale (reformerluftseitig) Temperatur erfasst und nur aufgrund seiner Wärmeleitung eine mittlere Temperatur liefert. Die Simulationsergebnisse können dadurch auch zur Verbesserung der Datenauswertung und/oder zukünftiger Messkonzepte genutzt werden.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 25 von 73



Abbildung 1-12: Temperaturverteilung auf Profillinie quer zur Strömungsrichtung im Ergebnis der CFD-Simulation des Wärmeübertragers WT4

Wie schon erwähnt, wurde zur weiteren Validierung der Systemsimulation eine CFD-Simulation des Filters durchgeführt. Primär standen dabei die Strömungsverteilung und der übertragene Wärmestrom im Mittelpunkt der Analyse. Der Filter wird mit Hilfe von Wassertaschen gekühlt und soll die im Reformer entstandenen Feststoffpartikel aus dem Gasstrom abscheiden. Im Inneren befindet sich ein Filtersack, dessen Öffnung ringförmig eingespannt ist und dessen Boden gasdicht mit einem beweglichen Teller verbunden ist. Bei der Simulation wurde der Filtersack im gespannten Zustand abgebildet, die Partikelbeladung- sowie Abscheidung nicht betrachtet und der Einfluss des Filters auf die Strömung als Impulssenke bzw. Drucksprung modelliert. Die Eintrittstemperaturen sowie die Massenströme wurden basierend auf Messdaten vorgegeben. In Abbildung 1-13 und Abbildung 1-14 sind ausgewählte Ergebnisse dieser Simulationen abgebildet.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 26 von 73



Abbildung 1-13: Temperaturverteilung auf Stromlinien und dem Filtersack (transparent dargestellt) im Ergebnis der CFD-Simulation des Filters

Obwohl sich die Maximalgeschwindigkeiten im Gas und den Wassertaschen um fast zwei Größenordnungen unterscheiden (ca. 14 m/s gasseitig und 0,2 m/s wasserseitig) sind die Druckdifferenzen zwischen Einlass und Auslass mit ca. 76 Pa (Gas) und 36 Pa (Wasser) weniger unterschiedlich (siehe Abbildung 1-14).

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 27 von 73



Abbildung 1-14: Druckverteilung auf Schnittebenen im Ergebnis der CFD-Simulation des Filters

Die Ergebnisse der Simulationen weisen einen vom Gas zum Wasser übertragenen Wärmestrom von 720 W aus, was deutlich geringer als die aus den Messergebnissen der Temperatur ermittelten Werte von 1970 W (gasseitig) und 1450 W (wasserseitig) ist, wobei der wasserseitige Wert aufgrund der geringen Temperaturdifferenz von ca. 1 K als weniger zuverlässig eingeschätzt werden kann. Die Unterschiede zwischen der CFD-Simulation und den Messergebnissen deuten auf unterschiedliche äußere Randbedingungen (ungenügende Wiedergabe der Dämmung und Wärmebrücken) und ungenügende Modellierung der durch die Filterbeladung veränderten Strömungsvorgänge hin. Im Ergebnis der CFD-Analyse konnte das Augenmerk auf die Komponente Filter bei der Systemsimulation gerichtet werden und die grundlegende Modellierung und Parametrisierung daran angepasst werden.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 28 von 73

Aufgrund der bisher noch fehlenden Kopplung des detaillierten Reformermodells (siehe erster Zwischenbericht) wurde für die Temperaturen im Reformer ein auf Messdaten basierender zeitlicher Verlauf angenommen und eine entsprechende Funktion erstellt, die als Wandtemperatur in die Systemsimulation eingeht. Die Pumpenkennlinien sind durch konstante Betriebspunkte anhand gemessener Daten beschrieben worden. Während der Systemsimulation, die für 20.000 reale Sekunden ca. 10 Minuten Rechenzeit benötigt, wird ein Datensatz mit den Zeitverläufen aller Variablen und Parameter ausgegeben.

Im momentanem Arbeitsstand wurden für die Validierung die Temperaturverläufe in der Reformerluftstrecke, im Produktgas und dem Kühlkreis im Vergaser herangezogen (siehe Abbildung 1-10 für die Position und Namen der Messstellen) und jeweils die gemessenen mit den simulierten Temperaturen verglichen. Als Messdatenbasis wurde dabei die Messung vom 03.05.17 herangezogen. In den nachfolgenden Abbildung 1-15 ist die Übereinstimmung zwischen simulierten Werten und Messwerten sehr gut.



Abbildung 1-15: Vergleich zwischen gemessenem (Markierungen) und simuliertem (durchgezogene Linien) Temperaturverlauf in der Produktgasstrecke

Lediglich die Temperaturen nach den Wärmeübertragern WT4 (T1103), WT51 (T1104) und WT52 (T1105) weisen einen etwas verzögerten Verlauf gegenüber den Messdaten auf.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 29 von 73

Begründung dafür ist die ungenügende Modellierung des Vergaser-Kühlkreislaufes bedingt durch die Vernachlässigung des Pufferspeichers.

Wie in Abbildung 1-16 ersichtlich, bestehen ebenfalls noch deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen und rechnerisch ermittelten Temperaturen bei der Reformerluftstrecke. Hauptsächlich bedingt durch die Wärmeübertragungseffekte im Nachreformer, die bisher nur ungenügend wiedergegeben werden können.



Abbildung 1-16: Vergleich zwischen gemessenem (Markierungen) und simuliertem (durchgezogene Linien) Temperaturverlauf in der Reformerluftstrecke

Wie schon erwähnt wurde der Pufferspeicher nicht mit modelliert. Stattdessen wurde die Temperatur des vom Pufferspeicher gelieferten Kühlmediums über eine zeitabhängige Funktion beschrieben, welche anhand von Messdaten ermittelt wurde. Darüber hinaus wurden die Massenströme der Kühlmittelpumpe sowie des Kühlmediums vom Pufferspeicher als konstant und basierend auf Messdaten abgeschätzt. Insofern ist die in Abbildung 1-17 gezeigte Abweichung zwischen Mess- und Simulationsdaten erwartbar und muss im weiteren Projektverlauf noch verbessert werden. Der qualitative Verlauf wird allerdings gut abgebildet und dient als Basis für weitere Verbesserungen der Modellierung - insbesondere des Filters, des Wärmeübertragers WT7 und des Pufferspeichers sowie der Parameter der einzelnen Wärmeübertrager.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 30 von 73



Abbildung 1-17: Vergleich zwischen gemessenem (Markierungen) und simuliertem (durchgezogene Linien) Temperaturverlauf im Kühlkreislauf des Vergasers

Mit der im Ergebnis des Statusseminars festgelegten verringerten Priorität der Modellierung sollen die erwähnten Verbesserungen im nächsten Projektabschnitt umgesetzt werden und eine Erweiterung um zusätzliche Modelle und/oder die Zusammenführung der Netzwerksimulation und des Detailmodells des Reformers überprüft werden. Im Speziellen wären als Verbesserungen

- Einbau des Pufferspeichers als eindimensionales, instationäres Modell
- Nutzung eines verbesserten Modells f
 ür den Plattenwärme
 übertrager WT7 (basierend auf Betriebscharakteristik)
- Verbesserung des Modells f
 ür den Nachreformer (Wärme
 übertrager, Nachverbrennung und F
 ördereinrichtungen)

zu nennen.

Theoretische Betrachtungen zur katalytischen Vergasung

Im Nachgang der experimentellen Arbeiten zum Einsatz von Katalysatoren (siehe AE1.1 im 1. Zwischenbericht) wurden die Ergebnisse einer umfangreichen internen Auswertung und Prüfung unterzogen. Dabei wurde insbesondere Wert auf eine Validierung und Plausi-

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 31 von 73

bilitätsprüfung der Messergebnisse gelegt und andererseits der Forschungsbericht zu diesem Thema finalisiert und veröffentlicht. Ein daraus abgeleiteter Vortrag auf der Tagung "Biomass to Power and Heat 2017" an der Hochschule Zittau/Görlitz wurde im Vorfeld mit externen Fachleuten (insbesondere Prof. Spindler der Fa. GNS) ausführlich diskutiert.

Zur Plausibilitätsprüfung wurden unter anderem theoretische Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes ausgehend von den gemessenen Produktgas-zusammensetzungen durchgeführt [1].

AP2 - Speichertechnologien

AE2.1 – Erstellen der Anforderungsprofile für thermische und stoffliche Speicher

Im Arbeitspacket "Speichertechnologien" wurden im genannten Berichtszeitraum die Anforderungsprofile für eine Implementierung von Speichertechnologie in die Biomassevergasungsanlage fertig gestellt. Diese Anforderungsprofile enthalten Informationen über wärme - und strömungstechnische Betriebsbedingungen an der Anlage, sowie die für die Integration notwendigen Auslegungsparameter der Speicher (Gas- und Latentwärmespeicher). Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Explosionsschutz, hinsichtlich der Entwicklung eines Brenngasspeichers, gelegt.

Auf Grundlage der im folgenden vorgestellten Auszüge aus den Anforderungsprofilen konnte mit der AE2.2, der Entwicklung, Auslegung und Fertigung begonnen werden. Ein Teil der AE2.2 fällt ebenfalls in den Berichtszeitraum und wird anschließend dokumentiert.

Thermischer Speicher

Speicherpotentiale bestehen an der Biomassevergasungsanlage bei der Vermeidung von Rückkühlprozessen, bei denen überschüssige Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Diese Wärme soll genutzt werden, indem aus dem Produktgaskülkreislauf (PG-KKL) abgeführte Wärme direkt zwischengespeichert und zur Vorwärmung (bei Anfahrprozessen) des selbigen Kreislaufs eingesetzt wird. Hierbei entfällt der Wärmetransport in den Pufferspeicher, welcher als zentrale Sammelschiene für wasserseitige Wärmeströme dient und

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 32 von 73

bei Bedarf vom Rückkühlwerk gekühlt wird. Ein Fließschema des Produktgaskühlkreislaufes mit geplantem Latentwärmespeicher ist in Abbildung 1-18 dargestellt.



Abbildung 1-18: Fließschema des Produktgaskühlkreislaufs mit integriertem Latentwärmespeicher

Der Vorteil einer speicherbasierten Abwärmenutzung, besteht in der Verwendung überschüssiger Wärme und der Reduzierung von Teer in der Produktgasleitung während eines Anfahrvorganges.

