



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5992

**Untersuchungen zur
Herstellung und zum
Abbrandverhalten von
Wirbelschichtpyrolysekoks**

**C. Leick, S. Rumpel, S. Bürkle, E. Henrich,
W. Leuckel**

Institut für Technische Chemie

November 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5992

**Untersuchungen zur Herstellung und zum Abbrandverhalten
von Wirbelschichtpyrolysekoks**

C. Leick*, S. Rumpel, S. Bürkle, E. Henrich, W. Leuckel*

Institut für Technische Chemie

*Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Feuerungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Der partielle und selektive Abbrand von Pyrolysekoks in einem Wirbelbett mit Steinkohlekoks als Bettmaterial könnte die benötigte Wärme erzeugen, um in demselben Reaktor endotherme Pyrolyse- und Vergasungsreaktionen zur Behandlung organischer Reststoffe durchzuführen. Zur Messung der Reaktivitätsunterschiede der Koks bezüglich Sauerstoff wurde an zwei Laborapparaturen (Thermowaage, Sandwirbelschicht) das Abbrandverhalten von Wirbelschicht-Pyrolysekoks und Kohlekoks im chemisch kontrollierten Temperaturbereich untersucht.

Zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter Aktivierungsenergie E_A und Stoßfaktor k_0 wurde im Falle der Thermowaage die Massenverlustkurve bei isothermer Reaktionsführung ausgewertet. Im Falle der Wirbelschicht wurde der zeitliche CO/CO_2 -Verlauf im Abgas in eine Massenverlustkurve an Kohlenstoff umgerechnet und anschließend analog zur Thermowaage ausgewertet. Zur Beschreibung der Kinetik wurde ein massenbezogener Ansatz erster Ordnung bezüglich der Kohlenstoffmasse und ν -ter Ordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration verwendet.

Die an der Thermowaage bestimmten Reaktivitäten der Koks werden vergleichend in einem Arrhenius-Diagramm ($T=250\text{-}600^\circ\text{C}$) dargestellt. Nach steigender Reaktivität geordnet lautet die Reihenfolge der untersuchten Koks: Steinkohlekoks < Braunkohlekoks < DSD-Koks < Holzkoks < Strohkok. Durch die an der Thermowaage bestimmten Reaktivitätsunterschiede zwischen Pyrolysekoks und Bettmaterial ist ein selektiver Abbrand der Pyrolysekoks beim Betrieb einer kontinuierlichen Kokswirbelschicht zu erwarten.

Preparation and combustion behaviour of cokes from fluidized bed pyrolysis

Abstract

The partial and selective combustion of coke formed by pyrolysis of waste materials could provide the heat to run a fluidized bed of hard coal char for pyrolysis or gasification purposes in an autothermal mode. Therefore the reactivity of various cokes and coal chars has been studied in two lab-scale facilities (thermobalance, fluidized bed) in the chemical regime. The cokes usually have been obtained by pyrolysis in a fluidized bed of sand.

To calculate the kinetic parameters as activation energy E_A and collision factor k_0 , the mass loss during combustion has been determined in a thermobalance. In case of the fluidized bed experiments the CO/CO₂-concentrations in the off-gas have been used to calculate the mass loss of carbon during combustion. The evaluation of the kinetic parameters has been done in the same way as for the thermobalance. A mass related reaction rate assuming a reaction order of one as regards mass of carbon and of ν as regards oxygen-concentration has been used for data analysis.

The reactivity of cokes and coal chars are compared in an Arrhenius-plot ($T=250-600^\circ\text{C}$). The rank of increasing reactivity is as follows: hard coal char < lignite char < DSD-coke < char coal < straw coke. With respect to the kinetic data determined with the thermobalance it can be expected that a selective burnout of coke formed by pyrolysis in a fluidized bed of hard coal char can provide the heat to run the reactor in an autothermal mode.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines zur Abfallbehandlung	1
1.2 Projekte am Forschungszentrum Karlsruhe	3
1.2.1 Halbtechnische Versuchsanlage TAMARA	3
1.2.2 Halbtechnische Versuchsanlage THERESA	3
1.2.3 Technikumsanlage GUSTAV	4
1.2.4 Autotherme Wirbelschichtpyrolyse	4
1.2.4.1 <i>Kontinuierliche Kokswirbelschicht</i>	5
1.2.4.2 <i>Diskontinuierliche Sandwirbelschicht</i>	6
1.3 Ausgangspunkt und Ziel dieser Arbeit	6
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Grundlegende Begriffe und Vorgänge	7
2.2 Modellvorstellungen zur Kohlenstoffverbrennung	8
2.2.1 Modelle für das Partikelabbrandverhalten	8
2.2.1.1 <i>Kernmodell - „unreacted shrinking core model“</i>	9
2.2.1.2 <i>„progressive conversion model“</i>	10
2.2.1.3 <i>ASPC Modell - „advanced single particle combustion model“</i>	13
2.2.2 Modelle der Vorgänge in der Grenzschicht	13
2.2.2.1 <i>Ein-Film-Modell - „single film model“</i>	13
2.2.2.2 <i>Zwei-Film-Modell - „double film model“</i>	13
2.2.2.3 <i>Kontinuierliches Filmmodell - „continuous film model“</i>	14
2.2.3 Mechanistische Modellvorstellungen zu den Oberflächenreaktionen	15
2.3 Reaktionskinetik	16
2.3.1 Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	16
2.3.2 Koksreaktivität	18
2.3.3 Oberflächenbezogene Reaktionskinetik	19
2.3.4 Massenbezogene Reaktionskinetik bei isothermer Reaktionsführung ..	20
2.4 Grundlagen der Thermowaage	21
2.5 Grundlagen der Wirbelschicht	22
2.5.1 Wirbelschichtprinzip	22
2.5.2 Wirbelschichtverfahren	23
2.5.3 Unterscheidung körniger Stoffe nach Geldart und Molerus	24
2.5.4 Zustandsdiagramm von Reh	26
2.5.5 Wärmeübertragung in der Wirbelschicht	27
2.5.6 Verbrennung eines Kohlenstoffpartikels in der Wirbelschicht	28
3 Beschreibung der Versuchsanlagen	30
3.1 Thermogravimetrische Meßapparatur	30
3.2 Diskontinuierliche Sandwirbelschicht	32
4 Charakterisierung und Herstellung der Einsatzstoffe	36
4.1 Originalsubstanzen	36
4.2 Herstellung der Pyrolysekokse	36

4.3 Charakterisierung der Pyrolysekoks	37
4.4 Steinkohlen- und Braunkohlenkoks	37
5 Versuchsdurchführung	39
5.1 Thermogravimetrische Messung der Abbrandkinetik	39
5.1.1 Probenpräparation	39
5.1.2 Vorversuche	39
5.1.3 Durchführung der isothermen Messungen	40
5.2 Messung der Abbrandkinetik mit der Wirbelschicht	41
5.2.1 Vorversuche	41
5.2.1.1 Kalibrierung und Einstellung der Meß- und Regelungsgeräte	41
5.2.1.2 Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit	41
5.2.1.3 Bestimmung des Temperaturverlaufes im Wirbelbett	42
5.2.1.4 Vergleichbarkeit der Kohlendioxid-Eichungspeaks	43
5.2.1.5 Übertragungsverhalten der Anlage	43
5.2.2 Isotherme Messungen	44
5.2.2.1 Kohlenstoffbilanzierung	45
5.2.2.2 Pyrolyse und Abbrand des Holzkokes bei 600°C	45
5.2.2.3 Abbrand des Holzkokes bei Temperaturen unter 350°C	46
6 Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse	48
6.1 Thermogravimetrische Messungen	48
6.1.1 Auswertung der isothermen Verbrennungsversuche	48
6.1.2 Ermittelte reaktionskinetische Daten	51
6.1.3 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion des Umsatzes	53
6.1.4 Partikelgrößeneinfluß	54
6.1.5 Einfluß der Pyrolyseaufheizrate	54
6.2 Grenzfallbetrachtung an der Thermowaage	55
6.2.1 Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	55
6.2.1.1 Berechnung der Versuchsparemeter	56
6.2.1.2 Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Gasgemisch	57
6.2.1.3 Berechnung der Gasviskositäten	58
6.2.1.4 Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten	59
6.2.1.5 Porennutzungsgrad und spezifische äußere Oberfläche	60
6.2.1.6 Berechnung der eff. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	61
6.2.2 Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 325°C	62
6.2.3 Visual Basic Implementierung	62
6.2.3.1 Variation der Schichtdicke der Probenfeststoffschüttung	63
6.2.3.2 Variation der spezifischen äußeren Oberfläche	63
6.2.3.3 Variation der Schüttdichte und des eff. Diffusionskoeffizienten	64
6.3 Messungen an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht	65
6.3.1 Auswertung der isothermen Verbrennungsversuche bei 600°C	65
6.3.2 Auswertung der isothermen Verbrennungsversuche unter 350°C	67
6.4 Ergebnisse der Wirbelschicht	68
7 Zusammenfassung	70
8 Literaturverzeichnis	72

9 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	78
9.1 lateinische Buchstaben	78
9.2 griechische Buchstaben	81
9.3 Abkürzungen	82
10 Anhang	83
A.1 Grundlagen der Regressionsanalyse	83
A.2 Arrhenius-Diagramme der untersuchten Kokse	85
A.3 Reaktionsordnungen der untersuchten Kokse	87
A.4 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz.....	90
A.5 Einfluß der Pyrolyseaufheizrate	92
A.6 Grenzfallbetrachtung für die untersuchten Kokse	93
A.7 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz.....	95

1 Einleitung

1.1 Allgemeines zur Abfallbehandlung

Das Gesamtabfallaufkommen der Bundesrepublik Deutschland, das sich aus Hausmüll, Sonderabfall, Klärschlamm und sonstigen Abfällen zusammensetzt, belief sich im Jahr 1990 auf 374 Mio. Tonnen [Ben95]. Bis 1993 verringerte sich das Aufkommen auf 337 Mio. Tonnen [Umw96]. Der Rückgang der Siedlungsabfälle durch die Einführung der Verpackungsverordnung wird auf maximal 3 Gew.-% beziffert [Gär96].

Vier abfallwirtschaftliche Handlungsebenen sind zu unterscheiden [Erm95]:

- *Vermeidung* durch Abfallberatungskonzepte der Gebietskörperschaften
- *Verwertung* von Bioabfällen, Garten- und Parkabfällen
- *Behandlung* mit mechanisch-biologischen, chemisch-physikalischen und thermischen Verfahren
- *Ablagerung* auf Deponien

Beispiele für die verfahrenstechnischen Grundoperationen zur Behandlung von Abfällen sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Diese Grundoperationen müssen in geeigneter Weise zu einer Prozeßkette verschaltet werden, um den Aufwand in den einzelnen Schritten zu minimieren und eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Entsorgung von Abfällen zu ermöglichen. Bei den meisten Kombinationen verbleibt jedoch am Ende ein Rest, der sogenannte Restabfall, der mit vertretbarem Aufwand nur thermisch weiter zu behandeln ist.

Tabelle 1.1: Behandlungsmöglichkeiten für Abfälle [Sch95]

	kalte Behandlung	thermische Behandlung
mechanisch	Zerlegen Trennen Zerkleinern	Heißentstauben
physikalisch	Lösen Trocknen Adsorbieren	Trocknen Entgasen Schmelzen
chemisch	Neutralisieren NaBoxidieren Fällen	Verbrennen Vergasen Pyrolysieren Hydrieren
biologisch	anaerob aerob	-

Nach der technischen Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen von 1993 [TAS93] ist eine Deponierung nach Deponieklasse 1 nur für Reststoffe mit einem Glühverlust von weniger als 3 Gew.-% und einem Gehalt an organischem Kohlenstoff von weniger als 1 Gew.-% zulässig.

Die Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung können aufgeteilt werden in das thermische Hauptverfahren und weitere Verfahrensschritte, wie die Abgasreinigung und die elektrische Stromerzeugung. Der Begriff thermische Verfahren schließt neben der Verbrennung auch die Thermolyse und die Vergasung ein. Ziel ist eine stoffliche Umwandlung, nach der die Reststoffe gefahrlos in der Umwelt gelagert werden können. Die energetische und stoffliche Nutzung der Abfallstoffe sind weitere Ziele [Sch95].

Eine systematische Aufteilung der thermischen Hauptverfahren ist in Tabelle 1.2 aufgeführt.

Tabelle 1.2: Thermische Hauptverfahren [Sch95]

erste Stufe	zweite Stufe	Verfahren
Verbrennung ¹⁾	Verbrennung	Verbrennungs-Nachverbrennungs-Verfahren (klassische Müllverbrennung)
Thermolyse ²⁾	Verbrennung	Thermolyse-Nachverbrennungsverfahren (Schwel-Brenn-Verfahren nach Siemens KWU)
Vergasung ³⁾	Verbrennung	Vergasungs-Nachverbrennungs-Verfahren (weiterentwickelte klassische Müllverbrennung)
Thermolyse	Vergasung	Thermolyse-Nachvergasungs-Verfahren (Thermoselect, Noell-Konversionsverfahren)
Vergasung	Vergasung	Vergasungs-Nachvergasungs-Verfahren (Vergasung mit Gasspaltung nach Lurgi)

¹⁾ zusammenfassende Bezeichnung für Trocknung, Entgasung, Vergasung und Verbrennung

²⁾ zusammenfassende Bezeichnung für Trocknung, Entgasung und Pyrolyse

³⁾ zusammenfassende Bezeichnung für Trocknung, Entgasung und Vergasung

Die thermische Behandlung bietet mehrere Vorteile:

- Mengen- und Volumenreduzierung
- Zerstörung organischer Verbindungen und Inertisierung
- Energieerzeugung
- Produktverwertung (Asche, Metalle)

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz löste am 6. Oktober 1996 das alte Abfallrecht ab. Vorgeschrieben wird die Vermeidung der Abfälle vor einer Verwertung und Beseitigung. Das Gesetz soll die Kreislaufwirtschaft fördern, die natürlichen Ressourcen schonen und die umweltverträgliche Beseitigung von Abfällen sichern. Durch die Definition eines neuen Abfallbegriffes [KrW94], der nur noch Abfälle zur Verwertung oder Beseitigung kennt und bestimmte Wirtschaftsgüter nicht mehr ausnimmt, werden sich die Abfallstoffströme mindestens verdoppeln.

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz ist nicht unumstritten. Die Friedrich-Ebert-Stiftung kritisiert, daß das Gesetz ohne konkrete Verordnungen keine Wirkung haben kann [Fri96].

1.2 Projekte am Forschungszentrum Karlsruhe

Das Forschungszentrum Karlsruhe ist eine von der Bundesrepublik Deutschland und dem Land Baden-Württemberg getragene Forschungseinrichtung, deren Forschungsprogramm sich auf die Schwerpunkte Umwelt-, Energie-, Mikrosystemtechnik und auf die Grundlagenforschung konzentriert. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Institut für Technische Chemie des Zentrums werden überwiegend im Rahmen des Projektes „Schadstoff- und Abfallarme Verfahren“ durchgeführt [Erg94].