Die Betriebsparameter des Produktgaskühlkreislaufes in den der Latentwärmespeicher implementiert werden soll, sind in Tabelle 1-1 aufgeführt. Dies sind Parameter bei dem der Speicher arbeiten muss ohne die thermo - und fluiddynamischen Eigenschaften des Kreislaufes und der Gesamtanlage zu beeinflussen.

Wärmeträger-	min. Beladel-	Betriebsdruck	Druckverlust	Vorwärmdauer
Volumenstr.	eistung		(von Pumpe	
			leistbar)	
0,250,35 l/s	11 kW	3,5 bar (abs.)	7 kPa	< 30 Min.

Volumenstrom und Druckverlust werden durch die im Kreislauf verbaute Pumpe vorgegeben. In Abbildung 1-19 ist der momentane Arbeitspunkt der Pumpe und dessen mögliche

ТСУ Ш	Stand: 29.08.2017		
	Rev.: 4		
	Seite 33 von 73		

Verschiebung auf der Kennlinie dargestellt. Bei diesen Parametern kann die Pumpe maximal arbeiten ohne substituiert zu werden.



Abbildung 1-19: Kennlinie der Pumpe im Produktgaskühlkreislauf

Der Wärmebedarf des Vorwärmprozesses Q_{VW} errechnet sich aus der Gesamtmasse der vorzuwärmenden Komponenten m_K , deren Wärmekapazitäten cp_K , sowie der Masse m_W und Wärmekapazität cp_W des im Kreislauf enthaltenen Wassers, multipliziert mit der Temperaturdifferenz $\Delta \vartheta_{VW}$ der Vorwärmung von Umgebungs- ϑ_U auf Endtemperatur ϑ_E .

$$Q_{VW} = (m_K cp_K + m_W cp_W) \Delta \vartheta_{VW} = 15,72 \text{ kWh}$$
(1)

Das in Abbildung 1-20 dargestellte Diagramm zeigt den simulierten Aufwärmverlauf der wichtigsten/größten in Reihe geschalteten Komponenten des PG-KKL. Simuliert wurde die Komponentenaufwärmung von Umgebungstemperatur $\vartheta_U = 15$ °C auf $\vartheta_E = 65$ °C, womit sich eine minimale Grädigkeit zwischen Speichertemperatur ($\vartheta_{Sp} = 75$ °C) und Endtemperatur (ϑ_E) von $\Delta \vartheta_{Gräd} = 10$ K ergibt. Die Vorwärmung ist bereits nach $t_{VW} = 370$ Sekunden abgeschlossen (siehe Abbildung 1-20), wobei die konstruktiven Voraussetzungen des Kreislaufs und die Pumpe eine errechnete kumulierte Maximalleistung von $\dot{Q}_{max,kum} = 73,80$ kW zulassen, welche nach Abbildung 1-21 zu Beginn des Vorwärmprozess erreicht ist. Berechnet wurden die Wärmeübergangsbedingungen in den Doppelrohr- WÜ und dem

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 34 von 73

Filtermantel- WÜ mittels VDI-Wärmeatlas Kapitel G2 (Wärmeübertragung im konzentrischen Ringspalt und im ebenen Spalt) [42].



Abbildung 1-20: Temperaturverläufe der im Produktgas-Kühlkreislauf installierten Komponenten während einer simulierten Vorwärmung



Abbildung 1-21: Leistungsverläufe der im Produktgas-Kühlkreislauf installierten Komponenten während einer simulierten Vorwärmung

Die Gesamtkapazität Q_{ges} des Latentwärmespeichers ergibt sich aus der Summe von Q_{VW} und den Wärmeverlusten Q_V über die gewünschte Speicherdauer. Abbildung 1-22 zeigt den typischen Verlauf einer Abkühlkurve eines Latentwärmespeichers mit Plateau zwischen 20 und 170 h Abkühlzeit (Randbedingungen folgend). Ein 1 m³ großer Speicher mit einer Speichertemperatur von 78 °C und einer 100 mm Mineralwoll- Isolierung verliert

TCV III	Stand: 29.08.2017		
TCV III	Rev.: 4		
	Seite 35 von 73		

innerhalb von 48 Stunden ca. 10 kWh Wärme an die Umgebung. Somit wird der Speicher eine ca. doppelt so hohe Gesamtkapazität aufweisen müssen, wie zur reinen Vorwärmung benötigt wird. Gewünscht wird eine Speicherdauer von 72 h, um einen Warmstart des PG-KKL, nach z.B. einem Wochenende, zu gewährleisten.



Abbildung 1-22: Abkühlkurven und Gesamtwärmeverluste über die Zeit - Vergleich Wasser- und Latentwärmespeicher

Randbedingungen zu Abbildung 1-22

Speicherkapazität (latente Wärme + Überhitzung):	30 kWh
Beladetemperatur:	85 °C
Schmelztemperatur PCM (Paraffin):	78 °C
Isolierdicke:	100 mm
Speichervolumen mit Isolierung:	1,26 m³
Umgebungstemperatur:	15 °C
Wärmeübergangskoeffizient für freie Konvektion:	10 W/(m² K)

Wie die in Tabelle 1-2 festgehaltenen Auslegungsparameter erreicht werden können, muss experimentell in einem Laborversuchsstand ermittelt werden. Den größten Einfluss hat dabei die PCM-Schichtdicke bzw. die Leitstrukturdichte, welche unter einigen anderen Parametern an dem im Aufbau befindlichen RB-LWS (hf) -Versuchsstand (**R**ohr**B**ündel-LatentWärmeSpeicher (**h**och**f**lexibel)) untersucht werden kann. Aufbauend auf diese Erkenntnisse kann ein auf die Anforderungen der Biomassevergasungsanlage angepasster Latentwärmespeicher skaliert werden.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 36 von 73

Tabelle 1-2:	Gesamtkapazität,	Leistungen	und	gewünschte	Speicherdauer	des	Wär-
mespeichers							

Gesamtkapazität	min. Beladeleis-	max. Entladeleis-	Speicherdauer
(inkl. Speicherver-	tung	tung	
luste)			
ca. 30 kWh	11 kW	73,80 kW	72 h

Stofflicher Speicher

Der Produktgasspeicher eines Holzgas-BHKW hat die Aufgabe zeitliche Diskrepanzen zwischen der Produktgaserzeugung im Vergaser und dem Produktgasverbrauch im BHKW zu überbrücken. Dies kann z.B. bei kurzzeitigem Ausfall der Biomassevergasungsanlage hilfreich sein um eine kontinuierliche Stromproduktion zu gewährleisten. Ein weiterer Vorteil eines Produktgasspeichers ist die Zwischenspeicherung und Zudosierung von minderwertigem Produktgas aus dem Anfahrprozess. Dieses Produktgas wird gegenwärtig bei Inbetriebnahme über eine Fackel verbrannt, was den Brennstoffausnutzungsgrad ungünstig beeinflusst.

Ebenso kann der Produktgasspeicher als Puffer eingesetzt werden. Der Produktgasvolumenstrom der Biomassevergasungsanlage unterliegt gewissen Fluktuationen, in der Regel \pm 10 % des mittleren Volumenstromes. Diese Schwankungen haben Auswirkungen auf die träge wirkenden λ - Regelung des BHKW. Mit der λ - Regelung wird die Verbrennungsluftzufuhr des Motors geregelt. Die λ - Sonde detektiert den Restsauerstoffgehalt im Abgas und regelt aufgrund dieses Wertes über eine Drosselklappe die Luftzufuhr. Das entsprechende Verbrennungsluftverhältnis ("fett" bis "mager") hat einen hohen Einfluss auf die Schadstoffemissionen (CO, NOx) (siehe Abbildung 1-23).
TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 37 von 73



Abbildung 1-23: Schadstoffemissionen zu Luftverhältnis (Verbrennungsluft-/Brennstoffmasse)

Bei schwankendem Volumenstrom kann die Regelung nicht effizient arbeiten, sodass die Abgaszusammensetzung gewisse Abweichungen zur Reglementierung aufweist. Ein Gaspuffer als "hydraulische" Weiche würde theoretisch den Volumenstrom glätten und die Abgaswerte korrigieren. Dazu ist ebenfalls ein Laborversuchsstand angedacht mit dem das Handling von Brenngaskompression, und -Pufferung im kleinen Maßstab erprobt werden soll, bevor die Prozesse auf die große Anlage skaliert werden können.

Da ein Druckbehälter mit einem Produkt p*V > 25 barl laut Druckgeräterichtlinie (DGRL) eine TÜV- Abnahme benötigt, sollten die Auslegungsparameter des Laborgasspeichers darunterliegen [43]. Bei der Implementierung eines größeren Speichers in die Biomassevergasungsanlage lässt sich dieses Produkt, auf Grund des benötigten Volumens, nicht einhalten.

Die Prinzipskizze für den Laborversuchsstand hat sich im Vergleich zum 1. Zwischenbericht konkretisiert und vereint nun die Versuche Gaskompressions- und Gaspufferversuch (siehe Abbildung 1-24).

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 38 von 73



Abbildung 1-24: Prinzipskizze Laborversuchsstand Gasspeicher

Bei der Erstellung des Anforderungsprofiles für den Gasspeicher wurde besonderes Augenmerk auf den Explosionsschutz gelegt. Es wurden alle drei EX-Schutz-Maßnahmen berücksichtigt (Primärschutz, Sekundärschutz und Tertiärschutz). Hierbei beschäftigt sich der Primärschutz mit der Vermeidung von zündfähigen Atmosphären (Zündgrenzen und – Temperaturen einhalten), der Sekundärschutz mit der Vermeidung von Zündquellen (EXgeschützte Messtechnik, Gaspumpe und Peripherie) und der Tertiärschutz mit dem konstruktiven Explosionsschutz (Berstscheibe), welcher zum Einsatz kommt falls Primär- und Sekundärmaßnahmen versagen.