1.2.1 Halbtechnische Versuchsanlage TAMARA

Seit 10 Jahren wird an der bestehenden Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung und Abwasserreinigung (TAMARA) geforscht, um Erkenntnisse auf dem Gebiet der Verbrennung von Siedlungsabfällen, der Rauchgasreinigung und der Behandlung fester und flüssiger Rückstände zu gewinnen. Bei dieser Anlage handelt es sich um einen klassischen Müllverbrennungsprozeß mit Rostfeuerungsstechnik bei einem Durchsatz von 200 kg/h.

Zwei Beispiele für die durchgeführten Arbeiten:

- Untersuchungen zum Einfluß von haushaltstypischen Kunststoffabfällen auf den Verbrennungsprozeß unter besonderer Beachtung der Bildung von schwerflüchtigen Chlororganika
- Nachweis der vollständigen Zerstörung der FCKW 11 bei der Mitverbrennung von Polyurethan-Schaum aus Kühlgeräten

Ziel der Forschungsarbeiten ist eine umweltverträgliche Müllverbrennung, die die Schadstoffbelastung des Abgases, des Abwassers und der festen Reaktionsprodukte beherrscht.

1.2.2 Halbtechnische Versuchsanlage THERESA

Aufbauend auf den Erfahrungen, die mit der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen gemacht wurden, soll mit der Versuchsanlage zur **thermischen Entsorgung spezieller Abfälle** (THERESA) die Verbrennung von Reststoffen untersucht werden. Unter Reststoffen sind industrielle Produktionsrückstände, Aushub aus Altdeponien, Bauschuttfraktionen und Reststoffe aus der Altlastensanierung zu verstehen; alles Stoffe, die nicht zusammen mit dem Hausmüll verbrannt werden dürfen.

Das verfahrenstechnische Konzept setzt sich aus einem Drehrohrofen, einer Nachbrennkammer und einer konventionellen Rauchgasreinigung zusammen. Das Schema der Anlage zeigt Abbildung 1.1. Der Drehrohrofen ist für einen Feststoffdurchsatz von 250 kg/h und eine thermische Leistung von 1,5 MW ausgelegt. Die Nachbrennkammer ermöglicht eine mittlere Gasverweilzeit von 4 Sekunden bei 1200°C und erfüllt somit die Forderungen der 17. BImSchV [Ker94].

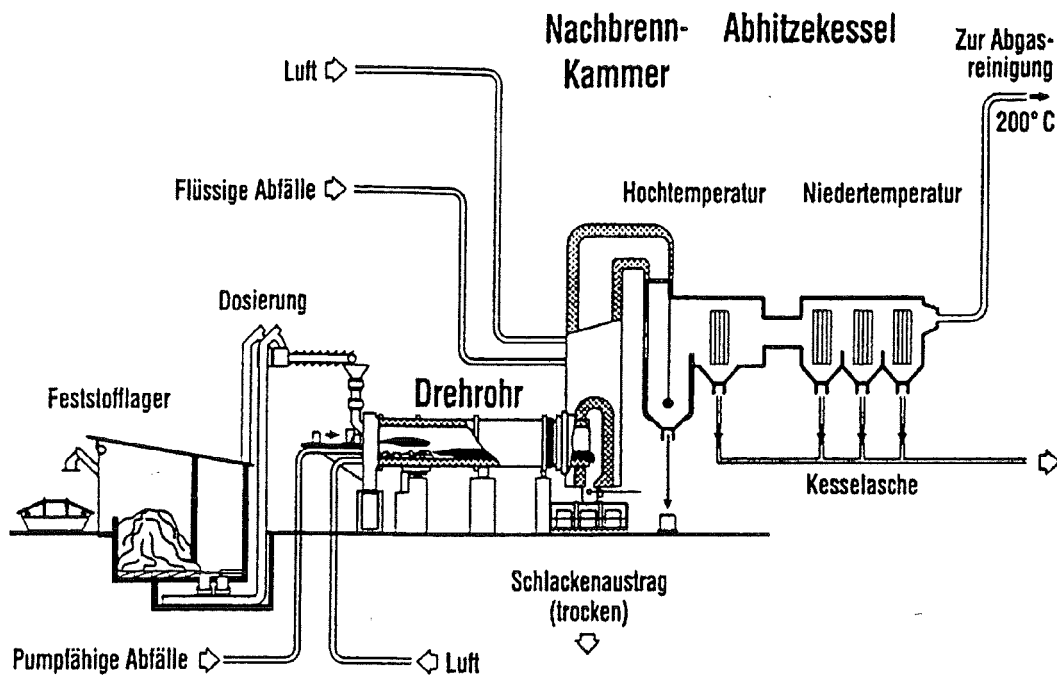


Abb. 1.1: Verfahrensschema der Versuchsanlage THERESA [Ker94]

1.2.3 Technikumsanlage GUSTAV

Vor dem Bau und der Inbetriebnahme der Versuchsanlage THERESA werden an der verfahrenstechnisch ähnlich aufgebauten Technikumsanlage GUSTAV Grundlagenuntersuchungen zur thermischen Abfallverwertung durchgeführt. Als Aufgabegut kommen zunächst Koks-Sand-Modellmischungen zum Einsatz, die unter Variation des Sauerstoffpartialdruckes verbrannt werden.

Als Modellbrennstoffe werden Müllkoks, ein halbkoksartiger Rückstand, der bei der Tieftemperatur-Pyrolyse von Hausmüll, hausmüllähnlichem Gewerbeabfall und Klärschlamm anfällt, sowie Elektronikschrottkoks, ein koksartiges Material, das bei der Mitteltemperatur-Pyrolyse von Elektronikschrott entsteht, verwendet.

1.2.4 Autotherme Wirbelschichtpyrolyse

Der Betrieb der Nachbrennkammer der Versuchsanlage THERESA erfordert einen Stützbrennstoff, um den Vorgaben der 17. BImSchV zu entsprechen. Bei kommerziellen Sondermüllverbrennungsanlagen wird Erdgas oder Erdöl als Stützbrennstoff verwendet. Zur Schonung der natürlichen Ressourcen an fossilen Brennstoffen und zur Deckung des Energiebedarfes der Nachbrennkammer entstand das Projekt der Wirbelschichtpyrolyse, im Rahmen dessen auch diese Diplomarbeit angefertigt wurde.

Ziel der Wirbelschichtpyrolyse ist es, aus heizwertreichen Abfällen hochkalorische Gase und Öle zu erzeugen, mit denen die Nachbrennkammer befeuert werden kann. Die bei der Pyrolyse entstehenden Rückstandskokse sollen durch Zugabe geringer Mengen von Luft selektiv verbrannt werden, um die meist endothermen Pyrolysereaktionen und die Wärmeverluste des Reaktors zu decken.

Im Rahmen dieses Projektes soll nachgewiesen werden, daß eine stationäre, autotherme Betriebsweise bei den zur Gaserzeugung notwendigen Temperaturen möglich ist.

Der autotherme Wirbelschichtreaktor besitzt für diese Aufgabe entscheidende Vorteile:

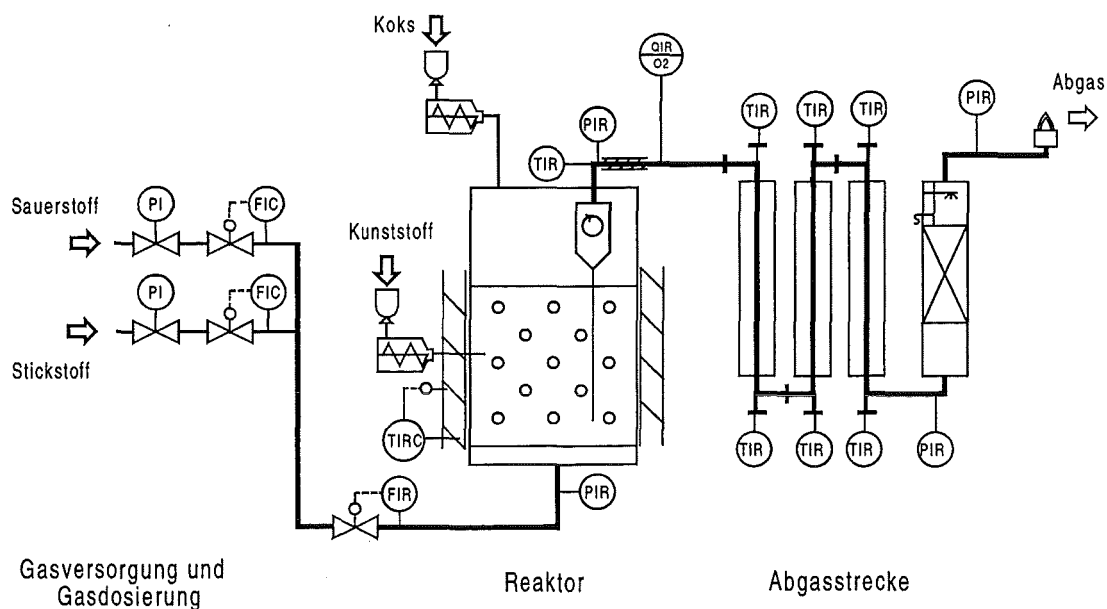
- flexible Bereitstellung von Brenngasen durch schnelles An- und Abfahren des Reaktors
- kompakte Bauform
- gute Wärmeübertragung bei niedrigfluidisiertem Betrieb
- gleichmäßige Temperaturverteilung
- Nutzung von heißen Rauchgasen als Wirbelgas
- Erzeugung eines reaktiven Kokes mit großer innerer Oberfläche

Für die Untersuchungen stehen zwei Apparaturen zur Verfügung:

1.2.4.1 Kontinuierliche Kokswirbelschicht

Die Abbildung 1.2 zeigt das Verfahrensflißbild der Anlage. Bei dem Kokswirbelschichtreaktor handelt es sich um eine Laborapparatur, die durch einen Extruder kontinuierlich mit thermoplastischen Kunststoffen, im allgemeinen Polyethylen, beschickt wird. Als Wirbelgas wird eine Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff, als Bettmaterial ein Steinkohlenkoks verwendet. Die heißen Pyrolysegase werden in Doppelrohrkühlern abgekühlt, wobei kondensierbare Bestandteile abgeschieden werden. Nach einer Wassergaswäsche werden die verbleibenden Pyrolysegase in einer Fackel verbrannt.

Abb. 1.2: Verfahrensflißbild der kontinuierlichen Kokswirbelschicht



Im Wirbelschichtreaktor laufen kontinuierlich und nebeneinander Pyrolyse- und Verbrennungsreaktionen ab. Die Aufgabe und Pyrolyse der Einsatzstoffe findet im oberen Bereich des Wirbelbettes statt. Die Pyrolysegase werden über einen innenliegenden

Zyklon über Kopf abgezogen. Eventuell anfallende Pyrolyserückstände sollen bei niedrigfluidisiertem Betrieb dem Wirbelbett untergemischt und möglichst selektiv im unteren Teil des Reaktors mit dem zudosierten Sauerstoff verbrannt werden.

Diese Anlage soll den Nachweis für einen stationären, autothermen und kontinuierlichen Betrieb erbringen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden keine Versuche an der Kokswirbelschicht durchgeführt.

1.2.4.2 Diskontinuierliche Sandwirbelschicht

Der Sandwirbelschichtreaktor besitzt die gleichen Abmessungen wie der Kokswirbelschichtreaktor, wird jedoch diskontinuierlich beschickt. Gasanalysegeräte ermöglichen bei dieser Apparatur die Bestimmung des Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Sauerstoffgehaltes im Abgas. Diese Anlage dient reaktionskinetischen Messungen der Pyrolyse und des Abbrandes von heizwertreichen Abfällen und Biomassen. Im dritten Kapitel erfolgt eine genauere Beschreibung dieser Anlage.

1.3 Ausgangspunkt und Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist der Nachweis, daß die in der Wirbelschicht entstehenden Rückstandskokse aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien wie Holz, Stroh und DSD-Agglomerat reaktiver sind als der in der kontinuierlichen Wirbelschichtanlage als Bettmaterial verwendete Steinkohlenkoks. Der Reaktivitätsunterschied soll den selektiven Abbrand der Rückstandskokse gewährleisten. Zusätzlich wird als Vergleichsstoff ein Braunkohlenkoks herangezogen.

In einem ersten Schritt erfolgt die Herstellung der Kokse aus den Ausgangsmaterialien in der Sandwirbelschicht. Die reaktionskinetischen Untersuchungen zur Charakterisierung des Abbrandverhaltens werden an einer Thermowaage durchgeführt. Anschließend soll geprüft werden, ob die Bestimmung reaktionskinetischer Daten auch durch Messungen an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht möglich ist.

Die Reaktivität der Pyrolysekokse hängt stark von den Pyrolyserandbedingungen wie der Temperatur, der Aufheizrate, der Verweilzeit und der Partikelgröße ab. Die Aufheizrate wird durch den Typ und die geometrischen Abmessungen des Reaktors beeinflusst. Die Reaktivitätsbestimmung in einem baugleichen Reaktor soll die Übertragbarkeit der reaktionskinetischen Daten gewährleisten.

2 Theoretische Grundlagen

Die Reaktivität sowie die im Zusammenhang mit reaktionskinetischen Untersuchungen verwendeten Begriffe, sind in der Literatur nicht eindeutig bestimmt. Deshalb erfolgt zunächst eine Festlegung der wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Begriffe in Anlehnung an die Definitionen von Wiesmann [Wie65].

2.1 Grundlegende Begriffe und Vorgänge

Die *Reaktivität* soll die Fähigkeit eines festen und eines gasförmigen Reaktionspartners beschreiben, miteinander zu reagieren und feste, flüssige oder gasförmige Reaktionsprodukte zu bilden. Die Reaktivität stellt nach Wiesmann keine physicochemische Größe dar [Wie65].

Unter *Pyrolyse* versteht man die thermische Zersetzung eines festen Einsatzmaterials in inerter Gasatmosphäre. Die Pyrolyse und der Abbrand der Flüchtigen sind im Vergleich zur heterogenen Verbrennung des Restkokes sehr schnell. Die Flüchtigen werden unterteilt in kondensierbare Bestandteile (Teere) und Gase (Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Wasserstoff u.a.). Die Pyrolyse verläuft ganz allgemein nach der Gleichung:



Als *fester Reaktionspartner* wird in dieser Arbeit der Wirbelschichtpyrolyse- oder Kohlekoks verstanden. Diese Koke sind mineralhaltige Mehrkomponentensysteme, die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome enthalten. Sie sind charakterisiert durch eine kohlenstoffreiche Struktur, in der polynuklear-aromatische Gruppen überwiegen, da hydroaromatische und aliphatische Gruppen durch die Pyrolyse bevorzugt abgespalten werden. Die hydroaromatischen Gruppen finden sich im Teer wieder, während die aliphatischen Kohlenwasserstoffe in kleinere Moleküle gespalten werden und sich als Methan, Ethan und verwandte Verbindungen im Gas wiederfinden. Die Mineralien wie Kalziumcarbonat, Eisencarbonat oder Eisensulfid werden nicht als Reaktionspartner berücksichtigt, obwohl sie bei der Verbrennung zu Oxiden, die die Asche bilden, umgesetzt werden [Lau78]. Stickstoff- und Schwefelatome liegen nur in geringen Mengen in den Koksen vor. Deshalb wird für eine massenbezogene Auswertung der reaktionskinetischen Daten nur der Abbau des Kohlenstoffes betrachtet.

Als *gasförmiger Reaktionspartner* wird in dieser Arbeit Sauerstoff verstanden, der zumeist in einer Mischung mit Stickstoff verwendet wird.

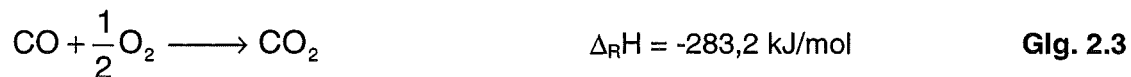
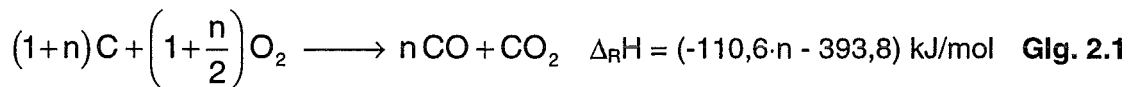
Nach den Begriffen werden nun die grundlegenden Vorgänge und Einflüsse bei der Kohlenstoffverbrennung erläutert.

Der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff muß durch eine Grenzschicht um das Kohlenstoffteilchen diffundieren, bevor es zu einer Reaktion kommen kann. Je nach Temperaturbereich dringt der Sauerstoff bis zu einer bestimmten Tiefe in die Poren des Teilchens ein und reagiert exotherm mit dem Kohlenstoff.

Die Reaktionsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid diffundieren in die Umgebung des Kohlenstoffteilchens. Das Verbrennungsverhalten eines einzelnen Kohlenstoffpartikels wird nach Prins [Pri87] durch mehrere chemisch/physikalische Vorgänge beeinflusst:

- Transport des Sauerstoffes von der Umgebung zu dem brennenden Partikel
- Transport des Sauerstoffes im Partikel durch Porendiffusion
- Stöchiometrie und chemisch kontrollierte Reaktionsrate der heterogenen Verbrennungsreaktion
- Veränderung des Kohlenstoffpartikelbaus wie Porenstruktur und Oberfläche durch die fortschreitende Verbrennung
- Wärmeübertragung zwischen dem brennenden Partikel und der Umgebung

Die Gleichungen 2.1-2.3 veranschaulichen die unterschiedlichen bei der Verbrennung von Koks in Abhängigkeit von der Temperatur und der Korngröße ablaufenden Reaktionen. Neben der Oxidation von Kohlenstoff mit Sauerstoff kann auch die Vergasung mit Kohlendioxid und die Oxidation von Kohlenmonoxid ablaufen. Die Reaktionen 2.2 und 2.3 werden erst bei Temperaturen über 1000 K wichtig [Pri87]. Das Verhältnis der nach Gleichung 2.1 entstehenden Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verschiebt sich für steigende Temperaturen zunehmend zum Kohlenmonoxid [Pri87, Ran90]. Für Temperaturen oberhalb von 1200 K und Partikel größer als 2 mm trägt die Boudouard-Reaktion (Glg. 2.2) zunehmend zum Kohlenstoffumsatz bei [Ran90].



2.2 Modellvorstellungen zur Kohlenstoffverbrennung

Zum besseren Verständnis der beim Abbrand eines Koks ablaufenden Vorgänge und Reaktionen werden im Folgenden verschiedene in der Literatur beschriebene Modelle vorgestellt. Ziel ist eine Literaturübersicht der wichtigsten Modellvorstellungen und die Darstellung der grundlegenden formelmäßigen Ansätze. Eine Anwendung auf die in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen wird nicht durchgeführt.

Eine Einteilung ist hinsichtlich der getroffenen Modellannahmen möglich. Es lassen sich Modelle für das Partikelabbrandverhalten, Modelle für die Reaktionen in der Grenzschicht und mechanistische Modelle für die ablaufenden Oberflächenreaktionen unterscheiden.

2.2.1 Modelle für das Partikelabbrandverhalten

Es handelt sich um makroskopische Modelle, die keine Annahmen über die Porenstruktur im Innern des Kohlenstoffteilchens treffen.

Alle Modelle beinhalten die Annahmen:

- kugelsymmetrische Teilchen
- quasistationärer Zustand
- isotherme und isobare Bedingungen im Teilchen
- konstante binäre Diffusionskoeffizienten

2.2.1.1 Kernmodell - „unreacted shrinking core model“

Das Kernmodell berücksichtigt nur die Diffusion durch einen das Teilchen umgebenden Gasfilm, sowie die Reaktion auf der äußeren Partikeloberfläche. Während der Umsetzung bleibt die Dichte des Feststoffes konstant, während der Partikeldurchmesser kontinuierlich abnimmt. Die Reaktionsfront, bei der sich der Kohlenstoff vollständig umsetzt, wandert in das Partikel. Außen verbleibt eine Ascheschicht [Lau78]. Die Abbildung 2.1 veranschaulicht dieses Modell. Eine Anwendung des Kernmodells auf die Wirbelschichtverbrennung ist nur dann sinnvoll, wenn der Abbrand durch die externe Stoffübertragung limitiert ist und der Sauerstoff vollständig abreagiert, bevor er in die Poren des Partikels eindringen kann. Zudem wird bei der Wirbelschichtverbrennung die Diffusion durch die Ascheschicht nicht berücksichtigt.

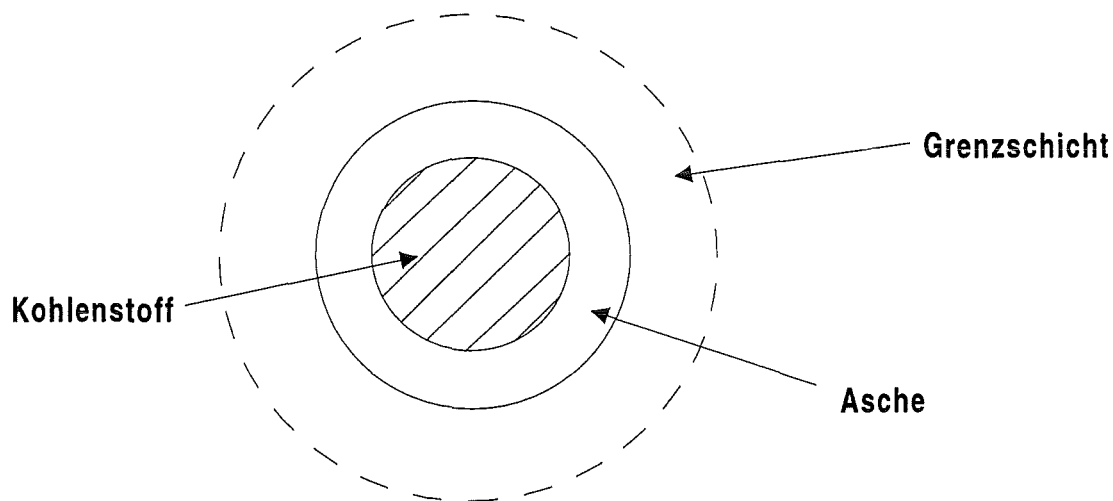


Abb. 2.1: Kernmodell [Lau78]

Zur Berechnung der Verbrennungsrate benötigt man Größen für die Wärme- und Stoffübertragungskoeffizienten. Folgende Gleichungen liegen dem Modell zugrunde:

Der Sauerstoffstrom durch den Gasfilm beträgt:

$$\dot{n}_{O_2} = \delta \cdot (c_{O_2,\infty} - c_{O_2,s}) \quad \text{Glg. 2.4}$$

Der durch die Verbrennungsreaktion verbrauchte Sauerstoffstrom muß die gleiche Größe haben:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{1}{\Lambda} \cdot R_s \quad \text{Glg. 2.5}$$

Der gravimetrische Stöchiometriefaktor Λ der Reaktion ist:

$$\Lambda = \frac{1+n}{1+\frac{n}{2}} \cdot \frac{\tilde{M}_C}{\tilde{M}_{O_2}} \quad \text{Glg. 2.6}$$

Für eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Sauerstoff gilt:

$$R_s = k_s \cdot c_{O_2,s} \quad \text{Glg. 2.7}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hängt von der Temperatur des Kohlenstoffteilchens ab:

$$k_s = A_s \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_0 \cdot T}\right) \quad \text{Glg. 2.8}$$

Die Partikeltemperatur wird aus der Wärmebilanz berechnet:

$$\alpha \cdot (T - T_b) = \Lambda \cdot \dot{n}_{O_2} \cdot \frac{(n \cdot \Delta H_{CO} + \Delta H_{CO_2})}{(1+n)} \quad \text{Glg. 2.9}$$

Aus den Gleichungen 2.4 bis 2.7 läßt sich durch Eliminierung der Sauerstoffkonzentration an der Teilchenoberfläche die Reaktionsrate berechnen zu:

$$R = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \Lambda \cdot \dot{n}_{O_2} = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \left(\frac{1}{\Lambda \cdot \delta} + \frac{1}{k_s}\right)^{-1} \cdot c_{O_2,\infty} \quad \text{Glg. 2.10}$$

Die Lösung der Gleichung 2.10 wird iterativ mit den Gleichungen 2.8 und 2.9 bestimmt [Pri87].

2.2.1.2 „progressive conversion model“

Das Kernmodell vernachlässigt den Einfluß der Porenstruktur. Die Porendiffusion, die Entwicklung der inneren Oberfläche und die chemische Reaktion auf dem Kohlenstoffteilchen werden vermischt und durch die gesuchte Reaktionsrate R_s (Gleichung 2.7) berücksichtigt. Fast alle festen Brennstoffe sind porös und der Sauerstoff kann ins Innere eindringen, wenn er die Teilchenoberfläche erreicht.

Das „progressive conversion model“ versucht den Einfluß des internen Stofftransportes zu berücksichtigen. Der Sauerstoff dringt in das Innere des Kohlenstoffteilchens ein und die Reaktion kann im gesamten Partikelvolumen stattfinden [Pri87, Bre90].

Die Abbildung 2.2 veranschaulicht dieses Modell.

Es werden zwei Basistypen unterschieden:

- Typ 1 ohne Ascheschicht für Wirbelschicht- und Flugstromverbrennung
- Typ 2 mit Ascheschicht für Festbettverbrennung

Gleichung 2.11 beschreibt die Sauerstoffkonzentration im Innern des Teilchens:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \delta_{\text{eff}} \cdot \frac{dc_{\text{O}_2,f}}{dr} \right) - k_v \cdot c_{\text{O}_2,f} = 0 \quad \text{Glg. 2.11}$$

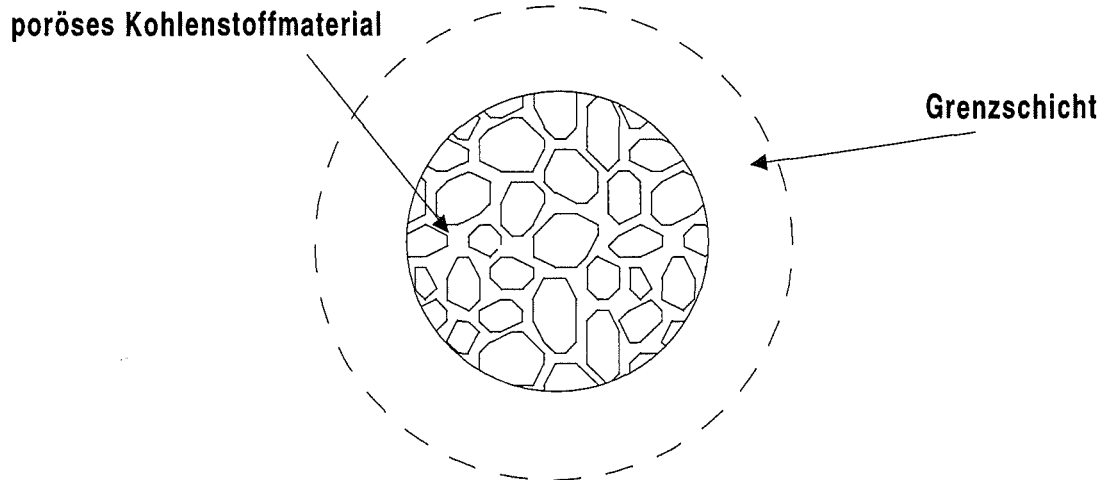


Abb. 2.2: progressive conversion model Typ 1 [Lau78]

Die volumetrische Reaktionsrate für Sauerstoff beträgt:

$$R_v = k_v \cdot c_{\text{O}_2,f} = \left(\frac{\rho}{\Lambda} \right) \cdot R_m \quad \text{Glg. 2.12}$$

Substituiert man $z = r/r_c$, $y = c_{\text{O}_2,f}/c_{\text{O}_2,\infty}$, $k_v = \text{konstant}$, $\delta_{\text{eff}} = \text{konstant}$ so ergibt sich die dimensionslose Form:

$$\frac{1}{z^2} \cdot \frac{d}{dz} \left(z^2 \cdot \frac{dy}{dz} \right) - \frac{r_c^2 \cdot k_v}{\delta_{\text{eff}}} \cdot y = 0 \quad \text{Glg. 2.13}$$

mit den Randbedingungen:

$$\text{bei } r = 0 \text{ gilt } \frac{dc_{\text{O}_2,f}}{dr} = 0 \quad \text{bei } r = r_c \text{ gilt } \delta_{\text{eff}} \cdot \frac{dc_{\text{O}_2,f}}{dr} = \delta \cdot (c_{\text{O}_2,\infty} - c_{\text{O}_2,s})$$

$$\text{bei } z = 0 \text{ gilt } \frac{dy}{dz} = 0 \quad \text{bei } z = 1 \text{ gilt } \frac{dy}{dz} = \frac{r_c \cdot \delta}{\delta_{\text{eff}}} \cdot (1 - y)$$

Der Porennutzungsgrad η ergibt sich aus:

$$\eta = \frac{\int (k_v \cdot c_{\text{O}_2,f}) \cdot dV}{k_v \cdot c_{\text{O}_2,s} \cdot V} = \frac{R_v}{k_v \cdot c_{\text{O}_2,s}} \quad \text{Glg. 2.14}$$

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad \text{Glg. 2.15}$$

Mit dem Thielemodul:

$$\varphi = \sqrt{\frac{r_c^2 \cdot k_v}{\delta_{\text{eff}}}} \quad \text{Glg. 2.16}$$

Der Sauerstoffverbrauch durch den Abbrand des Teilchens wird ausgedrückt durch:

$$R_v \cdot dV = \eta \cdot k_v \cdot c_{\text{O}_2, \text{s}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3 \quad \text{Glg. 2.17}$$

Dieser muß dem Sauerstoffstrom durch die Grenzschicht entsprechen:

$$\dot{N}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{O}_2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 = \delta \cdot (c_{\text{O}_2, \infty} - c_{\text{O}_2, \text{s}}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \quad \text{Glg. 2.18}$$

Die Verbrennungsrate ergibt sich aus:

$$R = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \Lambda \cdot \dot{n}_{\text{O}_2} \quad \text{Glg. 2.19}$$

Mit einer Iteration kann nun die Verbrennungsrate zu einer bestimmten Partikeltemperatur berechnet werden. Das Modell ermöglicht die Berechnung von Ausbrandzeiten bei Kenntnis der Beziehungen zwischen Verbrennungsrate und Teilchenradius, sowie zwischen mittlerer Teilchendichte und Teilchenradius. Für die Grenzfälle des Abbrandes bei konstantem Radius (chemisch kontrollierter Bereich) oder bei konstanter Dichte (diffusionskontrollierter Bereich) ist eine Vorhersage der Ausbrandzeiten möglich. Ein Schwachpunkt dieses Modells ist die Annahme einer gleichbleibenden Porenstruktur während des Abbrandes [Pri87].