T	abelle	e 1-3 :	Produ	ktgaszusammen	setzung
---	--------	----------------	-------	---------------	---------

Bestandteil	O ₂	СО	CO ₂	HC	CH ₄	H ₂	H ₂ O	N ₂
Vol-%	0,00	23,22	10,14	1,67	3,32	17,63	9,54	34,48

TCV III	Stand: 29.08.2017	
	Rev.: 4	
	Seite 39 von 73	

Gasbestandteil	Zündtemperatur	Zündgrenzen
	[°C]	[Vol-% in Luft]
Wasserstoff (H ₂)	425 -450	4 75
Ethylen (C ₂ H ₄)	560	2,4 32,6
Methan (CH ₄)	595	4,4 17
Kohlenmonoxid (CO)	620	10,9 76

Tabelle 1-4:	Zünd	parameter	der	Produ	iktgas	sbestan	dteile

Aus den Zündgrenzen lässt sich der für eine Entzündung erforderliche Sauerstoffgehalt für einen Gasbestandteil errechnen. Diesen gilt es während der Kompression bzw. Speicherung mit einer Sicherheit ($f_S = 2$) zu unterschreiten. Mit Formel (2) ist die Berechnung dieses Sauerstoffgehaltes am Beispiel Wasserstoff dargestellt.

$$\sigma_{O_{2,max}} = \frac{(100\% - \sigma_{H_2,obere\ Zündgrenze}) \cdot \sigma_{O_2,Luft}}{100\% \cdot f_S} = 2,625\%$$
(2)

Kohlenmonoxid weist einen ähnlichen Wert auf. Bei anderen Gasbestandteilen ist der Wert um ein Vielfaches höher. Zur Abschätzung der Temperaturerhöhung des Produktgases während der Kompression wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, bei denen die Verdichteraustrittstemperaturen für verschiedene isentrope Wirkungsgrade berechnet wurden (siehe Abbildung 1-25).

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
5	Seite 40 von 73



Abbildung 1-25: Verdichteraustrittstemperaturen für verschiedene isentrope Wirkungsgrade

Die Austrittstemperaturen liegen jeweils mit einer mehrfachen Sicherheit unter den Zündtemperaturen der Gasbestandteile. Da der Speicherdruck am Laborversuchsstand durch die DGRL mit 2,2 bar festgelegt ist, besteht während der Kompression des Gases keine Explosionsgefahr. Um die Kompression bei der geringen Behältergröße (11,4 l) überschaubar zu gestalten, wird eine Gaspumpe mit einem Fördervolumenstrom im Bereich von 3 bis 9 l/min präferiert.

In Tabelle 1-5 sind die Betriebs- und Auslegungsparameter des Laborgasspeichers festgehalten.

Betriebsparameter					Auslegungs	parameter
V _{Sp} [1]	p _{s,max} [bar]	θ _{s,max} [°C]	<i>Ÿ_{PG}</i> [l∕min]	σ _{02,max} [Vol- %]	<i>p_A</i> [bar]	θ _A [°C]
11,4	2,2	130	39	2,63	4,4	180

 Tabelle 1-5: Betriebs- und Auslegungsparameter des Laborgasspeichers

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 41 von 73

AE2.2 – Anwendungsorientierte Speichertechnologieentwicklung

Thermischer Speicher

Zur Entwicklung anwendungsorientierter Speichertechnologien, bedarf es vielfältige Kenntnisse über interne Prozesse, gerade im Bereich der latenten Wärmespeicherung. Mit dem Rohrbündel- Latentwärmespeicher (hf), sollen diese Kenntnisse in umfassenden Versuchsreihen, geschaffen werden. Dies betrifft besonders die Schichtdicken des PCM, den Typ des PCM, sowie die damit einhergehende Speicherkapazität und - Leistung. Schichtdicken sollen sich mit dem RB-LWS (hf) durch ein ausgeklügeltes Dichtungskonzept, welches zwischen Bündelrohre und Behälterböden lösbar abdichtet, variieren lassen. Das Dichtungskonzept lässt eine Entnahme und Ortsveränderung der Bündelrohre und somit eine Schichtdickenvariation zu. Ebenso lässt sich die Lage des PCM im Speicher variieren. Alle veränderlichen Parameter des RB-LWS (hf) sind in Tabelle 1-6 aufgelistet.

Variationsmöglichkeit							
Rohranzahl	Rohranordnung	PCM/Speichertemperatur	PCM- Lage	Anzahl Um- lenkungen			
14 bis 112	fluchtend; ver- setzt	Abhängig vom Typ des PCM	in Bündelroh- ren; mantelsei- tig	1; 3; 5			

Та	belle	1-6:	Variationsmöglichkeiten am RB-LWS (h	ıf)	
----	-------	------	--------------------------------------	-----	--

Das Dichtungskonzept wurde bereits in einem Leckageversuch auf seine Tauglichkeit am RB-LWS (hf) untersucht. Dazu wurde, wie in Abbildung 1-26 zu sehen, die Silikondichtung zwischen zwei Stahlplatten positioniert und ein Rundstahl/Bolzen im Durchmesser des späteren Bündelrohres mittig durch die Dichtung geführt. Anschließend wurden die Stahlplatten miteinander verschraubt, wodurch eine Flächenpressung der Dichtung erfolgte. Durch diese Pressung und der Verdrängung der Dichtung wird der Bolzen am Umfang abgedichtet. Anschließend wurde die Dichtstelle mit Druck beaufschlagt und der Leckvolumenstrom und die vertikale Bewegung des Rundstahls detektiert. Bis zu einem Druck von 2 bar wurden keine Leckageströme bzw. Bolzenbewegung festgestellt.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 42 von 73



Abbildung 1-26: Skizze und Foto der Leckageversuche

Zur Bestimmung der Druckverhältnisse im RB- LWS (hf) wurde eine Druckverlustberechnung nach [42] für den Fall "Durchströmung von Lochplatten" durchgeführt. Die Druckdifferenz zwischen Mantelraum und Rohrbündel, gegen welche die Dichtung abdichten muss, kommt hauptsächlich durch Druckverluste bei der Durchströmung des Rohrbündels zustande. In Abbildung 1-27 sind die rohranzahlabhängigen Druckverluste für drei Volumenströme in einem Diagramm dargestellt. Somit ergibt sich der maximale Druckverlust für den Einsatz des Dichtungskonzeptes bei geringer Berohrung, da die Strömungsgeschwindigkeiten in den Bündelrohren ansteigen und der Druckverlust proportional dazu ist.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 43 von 73



Abbildung 1-27: Rohranzahlabhängige Druckverluste

Das Phasenwechselmaterial kann sich im Bündel oder außerhalb des Bündels (mantelseitig) befinden. Ersteres ist eher für Hochleistungsspeicher mit geringer Kapazität geeignet. Bilder zur Veranschaulichung der Lagemöglichkeiten des PCM sind in Abbildung 1-28 dargestellt.



Abbildung 1-28: Skizzen zur Verdeutlichung der PCM- Lagemöglichkeiten

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 44 von 73

Ein einfacher PCM- Wechsel soll auf Grund der entnehmbaren Bündelrohre und drehbaren Lagerung des Speichers realisiert werden. Eine konstruierte Explosionsdarstellung des Rohrbündel- Latentwärmespeichers (hf) ist in Abbildung 1-29 zu sehen. Aufbau und Betrieb des ca. 50 Liter fassenden Speichers werden im Zittauer Kraftwerkslabor stattfinden. Zurzeit befinden sich einzelne Komponenten in der Fertigung.



Abbildung 1-29: Explosionsdarstellung des RB-LWS (hf) mit Ständerwerk

Stofflicher Speicher

Die Entwicklung eines Laborgasspeichers läuft parallel zur Entwicklung des Labor-Latentwärmespeichers (RB-LWS (hf)). Auch hier sind einzelne Peripheriegeräte und der Speicherbehälter in Auftrag gegeben. Orientiert hat sich die Entwicklung des Laborgasspeichers am Anforderungsprofil. Zusätzlich wurden Auslegungsberechnungen hinsichtlich der Berstscheibe und der Behälterfestigkeit durchgeführt [43]. Bei Testspeiche-

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 45 von 73

rungen soll das Gas komprimiert und die Produktgasqualität bzw. Kondensatbildung nach einer gewissen Standzeit ermittelt werden.



Abbildung 1-30: Konstruktionsdarstellung des Laborgasspeichers

Bei Pufferversuchen wird ein pulsierender Gasvolumenstrom (Luft als Versuchsgas) durch den Speicherbehälter gefördert. Unter Verwendung verschieden dimensionierter Auslassdüsen, welche eine mehr oder weniger große Druckerhöhung im Behälter bewirken, wird die Volumenstromfluktuation im gleichen Maße abgepuffert. Ein Tauchrohr im inneren des Behälters verhindern dabei Kurzschlussströmungen zwischen dem Einlass und dem seitlich angeordneten Auslassstutzen. Siehe Abbildung 1-31.



Abbildung 1-31: Halbschnitt des Laborgasspeichers mit Hauptaugenmerk auf Tauchrohr

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 46 von 73

Mit der Entwicklung der beiden Versuchsstände werden weitreichende Erkenntnisse bezüglich der Integration von anwendungsorientierter Speichertechnologie in derartige Biomassevergasungsanlagen gesammelt werden. Wir freuen uns auf deren Anwendung und befinden uns im Soll des Projektverlaufs.

AP3 - Reststoffverwertung und Emissionsverhalten

AE3.1 – Potenziale und (Nach-) Behandlungsmöglichkeiten

Messfahrtbegleitende Untersuchungen der festen Rückstände

Aus den 2016 generierten Analysenergebnissen von Rückstandsproben (Filterstaub und Reststoff) konnten nachfolgende Abhängigkeiten abgeleitet werden, die ab 2017 durch messfahrtbegleitend anfallende Proben verifiziert werden.

Alle Analysewerte wurden in Abhängigkeit zum Glühverlust gebracht, da dies das einfachste, zeit- und kostengünstigste Messverfahren (im Vergleich zu den anderen) ist. Darüber hinaus ist die Bestimmung des Glühverlustes am wenigstens fehlerbehaftet, da hier die größten Einwaagen bei geringsten Ansprüchen an die Probenaufbereitung realisiert werden können.

Abbildung 1-32 zeigt, dass die Messgrößen:

- Aschegehalt (rot),
- flüchtige Bestandteile (FLÜ) und fixer Kohlenstoff (blau),
- Gesamtkohlenstoff (grün) und
- Brennwert (orange)

linear abhängig sind vom Glühverlust. Während der Aschegehalt indirekt proportional zum Glühverlust ist, weisen die anderen Größen eine direkte Proportionalität auf. Die dargestellten Bestimmtheitsmaße bei der jeweils angegebenen Probenanzahl (n_1 für die Primärachse und n_2 für die Sekundärachse) lassen auf eine hohe Wahrscheinlichkeit dieser abgeleiteten Linearität schließen.