Dieses Modell wurde von verschiedenen Autoren durch eine genauere Definition der Porenstruktur weiterentwickelt. Ein Beispiel hierfür ist das „grain model“ von Szekely, bei dem das reagierende Partikel durch den Zusammenschluß kugelförmiger Körner beschrieben wird [Sze76].

Das mikroskopische Porenmodell von Kantorovich [Kan94] basiert auf der Annahme einer Porenstruktur, die ein dreidimensionales Netzwerk aus Modellbausteinen darstellt. In diesem regellosen Haufwerk werden zwei Typen von Modellbausteinen unterschieden:

- Rohre einer bestimmten Längen- und Radienverteilung, die die Makroporen modellieren (>50 nm Durchmesser)
- massive Zylinderstäbchen, die ein Haufwerk bilden, dessen Hohlräume die Mikroporen darstellen (<2 nm Durchmesser)

Die Veränderung der Porenstruktur während der chemischen Reaktion wird durch mathematische Gleichungen beschrieben. Mittlerer Radius und mittlere Länge der Mikrokristalle werden durch Integration über Verteilungsfunktionen bestimmt, die Dichte und die Porosität experimentell durch Quecksilber-Porosimetrie.

2.2.1.3 ASPC Modell - „advanced single particle combustion model“

Das von Prins aus einem Modell von Blik entwickelte „advanced single particle combustion model“ (ASPC) ermöglicht die Berechnung von Konzentrationen und Molenströmen der verschiedenen Komponenten der Verbrennungsreaktion als eine Funktion der radialen Position im Partikel. Hierzu wird ein effektiver Diffusionskoeffizient und eine Reaktionsrate eingeführt, die vom lokalen Kohlenstoffumsatz abhängen. Auch Druckgradienten durch die Änderung des Gasvolumens während der Verbrennung werden berücksichtigt.

Aufgrund des Umfangs und der Komplexität der diesem Modell zugrunde liegenden Formeln wird auf eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet und auf die Arbeit von Prins verwiesen [Pri87].

2.2.2 Modelle der Vorgänge in der Grenzschicht

Die Modellvorstellungen für die Vorgänge in der Grenzschicht bei der Verbrennung eines Kohlenstoffpartikels unterscheiden sich vor allem in der Annahme des Ortes, an dem die Oxidation des Kohlenmonoxids stattfindet. Bei großen Teilchen und hohen Temperaturen ist der Ort der Oxidation nahe der Oberfläche, bei kleinen Partikeln und tiefen Temperaturen findet keine Reaktion in der Grenzschicht statt.

2.2.2.1 Ein-Film-Modell - „single film model“

Das Ein-Film-Modell geht von der Annahme aus, daß Kohlenmonoxid und Kohlendioxid als Primärprodukte an der Oberfläche des Kohlenstoffpartikels entstehen. Die Reaktion wird durch Gleichung 2.1 vollständig beschrieben. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche des Partikels nimmt die Konzentration an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid durch Verdünnung ab. Es findet demnach keine Reaktion in der Grenzschicht statt. Die Oxidation des Kohlenmonoxids nach Gleichung 2.3 kann jedoch außerhalb der Grenzschicht ablaufen. Anwendung findet dieses Modell für Teilchen kleiner 50 μm [Buk81].

2.2.2.2 Zwei-Film-Modell - „double film model“

Das Zwei-Film-Modell berücksichtigt zusätzlich zur Verbrennungsreaktion auch die Boudouard-Reaktion (Gleichung 2.2) sowie die Kohlenmonoxidoxidation (Gleichung 2.3). Der Sauerstoff wird durch die Kohlenmonoxidoxidation in der Reaktionsfront vollständig verbraucht, bevor er die Kohlenstoffoberfläche erreichen kann. Das sich bildende Kohlendioxid diffundiert in zwei Richtungen; aus der Grenzschicht heraus und zum Partikel hin. An der Oberfläche, an der sehr hohe Temperaturen herrschen, läuft nur die Boudouard-Reaktion nach Gleichung 2.2 ab. Dieses Modell gilt für Partikeldurchmesser größer 5 μm [Fie67]. Die Abbildung 2.3 zeigt die Vorgänge.

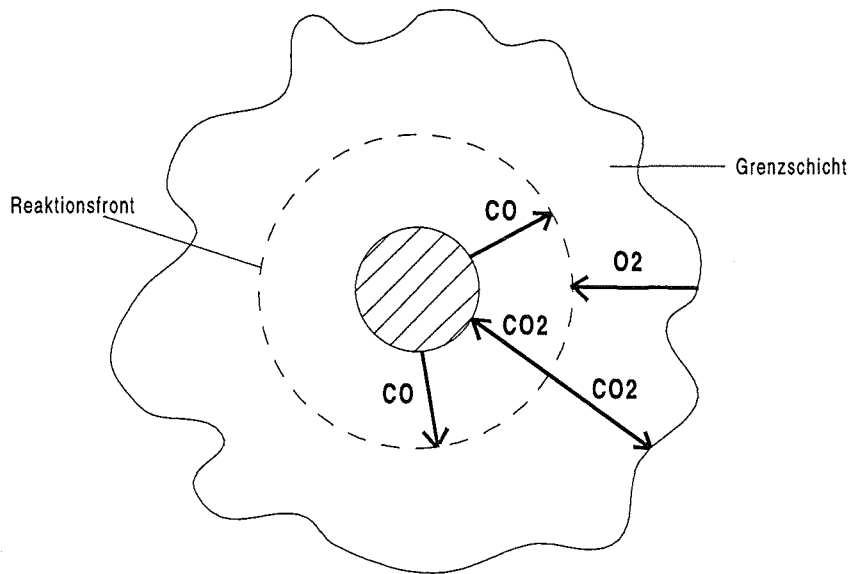


Abb. 2.3: Zwei-Film-Modell [Fie67]

2.2.2.3 Kontinuierliches Filmmodell - „continuous film model“

Das kontinuierliche Filmmodell gilt nach Laurendeau für Partikelgrößen zwischen 100 und 1000 μm . An der Oberfläche des Kohlenstoffes ist Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff vorhanden, so daß die Reaktionen nach Gleichung 2.1 und 2.2 ablaufen können. In der Grenzschicht werden diffusive Austauschprozesse, sowie die Reaktion nach Gleichung 2.3 berücksichtigt. Die verschiedenen Konzentrationsverläufe in der Grenzschicht für die drei Modelle veranschaulicht Abbildung 2.4.

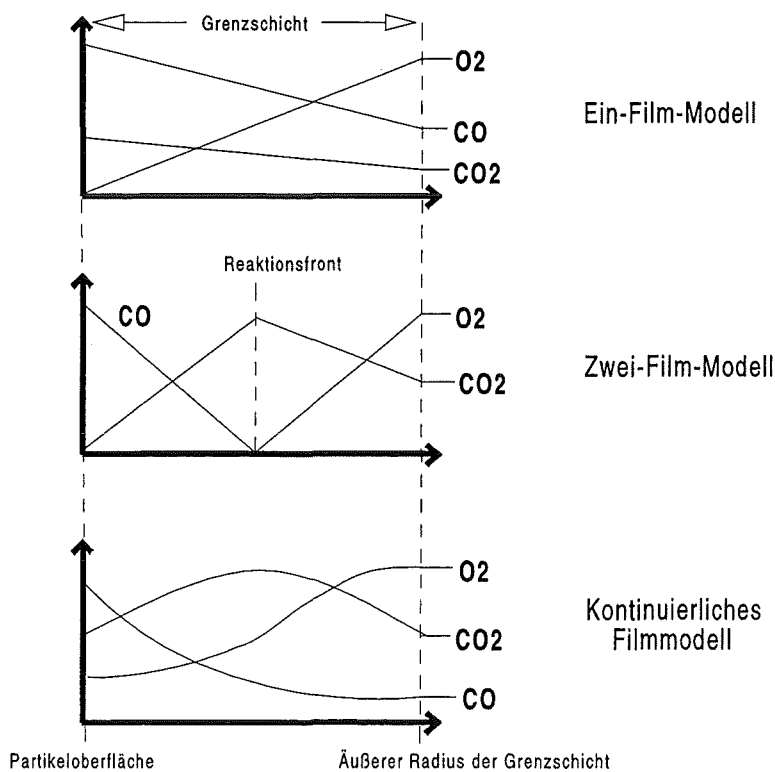


Abb. 2.4: Gaskonzentrationen in der Grenzschicht [Lau78]

2.2.3 Mechanistische Modellvorstellungen zu den Oberflächenreaktionen

In den bisher vorgestellten Modellen werden nur die globalen Reaktionen zwischen Kohlenstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betrachtet. Die Zwischenschritte bei der Oxidation von Kohlenstoff werden vernachlässigt. Im Folgenden werden die Modell-Mechanismen der heterogenen Oberflächenreaktionen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff beschrieben, wobei der Bestimmung der reaktiven Oberfläche eine zentrale Bedeutung zukommt.

Die Reaktionsmechanismen für die Verbrennung von Kohlenstoff basieren auf der Theorie der aktiven Zentren. Dies sind energetisch begünstigte Stellen auf der Feststoffoberfläche, an denen die Reaktion bevorzugt ablaufen kann [Lau78].

Aktive Zentren befinden sich an Irregularitäten auf der Oberfläche. Dies können Defekte sein, wie Gitterbaufehler oder Heteroatome, aber auch Kanten der Kohlenstoffschichten sowie Verunreinigungen und Fremdatome. Die Kanten der Kohlenstoffschichten sind reaktiver durch freie Valenzelektronen, die mit Sauerstoffmolekülen oder -atomen in Wechselwirkung treten. Defekte erhöhen die Reaktivität durch geometrische und Ladungsungleichgewichte. Chemisorption erfolgt bevorzugt an nicht aromatischen Stellen, weshalb ein erhöhter Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt eine steigende Reaktivität ergibt. Zudem wird der Wasserstoff bevorzugt oxidiert und hinterläßt äußerst reaktive Stellen [Lau78].

Bei niedrigen Temperaturen lagert sich der Sauerstoff auf der inneren Kohlenstoffoberfläche an den aktiven Zentren an, dissoziiert und bildet aktivierte Komplexe mit dem Kohlenstoff. Anschließend desorbieren die Reaktionsprodukte. Die Geschwindigkeit wird durch den langsamsten dieser Schritte bestimmt [Ess81].

Dem Konzept der aktiven Zentren liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Adsorption durch Kollision eines Sauerstoffmoleküls oder -atoms mit einem freien aktiven Zentrum
- Adsorption eines Sauerstoffmoleküls pro Zentrum unter Ausbildung einer heteropolaren kovalenten Bindung
- Ablauf des Oberflächenmechanismus in der Reihenfolge Chemisorption → Migration → Desorption
- Oberflächenbedeckung bleibt geringer als eine vollständige monomolekulare Schicht

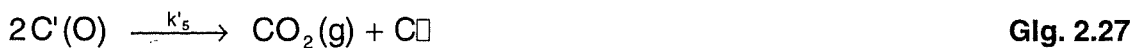
Spokes und Benson schlugen 1967 den Ein-Zentrum-Mechanismus vor [Spo67]:



Reaktionskinetische Messungen reichen zur Bestimmung der Konzentration der aktiven Zentren nicht aus [Hüt90]. Hüttinger verwendete zur Bestimmung dieser Konzentration die temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Er führte TPD-Messungen durch, bei denen ein schlagartiges Abkühlen der Probe die Reaktion zum Erliegen

brachte und die gebildeten C(O)-Oberflächenkomplexe erhalten blieben. Anschließend wurden die Proben in Argon mit einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min auf 1100°C aufgeheizt und die Volumenanteile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit einem IR-Spektrometer gemessen.

Das Zwei-Zentren-Modell geht von folgenden Elementarreaktionen aus [Lau78]:



In der Literatur finden sich eine Vielzahl weiterer Mechanismen, auf die hier nicht näher eingegangen wird [Ahm85, Hen94, Lea90, Slö94].

2.3 Reaktionskinetik

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. Es wird unterschieden zwischen formalkinetischen Modellen, die die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Umsatzgrades als Funktion verschiedener Parameter zum Ziel haben, und echten kinetischen Modellen, die auf einem Reaktionsmechanismus basieren.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von Prozeßparametern wie Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Sauerstoffpartialdruck ab [Ran90]. Die Kenntnis der exakten Temperatur der Probe ist bei reaktionskinetischen Messungen sehr wichtig, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante exponentiell mit der Temperatur zunimmt (Gleichung 2.31). Zur Messung reaktionskinetischer Daten sind gravimetrische Methoden am gebräuchlichsten.

2.3.1 Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Die Kinetik der Koksverbrennung läuft in Abhängigkeit von der Temperatur nach verschiedenen Mechanismen ab. Entsprechend diesen Mechanismen erfolgt eine Einteilung in drei verschiedene Temperaturbereiche [Hed58, Wal84].

Im ersten Bereich, bei tiefen Temperaturen, ist die Kinetik durch die chemische Reaktion limitiert. Das bedeutet, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in den Poren des Partikels viel größer als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist.