Die ebenfalls dargestellten Fehlerindikatoren der einzelnen Messwerte weisen dabei auf die im ersten Zwischenbericht dargelegte Qualifikation des Labors für Brennstoffanalytik hin.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 47 von 73



Abbildung 1-32: Brennstoffcharakteristische Eigenschaften von HVG-Rückständen in Abhängigkeit vom Glühverlust



Abbildung 1-33: Brennstoffcharakteristische Eigenschaften und Dichte von HVG-Rückständen in Abhängigkeit vom Glühverlust

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 48 von 73

In Abbildung 1-33 ist anstelle des Brennwertes die (Schütt-)Dichte der Rückstände in Abhängigkeit vom Glühverlust aufgetragen. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass hier kein linearer Zusammenhang nachweisbar war, sondern ein logarithmischer vermutet wird.

Die relativ stark ansteigenden Dichtewerte unterhalb eines Glühverlustes von 10 Ma.-%, beruhen darauf, dass im entsprechenden Aschegehalt (> 80 Ma.-%) "schwere" mineralische Verbindungen (Karbonate, Oxide) vorliegen.

Wie eingangs aufgeführt, werden seit 2017 die gefundenen Abhängigkeiten dazu genutzt, messfahrtbegleitend anfallende Rückstandsproben schneller und kostengünstiger zu untersuchen. Standardmäßig wird dementsprechend nur noch der Glühverlust analysiert, der Aschegehalt, der Gehalt an fixem Kohlenstoff, flüchtigen Bestandteilen, Gesamtkohlenstoff sowie der Brenn- und Heizwert werden nur noch stichprobenartig gemessen, um die festgestellten Abhängigkeit zu prüfen. Die nachfolgende Grafik Abbildung 1-34 zeigt die Trendlinien der Abbildung 1-32 mit den neuen Analysewerten aus 2017.



Abbildung 1-34: Verifizierung gefundener Zusammenhänge durch Labormesswerte aus 2017

Wie der Grafik zu entnehmen ist, besteht bisher eine sehr gute Übereinstimmung, sodass auch weiterhin zur Beurteilung der messfahrtbegleitend anfallenden Rückstände nur der Glühverlust bestimmt wird und die restlichen Verfahren nur stichprobenartig überprüft werden. Neben dem Glühverlust, dem Asche- sowie Gesamtkohlenstoffgehalt ist auch die Klassifikation des Kohlenstoffs in seine organischen (TOC) und anorganischen (TIC) Bestandteile für die Abfallentsorgung (im Besonderen die Deponiefähigkeit) entscheidend.

Um diese Anteile quantifizieren zu können, wurde 2016 eine Bachelor- und Masterarbeit ausgeschrieben, da keine geeignete Apparatur an der Hochschule Zittau/Görlitz vorhanden ist.

Nachdem die Arbeiten nicht angenommen wurden, konnte ab März 2017 eine Stelle als studentische Hilfskraft besetzt werden, die sich mit der TIC-Bestimmung, angelehnt an DIN EN 13137 bzw. DIN 51726, beschäftigt und im Mai das Messverfahren soweit entwickelt hatte, dass mit ersten Probemessungen begonnen werden konnte. In Abbildung 1-35 ist die entsprechende Apparatur zu sehen.



Abbildung 1-35: Apparatur zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 50 von 73

Das allgemeine Vorgehen ist nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- Einwaage der Probe mittels Wägeschiffchen und Überführen der Probe in einen 500 ml Dreihalsrundkolben mit entionisierten Wasser (H₂O für Ionenchromatographie)
- 2) Anschluss des Kolbens an die Apparatur
- 3) Spülen der Apparatur mit Stickstoff für 10 Minuten
- Zugabe der Absorptionslösung (4,26 g BaCl₂ + 15 ml Natronlauge) in GWF 1 und GWF 2
 - » Es werden 100 ml Absorptionslösung eingesetzt, um den Weg der Gasblasen in der Lösung zu verlängern und das Auswaschen von CO₂ zu verbessern.
- Zugabe der Zersetzungssäure (HCl 37%, V≈50 ml) und Aufheizen des Ölbades (auf ein Netzmittel und die Zugabe von Quecksilbersalzen zur Entschwefelung wird vorerst verzichtet)
- 6) Kühlwasser anstellen
- Inhalt des Kolbens soll f
 ür 10 Minuten sieden und anschlie
 ßend noch 10 15 Minuten mit N2 nachgesp
 ült werden
- 8) N₂-Fluss abstellen; GWF 1 entnehmen und verschließen
- Überführen der überstehenden Flüssigkeit aus GWF 1 in zwei Zentrifugen-Röhrchen
- 10) Zentrifugation bei 9000 s⁻¹ für 5 Minuten
- 11) Entnahme von 25 ml der Lösung mittels Vollpipette in einen 300 ml Erlenmeyerkolben
- 12) Auffüllen auf etwa 100 ml Lösung mit H2O für Ionenchromatographie
- 13) Ermitteln des Restgehaltes an NaOH über die Titration mit HCl (c = 0,1 mol/l), Indikator Tashiro

Im Berichtszeitraum wurden erfolgreich die Blindwertbestimmung der Apparatur sowie erste Testmessungen mit Standardproben vorgenommen. Am Ende des Berichtszeitraums wurden die ersten Realproben vermessen, deren Auswertung jedoch noch aussteht.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 51 von 73

Messfahrtbegleitende Untersuchungen der Emissionen

Im Berichtszeitraum wurden bei insgesamt sieben Messfahrten mit dem Standardbrennstoff HHS die BHKW-Abgasemissionen erfasst, um den IST-Stand zu beurteilen und Rückschlüsse auf die notwendigen Minderungsmaßnahmen zu ziehen.

Beispielhaft sind in den nachfolgenden Abbildung 1-36 und Abbildung 1-37 anhand zweier Messfahrten, auf die im darauffolgenden Kapitel ebenfalls Bezug genommen wird, die erfassten CO- und NOx-Emissionen (nach dem vorhandenen Katalysator) dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass sich die CO- und NOx-Emissionen zwischen den Messfahrten aber auch während der Messfahrt teilweise stark ändern. Es lässt sich auch festhalten, dass die CO- und NOx-Emissionen einen leicht ansteigenden Verlauf mit länger werdender Betriebsdauer haben. Inwieweit dieses Verhalten auf höhere Vor-Kat-Konzentrationen zurückzuführen ist oder ob sich die Konversionsrate im Katalysator verschlechtert, bleibt ein Untersuchungsgegenstand.

Der Umsatz von CO im Katalysator bedingt ausreichend Sauerstoff. Dies zu gewährleisten ist aufgrund der anlageninternen Gasproduktion und der damit verbundenen Schwankungen in Gasmenge und Gasqualität sehr anspruchsvoll, da die Änderungen teils spontan, in unregelmäßigen Abständen bzw. in hoher Frequenz mit unterschiedlichen, nicht vorhersehbaren Amplituden auftreten. Hinzu kommt, dass das System anhand von Messwerten geregelt wird. Daher ist es kaum in der Lage in der erforderlichen Geschwindigkeit zu reagieren. Des Weiteren haben Maßnahmen gegen CO tendenziell einen negativen Einfluss auf die NOx-Emissionen. Daher wird, wie weiter unten beschrieben, ein zweistufiges Abgasnachbehandlungsverfahren entwickelt.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 52 von 73



Abbildung 1-36: Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen, Messfahrt MF9



Abbildung 1-37: Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen, Messfahrt MF11

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 53 von 73

Aufgrund der motorischen Verbrennung handelt es sich bei den in Abbildung 1-36 und Abbildung 1-37 dargestellten NOx-Emissionen hauptsächlich um thermisch gebildetes NOx. Diese These konnte durch eine NOx-Messung im Produktgas bestätigt werden, bei der nachweislich NOx im Produktgas zu finden war. Dieses NOx hat zudem eine Abhängigkeit zum Stickstoffgehalt des Brennstoffs. Die gemessenen Konzentrationen im Produktgas sind jedoch zu gering, um die NOx Emissionen des BHKW entscheidend zu beeinflussen. Die NOx-Emissionen sind daher entscheidend durch die Verbrennungstemperatur im Motor beeinflusst. Bei Gas-Otto-Motoren werden Vor-Kat-Emissionen von mehreren tausend mg/m³ gemessen. Die Spitzentemperatur bei der motorischen Verbrennung hängt vom Heizwert, Luftverhältnis und Verdichtung ab. Da der Heizwert des Produktgases deutlich unter dem von z.B. Erdgas liegt, sind die Vor-Kat-NOx-Emissionen auch wesentlich geringer. Dies ermöglicht es sehr wahrscheinlich, die Grenzwerte für Stickoxid allein durch Primärmaßnahmen einzuhalten. Sekundärmaßnahmen benötigen zusätzliche Betriebsstoffe (z.B. Harnstoff) und zusätzliche Regel- und Steuerungstechnik. Davon leitet sich das Bestreben ab, diese nur einzusetzen, wenn nicht darauf verzichtet werden kann.

In den Abbildung 1-36 und Abbildung 1-37 wurde neben den gemessenen CO- und NOx-Emissionen auch die Kühlwassereintrittstemperatur dargestellt. Es wird deutlich, wie empfindlich das System ist. Eine Reduzierung der NOx-Emissionen durch eine bessere Motorkühlung kann offensichtlich erreicht werden. Kühlung im Motor bedeutet jedoch beim Brennstoff Holzgas auch, dass das auskondensieren von Wasser und Teeren im Motor in Kauf genommen wird. Zudem ist in realen Anwendungsfällen die Rücklauftemperatur nicht frei wählbar.

In den Versuchsfahrten im TCV III wird in den nun folgenden Arbeitsschritten besonderes Augenmerk auf die Beeinflussung der NOx-Emissionen gelegt, um klare Aussagen über die Wirkung von Emissionsminderungsmaßnahmen zu treffen.

Das Projektziel ist das sichere unterschreiten der geltenden Grenzwerte sein. Dazu wird sich im ersten Schritt der Systemintegration von Primärmaßnahmen bedient und, sollten diese nicht ausreichen, im zweiten Schritt der Einsatz geeigneter Sekundärmaßnahmen geplant.

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, dass aufgrund des zu hohen Sauerstoffgehaltes vor dem Katalysator (im Mittel ca. 4 Vol.-%) keine NOx Reduktion im Katalysator selbst

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 54 von 73

gelingen kann (vgl. Abbildung 0-7). Der Umsatz von Kohlenmonoxid (> 2000 mg/m³ im Mittel vor Kat, < 400 mg/m³ im Mittel nach Kat) gelingt hingegen weitestgehend, kann aber bei einer neu konzipierten Abgasnachbehandlung nicht außer Acht gelassen bzw. als gegeben betrachtet werden.



Abbildung 1-38: Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen am BHKW vor und nach Kat

Es wurde daher damit begonnen ein Konzept zur Emissionsminderung zu planen.

Das aktuelle Abgassystem besteht aus einem serienmäßigen Katalysator mit einer Abgasleitung zum Abgas-Wärmeübertrager (Abbildung 1-39), von dem das abgekühlte Abgas in den Schornstein und über Dach an die Umgebung gelangt.

Das Konzept zur Minimierung der Bildung von NOx ist schematisch in Abbildung 1-41 dargestellt. Es soll sich aus den Primärmaßnahmen einer Rauchgasrezirkulation und Luftstufung (zweistufigen Katalyse) zusammensetzen. Die Primärmaßnahmen haben alle zum Ziel, den Verbrennungsweg zu verlängern und die Spitzentemperaturen zu senken. Erst wenn durch die Integration dieser Maßnahmen die gültigen Grenzwerte nicht eingehalten werden können, sind, wie bereits dargelegt, Sekundärmaßnahmen (z.B. SCR) zu ergreifen.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 55 von 73



Abbildung 1-39: Ist-Stand der Anlage

Die Rauchgasrezirkulation kann mit geringem technischem und ökonomischem Aufwand realisiert werden, hat im Vergleich zu anderen Minderungsmaßnahmen aber auch nur einen untergeordneten Einfluss auf die NOx-Emissionen (11-33% nach [44]). Ein weitaus größeres Potenzial mit 50-85% [44] wird der Primärmaßnahme "Luftstufung" zugeschrieben.

Die Wirksamkeit einer Rauchgasrezirkulation konnte bestätigt werden, indem ein Bypass von der Abgasstrecke in den Ansaugtrakt des Motors gelegt wurde. Eine grafische Auswertung des Emissionsverhaltens gibt folgende Abbildung 1-40.

In der durchgeführten ersten Untersuchung kann deutlich das Potenzial der Rauchgasrückführung gezeigt werden. Allerdings liegen die Emissionen nach wie vor über dem rot eingezeichneten Grenzwert (nach TA Luft). Damit die BHKW Leistung konstant bleibt, muss zudem die Lambdafahrweise dahingehend angepasst werden, dass ein wesentlich geringerer Sauerstoffgehalt im Abgas akzeptiert wird. Da es sich bei der verwendeten Lambdasonde um eine Sprungsonde handelt, ist deren Einstellung sehr schwierig. Eine gute Konversionsrate kann nicht dauerhaft gewährleistet werden. Auch dies ist der Abbildung 1-40 zu entnehmen. Es können nur Konversionsraten von maximal 40 % erreicht werden und das auch nur in den Fällen, wo der Vor-Kat-Sauerstoffgehalt sehr niedrig ist. Höhere Konversionsraten sind nur durch eine weitere Reduzierung des Sauerstoffangebots zu erreichen. Durch die prozessbedingten Schwankungen in der Gasqualität bestünde dadurch die Möglichkeit, dass Betriebszustände generiert werden, in denen gar kein Sauerstoff mehr vor dem Katalysator vorhanden ist. Damit einhergehend sind enorme CO-Konzentrationen zu erwarten, die ohne Sauerstoff nicht zu CO₂ umgesetzt werden können.

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 56 von 73



Abbildung 1-40: Emissionen am BHKW vor und nach Kat mit und ohne Rauchgasrezirkulation

Die nachfolgende Abbildung 1-41 zeigt den Planungsstand zur weiteren NOx-Minderung. In Anlehnung an die Primärmaßnahme "Luftstufung" erfolgt eine zweistufige Katalyse, wobei der erste Katalysator reduzierend wirkt, der zweite oxidierend. Durch das mangelnde Sauerstoffangebot in der unterstöchiometrischen Umgebung des ersten Katalysators wird zum einen weniger Brennstoffstickstoff in NO umgesetzt, zum anderen entsteht ein hoher Anteil an nicht- oder nur teiloxidierten Verbindungen (z.B. NH_i, CO, C, H₂), welche in der Reduktionszone den Abbau des bereits gebildeten NO unterstützen. Anschließend erfolgt die vollständige Verbrennung der Gase im zweiten Katalysator unter Zugabe der Sekundärluft.

Um die NOx-Emissionen weitestgehend zu senken, ist die Primärluftzahl von entscheidender Bedeutung für die NOx- Reduktion. Bei Primärluftzahlen < 0,7 bildet sich kaum NO in ersten Katalysator und die NH- Verbindungen werden nach Zugabe der Sekundärluft in der Verbrennungszone zu NO oxidiert. Ist die Primärluftzahl > 1, werden dagegen bereits während der Reduktion stickstoffhaltige Verbindungen zu NO oxidiert, wodurch keine NH_i-Verbindungen mehr für die Umwandlung vorhanden sind. Um die notwendigen Tempera-

тсу ш	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 57 von 73

tur- und Primärluftzahlbereiche einzuhalten, kann beispielsweise die Rauchgasrezirkulation unterstützend eingesetzt werden.



Abbildung 1-41: Planungsskizze zum Umbau

Die Abbildung 1-42 dient der abschließenden Zusammenfassung der aktuellen und zukünftigen Emissionsminderungsmaßnahmen. Dargestellt sind beim Ist-Stand und der bereits getesteten Rauchgasrezirkulation Mittelwerte für NOx und CO, die beim stationären Anlagenbetrieb aufgezeichnet wurden. Die aufgezeigten Werte für die beiden Katalysatoren (reduzierender Kat 1 und oxidierender Kat 2) sind reine Erwartungswerte.

Rot gekennzeichnet sind die Grenzwerte der TA Luft für Fremdzündungsmotoren < 3 MW Feuerungswärmeleistung. Die grün gekennzeichneten Grenzwerte sind nach [45] für Holzvergaseranlagen mit Gasnutzung in Fremd- und Selbstzündungsmotoren Stand der Technik.

Wie bereits ausführlich dargelegt, sind die gegenwärtig vorhandenen Emissionsminderungsmaßnahmen für die CO-Emissionen ausreichend, für die NOx-Emissionen hingegen nicht. Mit der Rauchgaszirkulation (gemessener NOx-Wert im stationären Betrieb ca. 400 mg/m³ (i.N.)) ließe sich sowohl der Grenzwert von 400 mg/m³ (i.N.) nach der TA Luft als auch der in [45] angegebene Grenzwert von 750 mg/m³ (i.N.) einhalten. Mit der geplanten zweistufigen Katalyse wäre eine weitere CO- und NOx-Minderung erreichbar, die möglicherweise auch instationäre Betriebszustände absichert.

тсу Ш	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 58 von 73

mg/m3 (i.N.), 5% O2, trocken



Abbildung 1-42: Konzepte zur Emissionsminderung – aktuell und zukünftig

Das Analysensystem zur kontinuierlichen Messung der Gaszusammensetzung des BHKW-Abgases wurde auf Grundlage der gemessenen Betriebsparameter wie folgt spezifiziert und angefragt.

- Messgastemperatur: 50 ... 300 °C
- Gas-/Betriebsdruck: -50 ... +50 mbar
- Relative Feuchte: 0 ... 100 %
- Gasgeschwindigkeit: 0,05 ... 1 m/s
- Messkomponenten (trocken):

Reststoffverwertung

Um den an der Holzvergaseranlage anfallenden Reststoff einer energetischen Nutzung zuführen zu können, wurde ferner im Labormaßstab untersucht, inwieweit sich das Material abbinden, pelletieren und verbrennen lässt.

Als Bindemittel wurden hierfür Wasser und Kalkhydrat verwendet. Da der Reststoff hydrophob und gleichzeitig sehr leicht in die Luft suspendiert, standen am Beginn der Versuche Untersuchungen zum Vermischen der Einzelkomponenten miteinander an. Dabei sollte so viel wie möglich Reststoff bei minimalem Einsatz der Ballaststoffe Wasser und Kalkhydrat gebunden werden.

Als praktikabelste Lösung für den Labormaßstab hat sich das Herstellen einer gesättigten Wasser-Kalk-Mischung erwiesen (optische Beurteilung durch Eintrüben des Wasser in Abhängigkeit der Wassertemperatur), die anschließend in den Reststoff gewalkt wurde. So konnte eine homogene, gut form- und damit auch pelletierbare Masse hergestellt werden, die anschließend an der Umgebungsluft abband. Danach wurden alle hergestellten Pellet-Proben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und thermischen Umsetzung untersucht. In Tabelle 1-7 sind die realisierten Mischungsverhältnisse und Messergebnisse der Immediatanalyse - geordnet nach der eingesetzten Reststoffmenge - aufgeführt.

Probenname	Rest-	Kalk-	Wasser	Flüchtige	Aschegehalt	Fixer
	stoff	hydrat		Bestandteile		Kohlenstoff
Einheit	%	%	%	Ma% wf	Ma% wf	Ma% wf
Kalkhydrat	-	-	-	26,7	73,3	0,0
Reststoff	-	-	-	22,1	35,7	42,3
V2	25	25	50	28,0	54,1	17,9
V3	30	20	50	27,7	51,9	20,4
V4	35	15	50	29,0	48,9	22,1
V5	40	10	50	27,2	44,3	28,5
V6	45	5	50	27,2	41,2	31,6
V31	50	15	35	22,7	33,3	44,0
V30	50	20	30	18,3	28,7	53,0
V28	60	5	35	15,9	31,1	53,0

Tabelle 1-7: Mischungsverhältnisse in % und Messergebnisse der Immediatanalyse inMa.-% wf geordnet nach der eingesetzten Reststoffmenge

тсу ш	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 60 von 73

Die aus Reststoff, Kalkhydrat und Wasser hergestellten Pellets wurden im Muffelofen geglüht bzw. verbrannt, wobei die Proben in 100er Schritten bis zum Erreichen der Höchsttemperatur von 1150 °C jeweils gewogen wurden. Die

Abbildung 1-43 zeigt als Ergebnis die dabei erhaltene Gewichtsänderung (relativ zum Ausgangsgewicht) in Abhängigkeit von der Temperatur des Muffelofens.