Folglich reagiert das Teilchen gleichmäßig über das gesamte Volumen. Konzentrationsgradienten sind sowohl im Teilchen als auch in der Grenzschicht vernachlässigbar.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Reaktion steigt mit der Temperatur exponentiell an, während die Diffusionsgeschwindigkeit nur mit $T^{1,5}$ bis $T^{1,75}$ zunimmt. Wenn die Reaktionsrate die gleiche Größenordnung erreicht hat wie die maximale

Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffes, so bildet sich im Teilchen ein Konzentrationsgradient aus. Das Volumen des Teilchens kann nicht mehr vollständig für die Reaktion genutzt werden. Die Kinetik des zweiten Bereiches wird durch die Porendiffusion bestimmt.

Erreicht die Temperatur noch höhere Werte, so beginnt die Diffusionsrate durch die Grenzschicht um das Teilchen die Kinetik zu limitieren. Die Sauerstoffkonzentration auf der äußeren Oberfläche sinkt bis auf einen Wert nahe Null ab und es bildet sich ein Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht aus. Die externe Stoffübertragung, das heißt die Diffusion des Sauerstoffes durch die Grenzschicht zur Teilchenoberfläche, wird in diesem dritten Bereich geschwindigkeitsbestimmend.

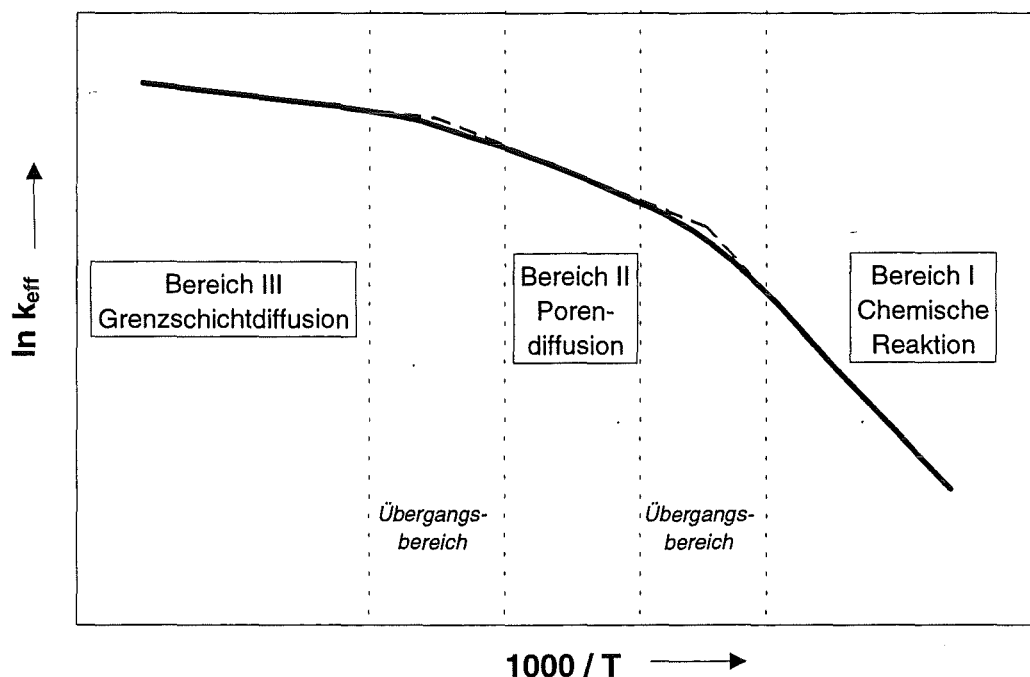


Abb. 2.5: Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [Hed58]

Bei der kinetischen Auswertung von Verbrennungsversuchen wird diesen Mechanismen Rechnung getragen, indem eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit eingeführt wird. Diese entspricht nur im chemisch kontrollierten Bereich der durch die Brennstoffreaktivität bedingten maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Um bei der Bestimmung reaktionskinetischer Daten Diffusionseinflüsse auszuschließen, müssen die Messungen bei niedrigen Temperaturen im chemisch kontrollierten Bereich erfolgen. Eine geringe Koksreaktivität und kleine Partikelgrößen bewirken, daß der Übergang vom chemisch zum diffusiv kontrollierten Vorgang bei hohen Temperaturen liegt.

Weitere Einflußgrößen sind der Sauerstoffpartialdruck sowie Wärme- und Stoffübertragungsvorgänge [Ran90].

Die unterschiedlichen Temperaturbereiche lassen sich anhand eines charakteristischen Diagramms veranschaulichen. Der natürliche Logarithmus der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist über der reziproken Reaktionstemperatur aufgetragen. In Abbildung 2.5 ist dieses Diagramm aufgeführt. Die formelmäßigen Zusam-

menhänge, die dem Arrhenius-Diagramm zugrunde liegen sind in Kapitel 2.3.4 dargestellt.

2.3.2 Koksreaktivität

Die Reaktivität eines durch Pyrolyse entstandenen Kokes hängt sowohl von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials, als auch von Prozeßführungsgrößen ab.

Die wichtigsten Eigenschaften des Ausgangsmaterials mit Einfluß auf die Reaktivität sind [Lau78]:

- Porenstruktur
- Anzahl der aktiven Zentren pro Flächeneinheit
- gesamte Oberfläche
- chemische Struktur
- anorganische Bestandteile
- Flüchtigengehalt
- Feuchte

Mit steigender Porosität, steigendem Mineralien-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt des Kokes und einer zunehmenden Konzentration an Eckenatomen und Defekten nimmt die Reaktivität des Kokes zu [Chy92].

Die Pyrolyse-Prozeßparameter mit Einfluß auf die Kohlenstoffreaktivität sind [Hee85]:

- Pyrolyseendtemperatur
- Aufheizgeschwindigkeit
- Verweilzeit bei Pyrolyseendtemperatur
- Druck
- Gasatmosphäre
- Korngröße

Verweilzeit und Aufheizgeschwindigkeit müssen im Zusammenhang betrachtet werden, da es nicht möglich ist, eine kleine Aufheizgeschwindigkeit mit einer kurzen Verweilzeit zu realisieren. Zudem muß noch zwischen der Verweilzeit des Ausgangsmaterials und der Verweilzeit der gasförmigen Produkte unterschieden werden. Bei großer Verweilzeit des Feststoffes und hoher Pyrolyseendtemperatur können die Primärreaktionen im Ausgangsmaterial vollständig ablaufen. Eine hohe Verweilzeit der gasförmigen Produkte bei hohen Temperaturen führt zu sekundären Crackreaktionen und somit zu einem geringeren Anteil an kondensierbaren Bestandteilen im Gas.

Sind die Verweilzeiten gering, so werden sekundäre Crackreaktionen im Gas unterbunden. Dies kann zu Rekombination von Aromaten und Kondensation im Porensystem des Feststoffes und somit zu einer vermehrten Koksausbeute führen.

2.3.3 Oberflächenbezogene Reaktionskinetik

Grundsätzlich ist eine Unterscheidung der Auswertemethodik nach oberflächenbezogenen und massenbezogenen Ansätzen möglich. Vor der Erläuterung der in dieser Arbeit verwendeten massenbezogenen Auswertung der reaktionskinetischen Daten, soll in diesem Abschnitt die oberflächenbezogene Auswertung vorgestellt und diskutiert werden.

Die Bestimmung der Oberfläche stellt bei feinporigen Feststoffen hohe Anforderungen an die Meßtechnik, da die Porenstruktur nicht durch eine einheitliche Porengröße gekennzeichnet ist. Bei Koksen werden drei Porengrößen unterschieden:

- Mikroporen (<2 nm Durchmesser)
- Mesoporen (2-50 nm Durchmesser)
- Makroporen (>50 nm Durchmesser)

Die am häufigsten verwendete Methode zur Messung von Koksoberflächen ist die physikalische Adsorption unterkritischer Gase/Dämpfe durch Van-der-Waals Kräfte. Verschiedene Modelle von Langmuir oder Brunauer, Emmett und Teller sollen die Berechnung der Oberfläche aus den Adsorptionsversuchen ermöglichen. Es werden verschiedene Gase zur Adsorption benutzt. Häufig wird Kohlendioxid bei einer Temperatur von 298 K verwendet, das durch polare Wechselwirkungen durch die Poren wandert. Stickstoff wird bei einer Temperatur von 78 K eingesetzt, kann jedoch nur in Poren >0,5 nm eindringen [Lau78].

Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird die Katalysatoroberfläche als Bezugswert verwendet, da sich ihre Größe während der Reaktion nicht verändert. Handelt es sich jedoch um eine Reaktion zwischen einem Koks und einem Gas, so verändert sich die Koksoberfläche mit zunehmendem Feststoffabbrand. Die innere Oberfläche von Koksen steigt bei beginnendem Abbrand an, durchläuft ein Maximum und fällt zu höheren Umsätzen hin wieder ab [D'Am93, Wen65]. Diesem Verlauf liegen drei Effekte zugrunde [Lau78]:

- Anstieg der inneren Oberfläche durch Porenwachstum
- Anstieg der inneren Oberfläche durch das Aufbrennen bisher nicht zugänglicher Poren
- Abnahme der inneren Oberfläche durch Abbrand der Wände zwischen den Poren, die sogenannte Porenkombination

Wird die innere Oberfläche als Bezugswert für eine reaktionskinetische Auswertung herangezogen, so müßte zu jedem Abbrandgrad eine Messung der inneren Oberfläche erfolgen.

Wiesmann [Wie65] verglich veröffentlichte Meßergebnisse von Koksoberflächen und stellte fest, daß die Meßwerte stark variieren. Er sah als Begründung für diesen Sachverhalt die Verwendung verschiedener Meßverfahren, Sorbentien, Korngrößen, Pyrolysebedingungen und Ausgangsmaterialien an. Zudem stellte er fest, daß die Sättigungszustände der Adsorption, die erst ab einer Versuchsdauer von mehreren hundert Stunden gewährleistet werden können, häufig nicht erreicht worden sind.

Neben der aufwendigen und ungenauen Messung gibt es einen weiteren Kritikansatz gegen die Verwendung der Koksoberfläche als Bezugswert für kinetische Messungen. Eine Korrelation der Reaktionsrate mit der gesamten Oberfläche (total surface area) der Probe ist nicht sinnvoll, da die Zugänglichkeit der Poren nicht gegeben ist und sich das Verhältnis der aktiven Zentren zur gesamten Oberfläche während des Abbrandes verändert [Hee91].

Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen wird die Messung der aktiven Oberfläche (active surface area) seit 20 Jahren intensiv erforscht. Die bekannteste Meßmethode ist die Sauerstoffchemisorption bei 573 K. Die sich bildenden Oberflächenkomplexe werden anschließend bei höheren Temperaturen als Kohlenmonoxid und Kohlendioxid desorbiert. Das Ausmaß der Komplexbildung soll eine Größe zur Berechnung der aktiven Oberfläche sein, wobei angenommen wird, daß ein Sauerstoffatom pro Kohlenstoffatom adsorbiert wird und die spezifische Oberfläche 0,83 nm pro Zentrum beträgt [Lau78, Kha87]. Aus diesen Messungen ergab sich, daß das Verhältnis von aktiver Oberfläche zur gesamten Oberfläche mit dem Abbrand zunimmt. Eine quantitative Aussage, die für die Auswertung kinetischer Daten erforderlich ist, ist aufgrund der großen Abweichungen zwischen den Messungen nicht möglich [Lea90, Müh88].

2.3.4 Massenbezogene Reaktionskinetik bei isothermer Reaktionsführung

In dieser Arbeit wird eine massenbezogene formalkinetische Auswertung der erhaltenen reaktionskinetischen Daten durchgeführt. Die auf die Masse bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hat den Vorteil, daß die schwierige Oberflächenmessung entfällt und reproduzierbare formalkinetische Daten erhalten werden. Für einen internen Vergleich der Reaktivität der hergestellten Wirbelschichtpyrolysekokse mit der Reaktivität des Steinkohlen- und Braunkohlenkokses ist eine massenbezogene Auswertung die geeignete Methode.

Der im Folgenden beschriebene massenbezogene formalkinetische Ansatz, der auf Arbeiten von Hedden zurückgeht [Hed76], wird in dieser Arbeit zur Auswertung der Meßdaten herangezogen.

Unter der Annahme, daß die Reaktion bezüglich der Kohlenstoffmasse nach erster Ordnung verläuft, gilt:

$$\frac{dn_c}{dt} = -k_m \cdot m_c(t) \cdot c_{O_2}^v \quad \text{Glg. 2.28}$$

Die Umrechnung der zeitlichen Änderung der Stoffmenge in eine zeitliche Änderung der Kohlenstoffmasse liefert:

$$\frac{dm_c}{dt} = \tilde{M}_c \cdot \frac{dn_c}{dt} \quad \text{Glg. 2.29}$$

Es ergibt sich:

$$\frac{dm_c}{dt} = -k_m \cdot \tilde{M}_c \cdot m_c(t) \cdot c_{O_2}^v \quad \text{Glg. 2.30}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_m wird nach dem allgemeinen Arrhenius-Ansatz dargestellt:

$$k_m = k_{m0} \cdot \exp\left\{\frac{-E_A}{R_0 \cdot T}\right\} \quad \text{Glg. 2.31}$$

Der Differentialquotient in Gleichung 2.30 wird durch den entsprechenden Differenzenquotienten ersetzt:

$$\frac{dm_c}{dt} \approx \frac{\Delta m_c}{\Delta t} \quad \text{Glg. 2.32}$$

Dies führt zu einer Gleichung, die bekannte Größen und Meßgrößen mit der zu berechnenden Größe k_m verknüpft:

$$\frac{\Delta m_c}{\Delta t} = -k_m \cdot \tilde{M}_c \cdot m_c(t) \cdot c_{O_2}^v \quad \text{Glg. 2.33}$$

Diese Gleichung wird zur Auswertung der experimentell gewonnenen thermogravimetrischen Daten herangezogen.

In der Literatur finden sich viele Autoren, die ebenfalls eine massenbezogene formal-kinetische Auswertung ihrer Versuche durchführten. Beispielhaft wird hier auf Hecker [Hec92] und Jenkins [Jen73] verwiesen.

2.4 Grundlagen der Thermowaage

Mit thermogravimetrischen Systemen können Verbrennungs- und Vergasungsversuche (TGA = thermogravimetric analysis), aber auch Desorptionsuntersuchungen (TPD = temperature programmed desorption), Differenz-Thermo-Analysen (DTA = differential thermal analysis) und Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrische Messungen (DSC = differential scanning calorimetry) durchgeführt werden.

Die Feststoffpartikel reagieren in einer Thermowaage unter definierten Bedingungen (Konzentration, Temperatur) mit einem strömenden Gas, wobei mit einer Mikrowaage die Masse bzw. die Massenabnahme als Funktion der Zeit bei einer bestimmten Temperatur gemessen wird.

Aus der Steigung der als Funktion der Zeit aufgenommenen Massenabnahme kann zu jedem Umsatz die Reaktionsrate bestimmt werden. Sowohl eine kontinuierliche Auswertung über einen gewissen Umsatzbereich mit anschließender Mittelung, als auch die Bestimmung der Verbrennungsraten zu bestimmten Abbrandgraden von beispielsweise 10, 25 und 50% sind üblich. Nach der Messung der Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen kann ein Arrhenius-Diagramm konstruiert werden, aus dem sich die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor der Reaktion ergeben. Wenn zusätzlich Versuche unter Variation des Sauerstoffpartialdruckes durchgeführt werden, läßt sich auch die Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffes berechnen [Bae77].

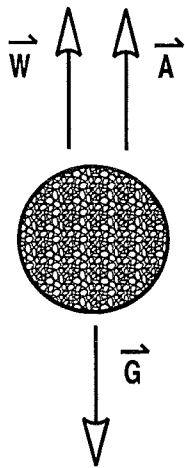
2.5 Grundlagen der Wirbelschicht

2.5.1 Wirbelschichtprinzip

Das Verfahrensprinzip einer Wirbelschicht beruht darauf, daß ein gasförmiges Medium eine Feststoffschüttung mit ausreichender Gasgeschwindigkeit von unten durchströmt und sie in einen fluidisierten Zustand versetzt. Das Verhalten der Gas/Feststoff-Mischung kommt dem einer Flüssigkeit sehr nahe.

Winkler meldete 1922 die erste großtechnische Wirbelschichtanwendung zum Patent an. Sein Ziel war die Erzeugung von Wassergas aus der Vergasung von Kohle.

Zur Bildung und Aufrechterhaltung einer Wirbelschicht müssen Auftriebs- und Strömungskräfte der Gewichtskraft der Partikel entsprechen. Die Kräftebilanz am Einzelpartikel lautet:



$$\bar{W} + \bar{A} = \bar{G} \quad \text{Glg. 2.34}$$

$$c_w \cdot \frac{\rho_F}{2} \cdot u_{mf}^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 + \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_F \cdot g = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_p \cdot g \quad \text{Glg. 2.35}$$

Aus Gleichung 2.35 läßt sich die theoretische minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} , unterhalb der die Wirbelschicht zusammenbricht, ermitteln. Der Betrachtung des Kräftegleichgewichtes am Einzelpartikel liegen zwei Vereinfachungen zugrunde. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in der Gas/Feststoffmischung werden vernachlässigt und es wird angenommen, daß nur Partikel gleichen Durchmessers vorhanden sind.

Reale Schüttgüter besitzen jedoch eine Partikelgrößenverteilung. Deshalb weicht die wirkliche minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von der nach Gleichung 2.35 berechneten theoretischen minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit ab.

2.5.2 Wirbelschichtverfahren

Ein Wirbelschichtbetrieb ist unter atmosphärischen, druckaufgeladenen oder evakuierten Bedingungen möglich. Technisch am weitesten verbreitet sind die atmosphärischen Anwendungen.

Die Wirbelschichtverfahren unterscheiden sich in der *Art der Fluidisierung* durch das Wirbelmedium und in der *Wirbelgutführung*.

Die *Art der Fluidisierung* in Wirbelschichtreaktoren wird nochmal unterteilt in homogene und inhomogene Wirbelschichten.

Die homogene Wirbelschicht ist durch eine konstante Feststoffkonzentration an jedem Ort im Bett und zu jeder Zeit gekennzeichnet. Ein großes theoretisches Interesse liegt in dem Fehlen überlagerter Störungen (Blasen) und damit der Eignung zur Ableitung von Grundgesetzmäßigkeiten begründet. Mit Gas-Feststoff-Wirbelschichten ist die homogene Fluidisierung kaum zu realisieren.

Die Feststoffkonzentration in inhomogenen Wirbelschichten ist orts- und/oder zeitabhängig. Man unterscheidet fünf Untergruppen, die in Abbildung 2.6 von links nach rechts veranschaulicht werden.

- Die klassierende Wirbelschicht entsteht bei der Verwendung von Bettmaterial gleicher Dichte aber unterschiedlicher Teilchengröße. Die kleinen Partikel befinden sich im oberen Teil der Wirbelschicht, während sich die großen Teilchen im unteren Bereich aufhalten. Die Teilchenkonzentration ist nur eine Funktion des Ortes.
- Die blasenbildende Wirbelschicht ist der am häufigsten vorkommende Fluidisierungszustand. Das Wirbelgas bildet bei der Durchströmung der Feststoffschüttung direkt über dem Anströmboden Blasen aus. Beim Aufsteigen wachsen die Blasen durch Vereinigung mit anderen Blasen in ihrem Durchmesser an. An der Oberfläche der Wirbelschicht kann es beim Zerplatzen der Blasen zu einem Feststoffaustrag kommen. Die Teilchenkonzentration ist eine Funktion des Ortes und der Zeit.
- Die stoßende Wirbelschicht enthält Blasen, die die gesamte Wirbelschichtquerschnittsfläche einnehmen können. In einem periodischen Prozeß schieben die Blasen den Feststoff in einer Kolbenbewegung vor sich her, bis sie zerplatzen und der Feststoff zurückfällt. Der stoßende Betrieb ist charakteristisch für kleine Bettdurchmesser bei großen Bettpartikelgrößen.
- Die gassenbildende Wirbelschicht ist eine Übergangsform zur gassendurchbrochenen Schüttung. Diese Form der Fluidisierung tritt bei sehr kleinen Bettpartikeldurchmessern auf, da diese durch Van-der-Waals Kräfte aneinander haften können. Die charakteristischen Wirbelschichteigenschaften gehen verloren.
- Die Sprudel- bzw. Strahlschicht ist eine Sonderform der Wirbelschicht, bei der das Wirbelmedium als einheitlicher Vollstrahl in die Schüttung eindringt. Zur Realisierung werden trichterförmige Apparaturen benutzt.

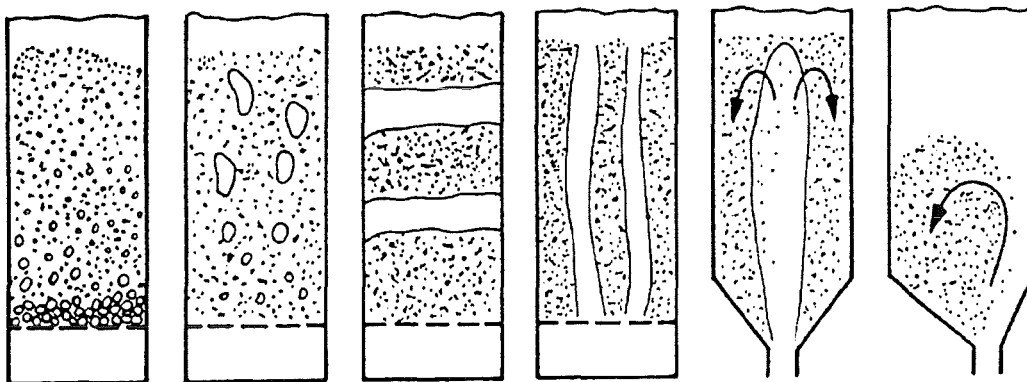


Abb. 2.6: Fluidisierungsarten der inhomogenen Wirbelschicht [Mic92]

Die zweite Unterscheidungsmöglichkeit der Wirbelschichtverfahren ist die *Wirbelgutführung*. Wirbelschichten können mit oder ohne gerichteter interner Zirkulation (stationäre Wirbelschicht) und mit externer Zirkulation (zirkulierende Wirbelschicht) des Feststoffes betrieben werden.

Die interne Feststoffzirkulation wird durch Gasströme innerhalb der Wirbelschicht, die definierte hydrostatische Druckunterschiede erzeugen, erreicht. Die Austragsgeschwindigkeit begrenzt den Bereich der stationären Wirbelschicht. Unter der Austragsgeschwindigkeit versteht man die Geschwindigkeit des Wirbelmediums, bei der die Auftriebskraft so groß wird, daß die Teilchen in einen gerichteten Bewegungszustand übergehen. Dieser führt zum Austritt der Teilchen aus der Wirbelschicht.

Bei zirkulierenden Wirbelschichten wird der ausgetragene Feststoff in einem Zyklon abgeschieden und dem Wirbelbett erneut zugeführt.

2.5.3 Unterscheidung körniger Stoffe nach Geldart und Molerus

Zur Einteilung der für Wirbelschichten verwendeten Bettmaterialien wurde von Geldart ein Diagramm vorgeschlagen (gestrichelte Linie), das später von Molerus unter Berücksichtigung der interpartikulären Anziehungskräfte überarbeitet wurde (durchgezogene Linie). In dem Diagramm, das in Abbildung 2.7 aufgeführt ist, wird die Dichtedifferenz zwischen Bettmaterial und Wirbelgas über dem mittleren Partikeldurchmesser aufgetragen.

Es werden vier Gruppen von Feststoffen unterschieden:

- *Gruppe A* beinhaltet Feststoffe bzw. Katalysatoren niedriger Dichte mit kleinem Teilchendurchmesser. Diese Stoffe bilden eine Feinstkornwirbelschicht aus und werden bevorzugt für chemische Reaktionen eingesetzt. Vor der Blasenbildung tritt eine merkliche Expansion der Schüttung ein. Wird das Wirbelgas abgestellt, so fällt die Schicht durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht schlagartig in sich zusammen.
- *Gruppe B* Partikel bilden eine Grobkornwirbelschicht aus. Die Blasen steigen schneller auf als das Gas in der Suspensionsphase. Dieser Vorgang wird auch als Cloud-Bildung bezeichnet [LaN85]. Die Cloud-Bildung ist Ausgangspunkt vieler Wirbelschichtmodellierungen [Wer84]. Beim Abschalten des Wirbelgases fällt die Grobkornwirbelschicht sofort in sich zusammen.
- *Gruppe C* enthält Feststoffe, deren Partikeldurchmesser kleiner als 20 μm sind. Eine Fluidisierung ist durch die interpartikulären Haftkräfte erschwert und läßt sich nur mit Zusatzmaßnahmen, wie dem Einbau von Rührern, erreichen.
- *Gruppe D* Feststoffe besitzen große Durchmesser und hohe Dichten. Die Blasen steigen in der Wirbelschicht langsamer auf als das Wirbelmedium in der Suspensionsphase. Die Cloud-Bildung findet nicht statt, weshalb bei der Modellierung keine Rücksicht auf die Blasenexistenz genommen wird [LaN85]. Die Modelle teilen die Wirbelschicht in einen bodennahen „Slow-Bubble“ Bereich und eine darüberliegende „Fast-Bubble“ Zone ein.

Im „Slow-Bubble“ Bereich werden Blasen und Suspension als eine Phase modelliert, während in der „Fast-Bubble“ Zone eine getrennte Bilanzierung erfolgt. Die Suspension wird wie ein Rührkessel, die Blasen als Flugstrom bilanziert [Wer84]. Eine geringe Feststoffvermischung und hohe Leerrohrgeschwindigkeiten sind Kennzeichen dieser Gruppe.

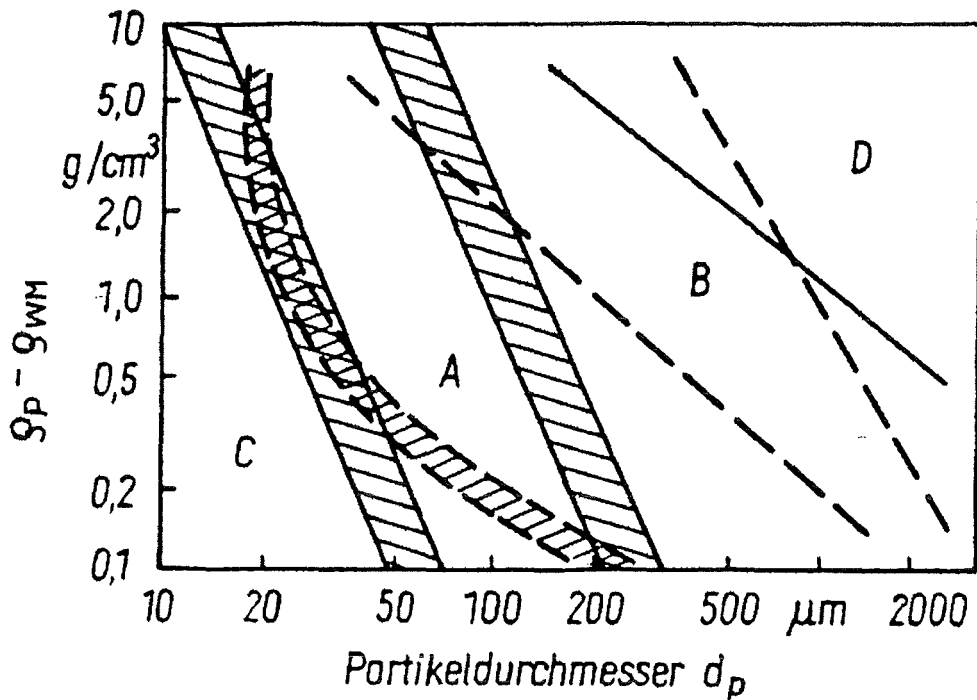


Abb. 2.7: Einteilung körniger Stoffe nach Geldart und Molerus [Mic92]

2.5.4 Zustandsdiagramm von Reh

Das Zustandsdiagramm von Reh (Abbildung 2.8) ermöglicht die Charakterisierung des Existenzbereiches der Wirbelschicht innerhalb pneumatischer Transportprozesse [Mic92].