Abbildung 1-43: Verbrennung von Reststoffpellets im Labormaßstab

Der Grafik kann entnommen werden, dass die Gewichtsabnahme bis 300 °C nur gering ist (≤ 5 Ma.-%). Das liegt zum einen daran, dass der absolut trockene Zustand der Probe (nach DIN 51718 bis zur Massenkonstanz) nicht berücksichtigt wurde, wodurch oberhalb von 100 °C immer noch Feuchtigkeit aus den Pellets verdampft, zum anderen beginnen im Bereich von 200 °C - 300 °C die Pellet-Oberflächen aufzubrechen. Ab einer Temperatur von 300 °C treten dann vermehrt die flüchtigen Bestandteile (Teile der organischen Substanz) aus, es beginnt die Phase der Entgasung. Die Gewichtsabnahme nimmt ab dieser Temperatur bis zu Temperaturen zwischen 800 °C und 900 °C stetig zu, da die freigesetzten Gase gezündet und schließlich verbrannt werden, neben der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile aber auch die Zündung und Verbrennung des sogenannten Restkokses stattfindet. Als Endprodukt bleibt die Asche zurück. Oberhalb von 900 °C konnte kein weiterer

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 61 von 73

Gewichtsverlust verzeichnet werden. Das erreichte Endgewicht bei 900 °C entspricht dem mit der Immediatanalyse gemessenen Aschegehalt (vgl. Tabelle 1-7).

Weiterhin ist in der Abbildung 1-43 zu erkennen, dass mit steigendem Reststoffgehalt und sinkendem Wassergehalt in der Mischung der Abbau der kohlenstoffhaltigen Verbindungen (flüchtige Bestandteile und Restkoks/fixer Kohlenstoff) zwischen 300 °C und 900 °C immer gleichmäßiger verläuft. Die bei den ersten drei Versuchen (V2, V3 und V4) noch gut ausgebildeten "Rampen" in der Gewichtsabnahme je Temperaturschritt schwächen sich immer mehr ab bis hin zu einem völlig gleichmäßigen Abbau bei den Versuchen V28 und V31. Die Gründe hierfür liegen in der Zusammensetzung der Einzelkomponenten und deren Anteil in der Mischung. Das Kalkhydrat besteht zu ca. 70 Ma.-% aus Asche, weist einen geringen Anteil an flüchtigen Bestandteilen und keinen fixen Kohlenstoff auf (vgl. Tabelle 1-7). Der verwendete Reststoff besteht hingegen aus weniger Asche als kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Somit entstehen bei Mischungen, die aus viel Kalkhydrat im Vergleich zu Reststoff bestehen, Rampen im Temperaturbereich der thermischen Umsetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen. Je höher der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und fixem Kohlenstoff (und desto kleiner der Ascheanteil), desto mehr thermische Reaktionen sind im angesprochen Temperaturbereich möglich und desto "gleichmäßiger" der Verlauf des Gewichtsverlustes.

Um diese These zu stützen, wird sich der von Peters und Jüntgen [46] aufgestellten Theorie bedient, die davon ausgeht, "dass die Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus der Kohle eine ""Zersetzungsenergie"" erfordert." [47]. Diese Zersetzungsenergie wird grundsätzlich aus dem Brennstoff selbst entnommen, nicht der für die Erwärmung "von außen" zugeführten Wärme [48, 49]. Handelt es sich wie bei V2-V6 um niederkalorische Brennstoffe (fixer Kohlenstoff < 30 Ma.-%), ist zum einen wenig reaktives Material enthalten, zum anderen reicht die chemisch gebundene Energie vermutlich allein nicht aus, sodass es einer externen thermischen Energiequelle zur Umsetzung bedarf. Es kommt deshalb höchstwahrscheinlich zu Reaktionsverzögerungen, die man als Rampen sieht.

Besteht ein Brennstoff hingegen mehrheitlich aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen (V28-V31), sind genug Verbindungen vorhanden, die mit dem Reaktionspartner Sauerstoff umgesetzt werden können, gleichzeitig reicht die chemisch-gebundene Energie des Brennstoffs für diese Reaktionen aus.

тсу ш	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 62 von 73

Zudem kommt, dass die Reststoffpellets, deren Mischungsverhältnis Reststoff:Kalkhydrat annähernd 1:1 ist, einen hohen Ascheanteil aufgrund des Kalkhydrats aufweisen. Beim Verbrennen entsteht ein "Aschefilm" auf den Oberflächen. Dieser hindert den Sauerstoff als Reaktionspartner am Erreichen der Reaktionsoberfläche, gleichzeitig behindert er die Diffusion entstehender Gase aus dem Pellet bzw. Korn. Je höher der Ascheanteil ist, desto stärker prägt sich dieser Aschefilm aus.

Reststoffminderung

Um den niedrigen Kohlenstoffumsetzungsgrad des Vergasungsprozesses im Reformer zu erhöhen, wurden im Berichtszeitraum Messfahrten (MF) durchgeführt, bei denen verschiedene Parameter der Reformerrostbewegung variiert und die resultierende Qualität und Quantität des Filterstaubes erfasst wurden. Zu Grunde lag hierfür die Annahme, dass mit verringerter Bewegungsintensität des Reformerrostes weniger Material aus dem Reformer ausgeschleust wird, dieses länger im Reaktionsraum verbleibt und weiter umgesetzt wird. In diesem Zusammenhang müsste eine Reduzierung des Kohlenstoffanteils im Filterstaub und eine Reduzierung des Brennstoffmassestroms die Folge sein. Dabei sollte der Gesamtprozess (Holzvergaser und BHKW) hinsichtlich seines Betriebsverhaltens nicht negativ beeinflusst werden.

Die möglichen Stellglieder in der Anlagensteuerung für eine Variation sind die Parameter "Differenzdruck im Reformer", "Anteil der Rostdrehung" und "Drehrostzykluszeit". Die Auswertung bezog sich hauptsächlich auf den Vergasungsprozess und die entsprechenden Stoffströme (Brennstoff, Vergasungsmittel, Produktgas, Filterstaub), um danach die Wirkung der Parametervariation bewerten zu können. Die entsprechenden Daten wurden im Anschluss mit Referenzfahrten bei Verwendung der Standardparameter verglichen. Eine Übersicht zu den durchgeführten Messfahrten sind der Tabelle 1-8 zu entnehmen.

Die ausführliche Auswertung der einzelnen Versuchsfahrten und deren Vergleich zueinander sowie die Variationseinstellung des Reformerrostes sind dem Forschungsbericht "Parametervariation Reformerrost am Holzvergaser-BHKW des TCV" zu entnehmen. Eine Bewertung der vorgenommenen Rostparametervariation ist beispielhaft an zwei Messfahrten nachfolgend aufgeführt.

тсу ш	Stand: 29.08.2017
TCV III	Rev.: 4
	Seite 63 von 73

Datum 2017	9.1.	2.2.	3.2.	13.2.	22.2.	29.3.	12.4.	26.4.	2.5.	3.5.	10.5.
Bezeichnung	MF1	MF2	MF3	MF4	MF5	MF6	MF7	MF8	MF9	MF 10	MF 11
Versuchsziel SStandard VVariation	Test	S	S	v	V	-	S	Test	V	Test	S
Versuchsdauer Gesamt [h]	5,8	8,5	4,0	6,6	6,1	-	8,2	8,3	9,2	4,8	7,9
Versuchsdauer Variation [h]	4,7	-	-	5,0	6,1	-	-	5,5	9,2	-	-
Auswertung Standard [h]	-	2,1	2,0	-	-	-	1,5	-	-	-	4,0
Auswertung Variation [h]	-	-	-	3,0	4,0	-	-	-	4,0	-	-

Tabelle 1-8: Übersicht der durchgeführten Versuchsfahrten

Der direkte Vergleich der Messdaten aus MF9 (Variation) und MF11 (Standard) ist in Tabelle 1-9 vorgenommen. Es wurden die MF9 und MF11 ausgewählt, da im Rahmen dieser Messfahrten keine Anlagenstörungen und damit auch keine Beeinträchtigungen der Messfahrten auftraten.

Werden die Stoff- und Energieströme der beiden Messfahrten unter Beachtung der Messunsicherheiten miteinander verglichen, ist erkennbar, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Versuchsphasen auftraten (vgl. Tabelle 1-9). Einzig die Druckdifferenz über den Reformer war bei veränderten Rostparametern im Durchschnitt um ca. 5 mbar (abs) bzw. relativ ca. 12 % höher.

Damit lässt sich festhalten, dass das Ziel eines besseren Brennstoffumsatzes bei gleichzeitiger Maximierung des Ascheanteiles im ausgetragenen Filterstaub nicht erreicht werden konnte. Als Grund hierfür wird gesehen, dass sich durch die Verlängerung des Austragsintervalls das Rost zwar nicht so oft bewegt, dafür aber intensiver gedreht werden muss, um den für den Dauerbetrieb der Anlage maximalen Differenzdruck von 65 mbar sicherzustellen. Sowohl die Austragsmenge als auch der Ascheanteil des Filterstaubes sind bei beiden Versuchsphasen nahezu identisch, woraus ebenfalls der annähernd unveränderte Brennstoffmassenstrom resultiert. Die Stoffströme wie auch der Umsatzgrad sind somit vergleichbar.