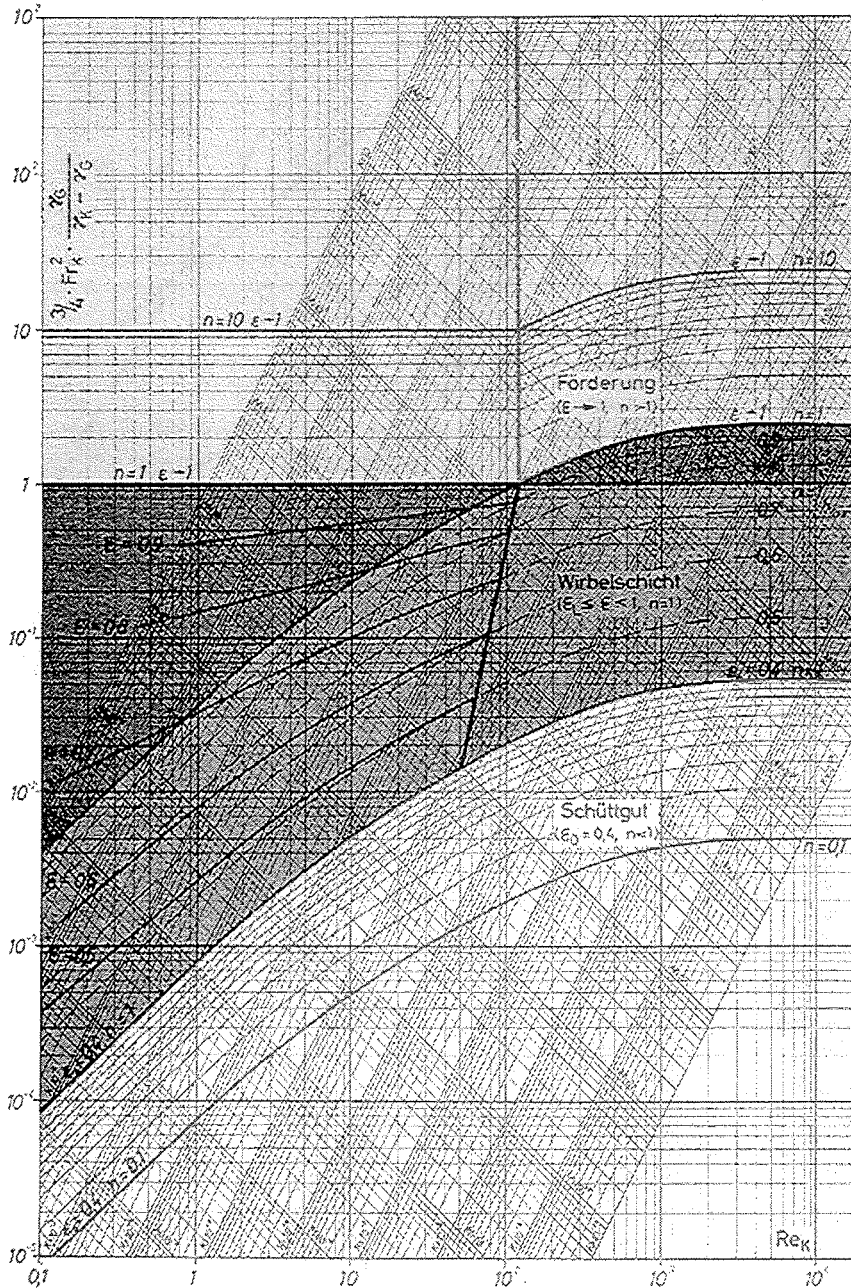


Abb. 2.8: Reh-Zustandsdiagramm

Der reziproke Widerstandsbeiwert $1/c_w$ der Einzelpartikel (siehe Gleichung 2.35) wird über der teilchenbezogenen Reynoldszahl aufgetragen.

$$\frac{1}{c_w} = \frac{3}{4} \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_p} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P - \rho_G} = \frac{3}{4} \cdot Fr_k^2 \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P - \rho_G}$$

Glg. 2.36

Zusätzlich sind die Linien konstanter Archimedes- und konstanter Beranek-Zahl eingezeichnet. Die Definitionen der Reynolds-, der Froude-, der Archimedes- und der Beranek-Zahl lauten:

$$\text{Re}_k = \frac{u \cdot d_p \cdot \rho_G}{\eta_G} \quad \text{Glg. 2.37}$$

$$\text{Fr}_k = \frac{u}{\sqrt{g \cdot d_p}} \quad \text{Glg. 2.38}$$

$$\text{Ar} = \frac{g \cdot d_p^3 \cdot \rho_G \cdot (\rho_s - \rho_G)}{\eta_G^2} \quad \text{Glg. 2.39}$$

$$\text{Be} = \frac{\text{Re}^3}{\text{Ar}} = \frac{u^3 \cdot \rho_G^2}{g \cdot \eta_G \cdot (\rho_s - \rho_G)} \quad \text{Glg. 2.40}$$

Die Linien konstanter Archimedes-Zahl zeigen den Einfluß des Partikeldurchmessers bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit. Eine konstante Beranek-Zahl gibt den Einfluß der Anströmgeschwindigkeit unabhängig vom Partikeldurchmesser wieder. Die Reynolds-Zahl kann als Verhältnis von Trägheits- zur Reibungskraft verstanden werden, die Froude-Zahl als das Verhältnis von Trägheits- zur Schwerkraft.

Für die homogene Fluidisierung der Wirbelschicht gilt im Reh-Diagramm die gestrichelte Linie, während für inhomogene Wirbelschichten die durchgezogene Linie angewendet werden muß.

Der Existenzbereich der Wirbelschicht zwischen Festbett und pneumatischer Förderung wird durch Linien konstanter Bettporositäten zwischen $\varepsilon=0,4$ und $\varepsilon=1$ dargestellt. Die Bettporosität ε ist definiert als der Quotient aus dem vom Fluid eingenommenen Volumen und dem Gesamtvolumen der Wirbelschicht.

2.5.5 Wärmeübertragung in der Wirbelschicht

Nach Botterill und LaNauze hat die Wärmeübertragung in der Wirbelschicht zwischen Wirbelbett und Wärmeübertragungsfläche drei Komponenten [Bot81, LaN85]:

- partikelkonvektiver Anteil α_p , hervorgerufen durch die Partikelbewegung
- gaskonvektiver Anteil α_g
- Strahlungsanteil α_{rad}

Die intensive Durchmischung führt zu einer schnellen Gleichverteilung der zugeführten Wärme und damit zu einer gleichmäßigen Temperatur. Da die drei Anteile der Wärmeübertragung unabhängig voneinander sind, können sie additiv überlagert werden [Slü88].

$$\alpha = \alpha_g + \alpha_{\text{rad}} + \alpha_p \quad \text{Glg. 2.41}$$

$$\alpha_g = \left(\frac{\lambda_g}{d_p} \right) \cdot 0,009 \cdot \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \cdot \text{Ar}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Glg. 2.42}$$

$$\alpha_{\text{rad}} = 4 \cdot C_s \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_W} + \frac{1}{\epsilon_B} - 1 \right)^{-1} \cdot T_M^3 \quad \text{Glg. 2.43}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{6} \cdot (1 - \psi) \cdot (\rho \cdot c)_p \cdot \bar{w}_p \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{3 \cdot \alpha_{\text{WP}}}{2 \cdot d \cdot (\rho \cdot c)_p} \cdot t_c \right] \right\} \quad \text{Glg. 2.44}$$

Die Berechnung des partikelkonvektiven Anteils α_p nach Gleichung 2.44 basiert auf der Theorie von Martin. Die Partikel in der Wirbelschicht bewegen sich wie die Moleküle in einem idealen Gas, so daß die Gesetze der kinetischen Gastheorie angewendet werden können [SIü88].

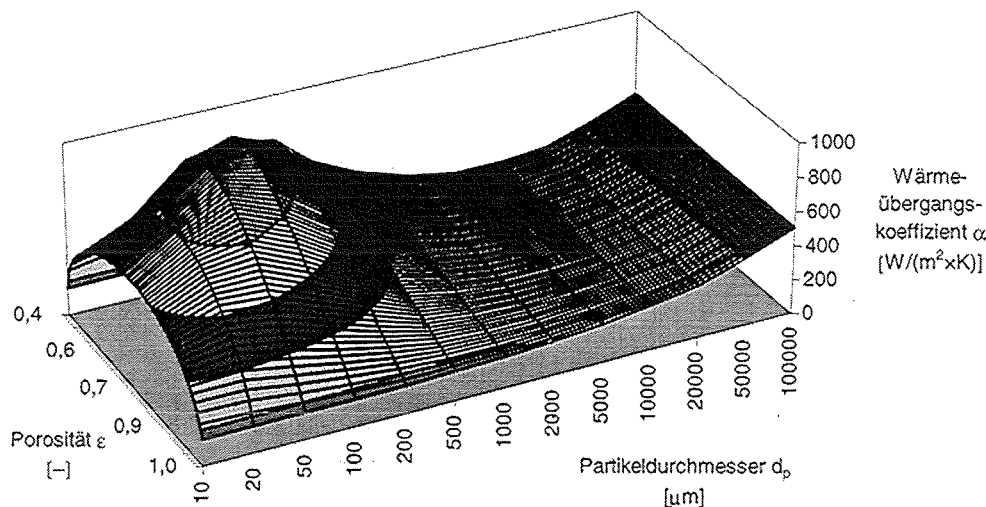


Abb. 2.9: Wärmeübertragung in der Wirbelschicht

Die Abbildung 2.9 veranschaulicht die Abhängigkeit des gesamten Wärmeübergangskoeffizienten α von der Porosität ϵ und dem Partikeldurchmesser d_p für eine Sandwirbelschicht bei 600°C. Es zeigt sich, daß der Wärmeübergangskoeffizient bei kleinen Bettpartikeldurchmessern und einer geringen Porosität ein Maximum durchläuft. Das bedeutet, daß selbst bei Fluidisierungsgeschwindigkeiten wenig über der Minimalfluidisierung eine sehr gute Wärmeübertragung gewährleistet wird.

2.5.6 Verbrennung eines Kohlenstoffpartikels in der Wirbelschicht

Kohlenmonoxid wird heute als einziges Primärprodukt der Kohlenstoffoxidation unter den Bedingungen einer Wirbelschichtverbrennung angesehen [Pri87]. Unklar ist, in welchem Maß und an welchem Ort die Oxidation des Kohlenmonoxids stattfindet. Sie könnte im Kohlenstoffteilchen, in der umgebenden Grenzschicht oder im Wirbelbett ablaufen.

Bei Verbrennungsversuchen von Graphitteilchen verschiedener Größe in einer Wirbelschicht stellte Prins ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten je nach Durchmesser der Partikel fest. Prins verwendete für seine Versuche eine Wirbelschicht mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Betthöhe von 115 mm. Als Wirbelgas benutzte er eine Mischung aus 20 Vol.-% Sauerstoff und 80 Vol.-% Stickstoff. Die

Temperatur der Wirbelschicht war konstant 985 K. Bei Teilchen mit 0,2 mm Durchmesser erfolgte der Abbrand im kinetisch kontrollierten Bereich bei konstantem Durchmesser. Ab einem Durchmesser von 0,8 mm stellte Prins den Übergang in den Porendiffusionsbereich fest. Einen grenzschichtdiffusionslimitierten Abbrand bei konstanter Dichte beobachtete Prins ab einem Teilchendurchmesser größer 12 mm. Diese Ergebnisse sind nicht quantitativ übertragbar auf andere Wirbelschichten oder andere Einsatzstoffe, vermitteln jedoch einen Eindruck der starken Abhängigkeit des Verbrennungsverhaltens von der Teilchengröße.

Prins stellte bei seinen Untersuchungen fest, daß die Wärmeübertragung vorwiegend durch den partikelkonvektiven Anteil, die Stoffübertragung durch Gaskonvektion im Zwischenvolumen der Wirbelschicht festgelegt ist. Die Messung der Partikelüber-temperatur erfolgte bei dieser Arbeit durch ein in ein Graphitteilchen eingebettetes Thermoelement. Andere Autoren waren mit dieser Methode nicht erfolgreich [Hal91]. Die Daten für die Temperaturdifferenz zwischen Bett und Teilchen variieren in der Literatur zwischen 30 und 400 K [Cha78, Lin95]. Prins stellte fest, daß diese Temperaturdifferenz mit schrumpfendem Partikeldurchmesser, steigender Sauerstoffkonzentration im Bett, steigender Fluidisierungsgeschwindigkeit und steigendem Bettpartikeldurchmesser ansteigt und sie sehr stark von der Betttemperatur selbst abhängt. Großen Einfluß hatte auch das CO/CO₂-Produktverhältnis auf die Partikeltemperatur, da bei der Bildung von Kohlendioxid mehr Wärme freigesetzt wird. Die von Prins gemessenen Größen für das CO/CO₂-Verhältnis variierten zwischen 0,29 und 0,43. Die Wärmeübertragungskoeffizienten hingen von der Fluidisierungsgeschwindigkeit ab und durchliefen ein Maximum.

Die Stoffübertragungskoeffizienten sanken mit zunehmendem Partikeldurchmesser und hingen von den Bettpartikelgrößen, respektive der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit ab.

Adanez führte Versuche zum Ausbrandwirkungsgrad an einer Wirbelschicht mit 1 m Höhe und 200 mm Durchmesser durch. Seine Ergebnisse zeigen einen steigenden Ausbrandwirkungsgrad mit steigender Temperatur, steigendem Luftüberschuß und sinkender Fluidisierungsgeschwindigkeit [Ada92].

3 Beschreibung der Versuchsanlagen

3.1 Thermogravimetrische Meßapparatur

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einer Mikro-Thermowaage vom Typ STA 409 der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH durchgeführt. Die einzelnen Komponenten des Gerätesystems sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

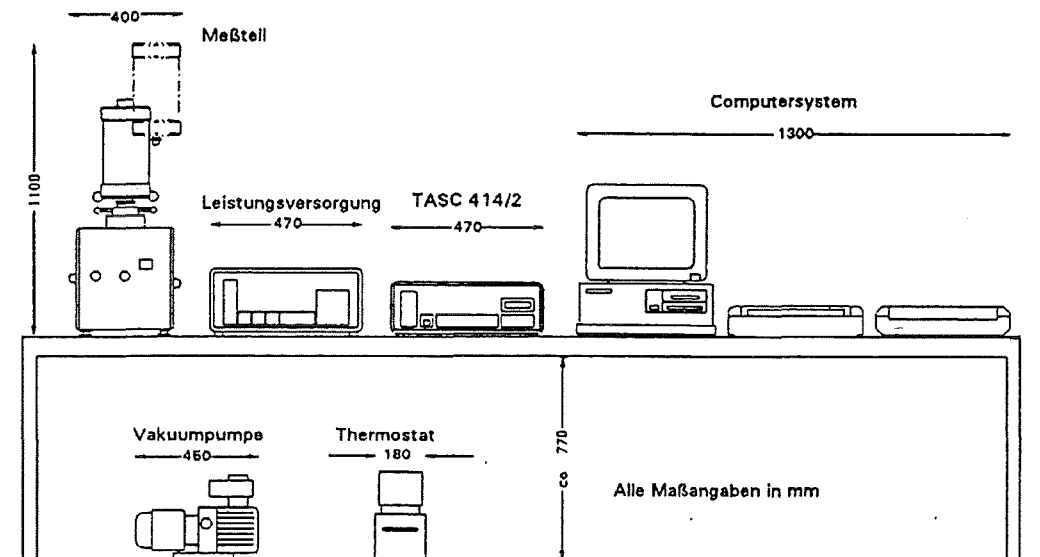


Abb. 3.1: Komponenten der Thermowaagenapparatur [Net93]

Die Steuerung der Thermoanalysenwaage erfolgt durch einen System-Controller (TASC 414/2). Die einzelnen Bausteine des enthaltenen PID-Reglers können unabhängig voneinander eingestellt werden. Zur Datenerfassung wird ein mit spezieller Software ausgerüsteter Computer verwendet. Die Gasversorgung erfolgt über eine Gasschalttafel mit Anschlüssen für das Reaktionsgas Sauerstoff und das Inertgas Stickstoff. Beide Gase liefert die Firma Messer-Griesheim mit einer Reinheit von 99,998% für Sauerstoff und 99,996% für Stickstoff.