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 64 von 73

		Einheit	Messfahrten	
Messfahrt			MF9	MF11
Fahrweise			Variation	Standard
Auswertungszeitraum		h	4,0	4,0
Brennstoffbedarf		kg/h	28,5	30,3
Volumenstrom Vergasungsmittel		m³/h (i.N.)	36,3	35,7
Ø Druckdifferenz Reformer		mbar	40,3	35,4
Filterstaubanfall		g/h	792	794
		Ma%*	2,8	2,6
Filterstaubzusammensetzung	А	Ma-% TS	17,78	17,90
Cfix		Ma-% TS	71,1	71,3
Heizwert Produktgas		MJ/kg	5,0	5,1
Volumenstrom Produktgas		m³/h (i.N.)	70,3	72,6
Produktgasleistung		kW	106,5	111,2
Elektrische BHKW-Leistung		kW	31,7	31,1

Fabelle 1-9: Vergleicl	der Mess- und	l Analysedaten	aus MF9 u	ind MF11
------------------------	---------------	----------------	-----------	----------

Darüber hinaus konnten keine Veränderung der Produktgasqualität, der Stoffströme des Vergasungsmittels und des Produktgases und elektrischen Leistung des BHKW festgestellt werden. Die wesentlichen zu beobachtenden Auswirkungen der Parametervariation waren die Steigerung der Druckdifferenz über den Reformer und die Erhöhung des Unterdruckes in der Produktgasleitung vor dem BHKW, weshalb die Gebläseleistung des Seitenkanalverdichters nachgeregelt werden musste.

Festzuhalten bleibt ferner, dass sich die für die Variation gewählten Reformerrostparameter der MF9 jedoch grundsätzlich zum Einsatz an der Holzvergaseranlage (bei angegebenen Rahmenbedingungen wie z.B. der festlegten Brennstoffspezifikation oder der eingestellten Gebläseleistung des Seitenkanalverdichters) eignen, da keine Prozessstörungen auftraten, und dass sie den Grenzfall für einen stabilen Dauerbetrieb der Anlage darstellen.

TCV III	Stand: 29.08.2017	
	Rev.: 4	
	Seite 65 von 73	

AE3.2 – Reststoffverwertung

Messfahrtbegleitende Untersuchungen in "AE3.1 – Potenziale und (Nach-) Behandlungsmöglichkeiten" aufgeführt.

Arbeiten im AE3.2 außerhalb des Berichtszeitraums (Beginn Juli 2017).

AE3.3 – Emissionsverhalten

Messfahrtbegleitende Emissionsmessungen in "AE3.1 – Potenziale und (Nach-) Behandlungsmöglichkeiten" aufgeführt.

Arbeiten im AE3.3 außerhalb des Berichtszeitraums (Beginn August 2017).

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 66 von 73

2 Andere wesentliche Ereignisse

- regelmäßig (aller 2 Wochen) stattfindende Abstimmungen der unterschiedlichen Arbeitsgruppen (AG) in Form von AG-Verantwortlichen-Treffen
- Teilnahme am Herstellertreffen der AG "Vergasung von Biomasse" der FEE e.V und des anschließenden Workshops der Fa. Spanner Re² GmbH vom 1. bis 2.7.16 in Neufahrn i.NB, (Prof. Zschunke, Fr. Weidner, Hr. Schneider)
- Besuch der Prager Universität und Akademie der Wissenschaften mit Fachdiskussionen (Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF) sowie Kraftwerksbesichtigung (Kraftwerk Kozomin) am 4.8.16 in Prag, (Prof. Zschunke, Dr. Sénéchal)
- Teilnahme am Workshop der AG "Vergasung von Biomasse" der FEE e.V zum Thema "Handhabung von Holzaschen aus der Vergasung von Biomasse" am 15.9.16 in Ulm, (Fr. Weidner)
- Anlagenbetreiberschulung bei der Fa. Spanner Re² GmbH vom 12. bis 13.10.16 in Neufahrn i. NB, (Fr. Weidner, Dr. Sénéchal)
- Projekttreffen mit dem GF des Gut Krauscha, Hr. Hans Joachim Mautschke mit Diskussion zur Reststoffproblematik der Holzvergasung am 26.10.16 in Krauscha, (Prof. Zschunke, Dr. Sénéchal)
- TCV-Anlagenführung für Studenten des Internationalen Hochschulinstitut (IHI) Zittau mit gleichzeitiger Probenahme der festen Rückstände (Filterstaub, Reststoff) am 27.10.16 zur nachfolgenden Laboranalyse im Rahmen der studentischen Praktika
- Projekttreffen zum Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Hochleistungs- Latentwärmespeicherung im IFAM am 24.11.2016 in Dresden, (Hr. Titze)
- Projekttreffen mit Fa. TEDOM (Motorenhersteller) am 3.1.17 in Jablonec, (Prof. Zschunke, Dr. Sénéchal)
- Teilnahme am Herstellertreffen der AG "Vergasung von Biomasse" der FEE e.V. am 12.1.17 in Berlin, (Hr. Schneider)
- Teilnahme an der Tagung "Deutsch-Britischer Austausch zur Vergasung von Biomasse – Chancen auf dem britischen Markt" der AG "Vergasung von Biomasse" der FEE e.V. am 15.2.17 in Berlin, (Dr. Sénéchal)
- Projekttreffen mit dem GF des Gut Krauscha, Hr. Hans Joachim Mautschke mit Diskussion zur Reststoffproblematik der Holzvergasung am 24.2.17 in Krauscha, (Prof. Zschunke, Dr. Sénéchal)
- Projekttreffen und TCV-Anlagenbesichtigung mit dem GF der Fa. Spanner Re² GmbH, Hr. Thomas Bleul am 23.3.17 in Zittau
- Projekttreffen mit Prof. Spindler als Vertreter der Fa. GNS hinsichtlich der Auswertungen der KAT-Versuche am 31.03.17 in Zittau, (Prof. Zschunke, Dr. Sénéchal, Hr. Schneider)
- Teilnahme am Holzaschekongress der Bundesgütegemeinschaft Holzasche e.V. am 5.4.17 in Leinfelden-Stetten, (Fr. Weidner)

- Durchführung eines Statusseminars zum Bearbeitungsstand des Projektes TCV III bei der SAB in Dresden am 21.4.17, (Prof. Zschunke, Dr. Sénéchal, Hr. Titze)
- TCV-Anlagenbesichtigung mit dem GF der Fa. KET Kirpal Energietechnik GmbH Anlagenbau & Co. KG, Hr. Kurt Kirpal am 3.5.17
- Durchführung eines Statustreffens aller aktuell laufenden Teilprojekte im ZKWL im Rahmen der Europawoche am 8.5.17 in Zittau mit Vertretern der SAB und des SMWA
- Durchführung von Besichtigungen der Versuchsanlagen des TCV III im Rahmen der Europawoche vom 9.5.17 bis 13.5.17, Durchführung einer öffentlichen Messfahrt am 10.5.17
- TCV-Anlagenbesichtigungen im Rahmen der Tagung "Biomass to Power and Heat" mit diversen Firmenvertretern am 31.5.17

Veröffentlichungen

- Sénéchal, U.: Wärmetechnische Berechnungen von Hochtemperaturprozessen an ausgewählten Beispielen, Vortrag zum IPM-Kolloquium, Zittau, 27.7.16
- Zschunke, T.; Weidner, M.; Schneider, R.: Tagungsband zum Fachkolloquium "Biomass to Power and Heat 2016" der Hochschule Zittau/Görlitz, ISBN 978-3-941521-23-0, Zittau
- Burkhardt, G., Egeler, R., Herdin, G., Krodel, T., Kuffer, G., Nowack, A., Noel, Y., Quicker, P., Reichle, E., Sager, C., Schneider, R., Seifert, U., Zeymer, M., Zschunke, T.: Gründruck zur VDI-Richtlinie 3461 "Thermochemische Vergasung von Biomasse in Kraft-Wärme-Kopplung", Düsseldorf, September 2016
- Vakalis, S., Moustakas, K., Sénéchal, U., Schneider, R., Salomo, B., Kurz, M., Malamis, D., Sotiropoulos, A., Zschunke, T.: Assessment of Potassium Concentration in Biochar before and after the After-burner of a Biomass Gasifier, International Conference of Low Carbon Asia 2016, ICLCA 2016, Malaysia, Kuala Lumpur, 23.-25.11.16
- Vakalis, S., Moustakas, K., Sénéchal, U., Schneider, R., Salomo, B., Kurz, M., Malamis, D., Sotiropoulos, A., Zschunke, T.: Assessment of Potassium Concentration in Biochar before and after the After-burner of a Biomass Gasifier, CEt Chemical Engineering Transactions Vol. 56, 2017, Online unter www.aidic.it/cet, ISBN 978-88-95608-47-1, ISSN 2283-9216
- Schneider, R., Böhm, C.: Wie wirtschaftlich sind Anbau und Verwertung von Energieholz aus Agroforstwirtschaft in einem südbrandenburgischen Landwirtschaftsbetrieb? Vortrag zum 5. Forum Agroforstsysteme, Senftenberg, 1.12.16
- Herrmann, A., Schneider, R., Zeymer, M., Schmersahl, R., Heidecke, P., Ling, H., Volz, F., Schüßler, I: "Permanentgasmessung im Produktgas", In: Zeymer, M., Herrmann, A., Thrän, D., (Hrsg.): Messen und Bilanzieren an Holzvergasungsanlagen, Band 14 der Schriftenreihe des Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung", Leipzig, 2016.

тсу ш	Stand: 29.08.2017	
	Rev.: 4	
	Seite 68 von 73	

- Schneider, R., Sénéchal, U., Pohl, R., Zschunke, T.: Forschungsbericht: Katalytische Vergasungsversuche am Holzvergaser-BHKW des TCV, Zittau., 20.1.17, Online verfügbar unter: http://ipm.hszg.de/fileadmin/Redakteure/ Institute/IPM/Publikationen/ TCV/Bericht_Katalytische_Vergasung_final.pdf
- Schneider, R., Böhm, C.: Wie wirtschaftlich sind Anbau und Verwertung von Energieholz aus Agroforstwirtschaft in einem südbrandenburgischen Landwirtschaftsbetrieb? In: Böhm, C. (Hrsg.): Bäume in der Land(wirt)schaft – von der Theorie in die Praxis, Tagungsband zum 5. Forum Agroforstsysteme, ISBN 978-3-940471-27-7, Cottbus, März 2017
- Durchführung einer internationalen Fachtagung "Biomass to Power and Heat" in Zittau, 31.5.-1.6.17 (Prof. Zschunke, Hr. Schneider, Fr. Weidner)
- Zschunke, T., Spindler, H., Sénéchal, U., Schneider, R.: Katalytische Vergasungsversuche am Holzvergaser-BHKW des TCV, Vortrag zum Fachkolloquium "Biomass to Power and Heat 2017", Zittau, 1.6.17
- Energie aus Pflanzen: "Klein, aber fein: Biomass to Power and Heat", Artikel in Ausgabe 03/2017, Juni 2017

TCV III	Stand: 29.08.2017
	Rev.: 4
	Seite 69 von 73

3 Stand des Vorhabens

Vergleich des Standes des Vorhabens mit dem ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung der SAB geänderten) Arbeits-, Zeit- und Finanzierungsplan.

Hinsichtlich des Projektbalkenplanes und der darin festgelegten zeitlichen Abfolge der Arbeitspunkte wurden im Berichtszeitraum Änderungen lt. der Anschreiben vom 18.11.16 und 24.5.17 beantragt und genehmigt. Darauf bezugnehmend haben sich die Zeiträume der AP und die Termine der Meilensteine gemäß Tabelle 3-1 geändert.

AP/MS	Zeitplan	aktueller Stand
AE1.1	01/16 bis 06/16	Abgeschlossen
AE1.2	06/16 bis 12/18	in Bearbeitung
AE1.3	02/16 bis 05/17	in Bearbeitung
AE2.1	04/16 bis 05/17	Abgeschlossen
AE2.2	12/16 bis 12/18	in Bearbeitung
AE2.3	10/18 bis 02/19	offen
AE3.1	01/16 bis 09/18	in Bearbeitung
AE3.2	07/17 bis 09/18	offen
AE3.3	08/17 bis 06/18	offen
Meilensteine		
M 1	06/2016	erfolgt
M 2	12/2018	offen
M 3	01/2019	offen

 Tabelle 3-1:
 Soll-Ist-Vergleich des Zeit- und Arbeitsplans inkl. der Meilensteinplanung

тсу ш	Stand: 29.08.2017	
	Rev.: 4	
	Seite 70 von 73	

4 Notwendige Änderungen der Zielsetzung

Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig (Begründung)?

• nein

5 Ergebnisse und Schutzrechte von dritter Seite

- nein
- 6 Erfindungen, Schutzrechtsanmeldungen, erteilte Schutzrechte
 - keine

7 Anwendungen und geplante Verwertung der Projektergebnisse

TCV III	Stand: 29.08.2017 Rev.: 4
	Seite 71 von 73

Literaturverzeichnis

- [1] Schneider, R., Sénéchal, U., Pohl, R., Zschunke, T.: Forschungsbericht: Katalytische Vergasungsversuche am Holzvergaser-BHKW des TCV, Zittau., 20.01.2017, Online verfügbar unter: http://ipm.hszg.de/fileadmin/Redakteure/Institute/IPM/Publikationen/ TCV/Bericht_Katalytische_Vergasung_final.pdf.
- [2] Böhm, T.: Verfahren zur Bestimmung physikalischer Qualitätsmerkmale und des Wassergehalts biogener Festbrennstoffe. München: Technische Universität München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Dissertation, 2006.
- [3] Schneider, M., Experimentelle und mathematische Modellierung der Festbettvergasung am Beispiel der Gleichstromvergasung von Holzhackschnitzeln - ein Beitrag zur Erhöhung der Prozeβtransparenz, 2003.
- [4] Han, Y., *THEORETICAL STUDY OF THERMAL ANALYSIS KINETICS*, University of Kentucky: Theses and Dissertations--Mechanical Engineering, 2014.
- [5] Gronli, M. G., *A Theoretical and Experimental Study of the Degradation of Biomass*, Trondheim: The Norwegian University of Science and Technology, 1996.
- [6] Anca-Couce, A., *Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science 53 (2016) 41–79.
- [7] Coats, A.W. and J.P. Redfern, *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*. Nature, 1964. 201(4914): p. 68-69.
- [8] Gorbachev, V.M., *Mathematical analysis of thermokinetic curves*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1975. 8(1).
- [9] Friedman, H.L., *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry*. *Application to a phenolic plastic*. J. Polym. Sci. C 1964, 6, 183.
- [10] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965; 38(11): 1881.
- [11] Flynn, J.H. and L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966. 4(5): p. 323-328.
- [12] Kissinger, H. E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957, 29 (11), pp 1702–1706.
- [13] Akahira, T. and T. Sunose, *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials*. Res. Report Chiba Inst. Technol. Sci. Technol, 1971. 16: p. 22.
- [14] Vyazovkin, S., A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data. International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 28. 95- 101 (1996).
- [15] Doyle, C.D., *Kinetic analysis of thermogravimetric data*. Journal of applied polymer science, 1961. 5(15) p. 285-292.
- [16] Doyle, C.D., *Estimating isothermal life from thermogravimetric data*. Journal of Applied Polymer Science, 1962. 6(24) p. 639-642.
- [17] Senum, G.I. and R.T. Yang, *Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1977. 11(3): p. 445-447.
- [18] Sbirrazzuoli, N., Is the Friedman Method Applicable to Transformations with

тсу ш	Stand: 29.08.2017	
iev m	Rev.: 4	
	Seite 72 von 73	

Temperature Dependent Reaction Heat?. Macromol. Chem. Phys. 2007, 208, 1592-1597.

- [19] Anca-Couche, A., Berger, A., Zobel, N., *Smouldering of pine wood: Kinetics and reaction heats*. Combustion and Flame, Nr. 159 1708–1719, 2012.
- [20] Varhegyi, G., Antal, M.J., Szekely, T., Szabo, P., Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. Energy & Fuels 3 (3) (1989) 329– 335.
- [21] P. Morf und T. Nussbaumer, *Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung. Zwischenbericht Phase 1: Literaturrecherche und weiteres Vorgehen.* Zürich: Bundesamt für Energie, 1998.
- [22] M. G. Gronli, G. Varhegyi, C. Di Blasi, *Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood* Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41 (17), pp 4201–4208.
- [23] Varhegyi, G., Antal, M.J., Jakab, E., Szabo, P., *Kinetic modeling of biomass pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42 (1997) 73-87.
- [24] Órfão, J.J.M., Antunes, F.J.A., Figueiredo, J.L., *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model*. Fuel 78 (1999) 349-358.
- [25] Teng, H., Lin, H.-C., Ho, J.-A., Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3974-3977.
- [26] Gómez, C.J., Varhegyi, G., Puigjaner, L., Slow Pyrolysis of Woody Residues and an Herbaceous Biomass Crop: A Kinetic Study. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 6650-6660.
- [27] Anca-Couce, A., Mehrabian, R., Scharler, R., Obernberger, I., *Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions*. Energy Conversion and Management 87 (2014) 687–696.
- [28] Blasi, C.D., *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*, Progress in Energy and Combustion Sciences, Bd. 34, 2008.
- [29] Wagenaar, B.M., Prins, W., Swaaij, W.P.M., FLASH PYROLYSIS KINETICS OF PINE WOOD. Fuel Processing Technology, 36 (1993) 291-298.
- [30] Anca-Couce, A., Berger, A., Zobel, N., *How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme*. Fuel 123 (2014) 230–240.
- [31] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.* Fuel 86 (2007) 1781–1788.
- [32] Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., Sommariva, S., *Chemical kinetics of biomass pyrolysis*. Energy & Fuels 2008, 22, 4292– 4300.
- [33] Corbetta, Frassoldati, Bennadji, Smith, Serapiglia, Gauthier, Melkior, Ranzi, Fisher, *Pyrolysis of Centimeter-Scale Woody Biomass Particles: Kinetic Modeling and Experimental Validation.* Energy & Fuels 2014, 28, 3884–3898.
- [34] Ranzi, E., Corbetta, M., Manenti, F., Pierucci, S., *Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass*. Chemical Engineering Science110 (2014) 2–12.
- [35] Bryden, K.M., Ragland K.W., Rutland, C.J., *Modeling thermally thick pyrolysis of wood*. Biomass and Bioenergy 22 (2002) 41–53.
- [36] Gauthiera, G., Melkiora, T., Grateaua, M., Thierya, S., Salvadorba, S., Pyrolysis of centimetre-scale wood particles: New experimental developments and results. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104 (2013) 521–530.
- [37] Bellais, M., Modelling of the pyrolysis of large wood particles, Stockholm: Division of
| TCV III | Stand: 29.08.2017 |
|---------|-------------------|
| | Rev.: 4 |
| | Seite 73 von 73 |

Chemical Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, KTH - Royal Institute of Technology, Doctoral Thesis, 2007.

- [38] Zobel, N., *The Representative Particle Model*. Berlin: Technische Universität Berlin, Dissertation, 2007.
- [39] Wilmes, B., Modellierung und Simulation der Vergasung eines Holzpartikels unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen. Berlin: Technische Universität Berlin, Fakultät III - Prozesswissenschaften, Dissertation, 2008.
- [40] Reschmeier, R., Kinetik der thermochemischen Konversion von holzartiger Biomasse in Wirbelschichten. Ingolstadt: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2015.
- [41] Basu, P., Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory, Elsevier, 2012.
- [42] VDI e.V., VDI Wärmeatlas, 11. Auflage. Springer-Verlag, 2013.
- [43] Verband der TÜV e.V., AD 2000 Regelwerk, 5. Auflage, Beuth Verlag, 2008.
- [44] Beckmann, M., Zielkonflikt Emissionen und Energieeffizienz am Beispiel der 37. BImSchV., Landwirtschaft und Geologie Sächsisches Landesamt für Umwelt. Dresden : s.n., 2008. LfULG-Kolloquium.
- [45] Zeymer, M., Noël, Y., Schneider, R.: Abgasemissionen von kleintechnischen Holzvergasungsanlagen: Stand der Technik, Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, Mai 2015, Springer-VDI-Verlag, ISSN 0949-8036, S. 167-171.
- [46] Peters, W., Jüntgen, H., Die Diffusion als beherrschender Vorgang bei technischen Reaktionen an Kohle und Koks., Brennstoff-Chemie 46, 1965.
- [47] Zelkowski, J., *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung.*, VGB PowerTech Service GmbH, Essen, 2004.
- [48] Tan, V., Untersuchungen zur Aufteilung der stoffgebundenen Wärme bei der Pyrolyse von Braun- und Steinkohlen., Dissertation TU Clausthal, Dezember 1995.
- [49] Tan, V., Zelkowski, J., *Degasification of selected coals from Asia and Europe as acontributing factor towards their ignmition behaviour.*, Japanese Flame Days; JFRC 20th Anniversary, Osaka/Japan, 15. and 17. May 1997.