Die eigentliche Meßanordnung besteht, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, aus der Wägeeinheit und einem vertikalen Rohrofen mit oberhalbiger Wägung. Bei dieser Anordnung sind geringere Störungen durch Konvektion oder einseitige Erwärmung des Wägebalkens zu erwarten als bei unterschaliger Wägung, da die heißen Gase aus dem Ofenraum nicht durch die für die Waagenaufhängung erforderliche Öffnung ins Waagengehäuse nach oben strömen können. Die zylindrische Form des Ofens dient der Erzeugung eines homogenen Temperaturfeldes am Ort der Probe.

Weitere wichtige Voraussetzungen für eine exakte zeitliche Messung des Reaktionsverlaufes und die Vermeidung thermischer Asymmetrien sind:

- ein gut wärmeleitendes Ofenmaterial
- eine ausreichende Ofenlänge
- die Anordnung der Probe in der Ofenmitte

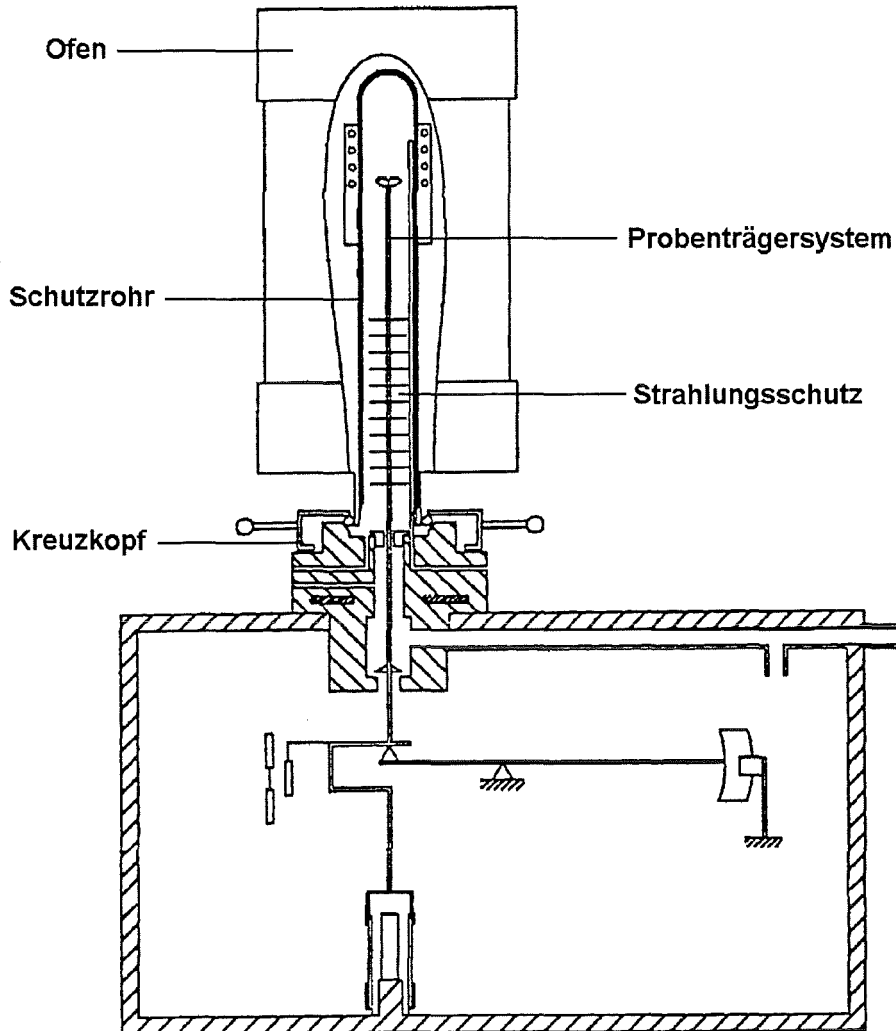


Abb. 3.2: Schnitt durch die Wägeeinheit der Meßanordnung [Net93]

Die elektrische Beheizung des Ofens ermöglicht eine schnelle und exakte Regelung der Temperatur. Ein reproduzierbares, zeitlineares Aufheizen oder Abkühlen des Ofens mit vorwählbaren Heizraten wird durch den PID-Regler erreicht. Die Messung des Istwertes der Ofentemperatur erfolgt durch ein Thermoelement vom Typ S (Pt-Rh-Pt) in unmittelbarer Nähe des Heizelementes.

Im geschlossenen Zustand des Ofens stellt der Kreuzkopf eine vakuumdichte Verbindung zwischen Proben- und Wägeraum dar. Er ist auf 25°C thermostatisiert und dient neben dem Strahlungsschutz des Probenträgersystems zur thermischen Abschirmung zwischen Ofen und Wägeraum. Die Reaktions- und Spülgase werden über Absperrventile am Kreuzkopf in den Proben- bzw. Wägeraum ein- und ausgeleitet.

Der Aufheizvorgang wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die gewünschte Mischung aus Sauerstoff und Stickstoff wird zu Beginn der Reaktion durch Öffnen des Absperrventils in den Probenraum geleitet. Das Reaktionsgemisch strömt in einer Kapillare an das obere Ende des geschlossenen Schutzrohres, wird umgelenkt und strömt die Probe von oben an. Das Abgas wird über ein weiteres Ventil am Kreuzkopf ausgeleitet.

Der Probenträgerkopf besteht aus einem in einem Kapillarröhrchen geführten Thermoelement vom Typ S (Pt-Rh-Pt). Die ringförmigen Plättchen des Strahlungsschutzes verhindern ebenso wie die Thermostatisierung des Kreuzkopfes Wärmeabstrahlung in Richtung Wägesystem.

Je nach Meßmethode werden unterschiedliche Probenträger verwendet. Bei dem hier zum Einsatz kommenden TG-Probenträger werden Probenpfännchen eingesetzt. Als Kriterium für die Auswahl geeigneter Materialien für die Probenpfännchen ist die Temperaturbeständigkeit entscheidend. Außerdem muß eine Reaktion zwischen Pfännchen und Probe bzw. Reaktionsgasen ausgeschlossen werden. Deshalb werden Pfännchen aus Aluminiumoxid mit einem Durchmesser von 17 mm verwendet. Sie werden nach Beendigung einer Messung in Königswasser ausgekocht, mit destilliertem Wasser gespült und bei 900°C geglüht, bevor sie erneut zum Einsatz kommen.

Das Wägesystem besteht aus einer hochempfindlichen Analysenwaage in einem vakuumdichten Gehäuse (siehe Abb. 3.2). Die Empfindlichkeit der Waage liegt bei maximal 1 Digit/1,25 µg. Bei einer maximalen Einwaage von 20 g erstreckt sich der Meßbereich von 50 bis 5000 mg. Die Waage arbeitet nach dem Prinzip einer Substitutionsbalkenwaage mit elektromagnetischer Gewichtskompensation. Ihre Tarierung erfolgt über Schaltgewichte in Stufen von 1000 mg.

3.2 Diskontinuierliche Sandwirbelschicht

Die diskontinuierliche Wirbelschichtapparatur dient zur Messung reaktionskinetischer Daten der Pyrolyse und des Abbrandes kohlenstoffhaltiger Materialien. In Abbildung 3.3 ist das Verfahrensflißbild dieser Anlage veranschaulicht. Als Wirbelgas kann Sauerstoff, Stickstoff, Druckluft oder Kohlendioxid und eine Mischung aus diesen Gasen verwendet werden. Über die Druckminderer, die Massendurchflußregler, die Misch- und Regelvorrichtung und den Gasvorwärmer gelangt das Wirbelgas in den Reaktor.

Nach Durchströmen der Quarzsandbettschüttung, die sich über dem als Krückstockboden ausgeführten Strömungsverteiler befindet, wird das Wirbelgas und anfallende Produktgase über einen innenliegenden Zyklon abgezogen. Durch Zugabe von Sauerstoff in der beheizten Abgasleitung erreicht man die Oxidation von flüchtigen Pyrolyseprodukten zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Ein Teilstrom des Abgases wird mit einer Membranpumpe (max. 250 l/h bei atmosphärischem Druck) abgezogen und nach dem Durchströmen einer weiteren beheizten Verbrennungsleitung, eines Filters und eines Kondensators den Gasanalysegeräten zugeleitet. Der Hauptstrom des Abgases gelangt über zwei Luftrohrkühler und ein Aktivkohlekoksbed in die Abluftanlage.

Die Anordnung der Gasdosierung ermöglicht das schnelle Umschalten von einem geregelten Gasstrom, z.B. Stickstoff, auf einen anderen, z.B. Druckluft. Hierfür ist die

Dosierung jeder Gaskomponente mit einem Bypass ausgestattet. Das Gas kann mit Hilfe eines Drei-Wege Magnetventils in dem Bypass in die Umgebung abgeblasen werden, bis sich der Volumenstrom auf den Sollwert eingeregelt hat. Der so eingeregelt Gasstrom wird über das Magnetventil auf den Wirbelschichtreaktor aufgeschaltet. Zuvor wurde der vor dem Umschaltvorgang als Wirbelgas verwendete Gasstrom ebenfalls mit Hilfe eines Magnetventils abgeschaltet. Der Fluidisierungszustand des Wirbelbettes kann so vor und nach dem Umschaltvorgang gleich gehalten und zudem Druckstöße vermieden werden.

Die Beheizung des Wirbelschichtreaktors erfolgt durch eine elektrische Schalenheizung mit 10 KW Leistung, die über die Temperatur auf der Außenfläche des Reaktors geregelt wird. Zur Minimierung der Wärmeverluste ist der gesamte Reaktor mit einer 100 mm dicken Aluminiumoxid-Fasermaterialschicht gedämmt.

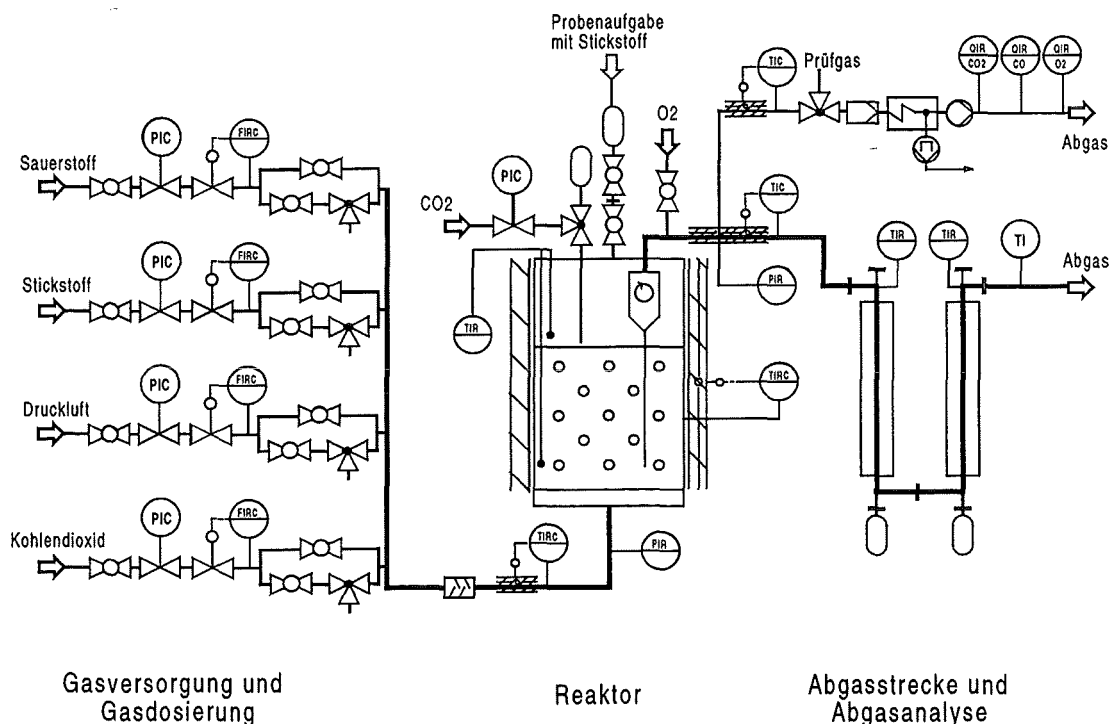


Abb. 3.3: Verfahrensfliessbild der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht

Zum Aufwerfen der festen Proben ist im Deckel des Reaktors ein Schliessensystem vorgesehen, das aus zwei Kugelhähnen und einer Kammer besteht. Ein hitzebeständiger Kugelhahn ist fest auf dem Reaktordeckel montiert, während der zweite über eine Swagelok-Verbindung von der Anlage gelöst werden kann. Die feste Probe wird in die oberhalb des zweiten Hahnes liegende Kammer eingefüllt und die Kammer mit Stickstoff gespült. Nach Wiederherstellung der Schraubverbindung wird die Probe durch Öffnen der beiden Hähne aufgeworfen.

Im Deckel des Reaktors befindet sich ebenfalls eine Vorrichtung zur Aufnahme eines definierten Kohlendioxid-Eichungssignals. Ein Druckbehälter mit einem Volumen von 100 cm³ wird über ein Drei-Wege-Magnetventil mit Kohlendioxid unter einem Druck von 5 bar gefüllt. Durch Betätigung des Magnetventils wird der Inhalt des Druckbehälters über eine Lanze direkt oberhalb des Wirbelbettes in den Reaktor injiziert und ein

Eichungssignal, das das Übertragungsverhalten der Anlage und das Antwortverhalten der Meßgeräte beinhaltet, erzeugt. Die injizierte Kohlendioxid-Menge wird gleichzeitig als innerer Standard zur Bilanzierung und Auswertung herangezogen.

Die wichtigsten Betriebsparameter der Sandwirbelschicht sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der Wirbelschichtreaktor besteht aus Edelstahl (1.4572) und hat einen Innendurchmesser von 155 mm, eine Wandstärke von 4 mm, sowie eine Höhe von 0,7 m. Die Schüttungshöhe des Bettes beträgt 0,4 m, der Durchmesser des als Bettmaterial verwendeten naßklassierten Quarzsandes aus Frechen (F36) im Mittel 0,16 mm und die Dichte des Sandes 2650 kg/m^3 . Der Fluidisierungszustand des Bettes kann anhand der Messung des Absolutdruckes vor und hinter dem Reaktor bestimmt werden. Zur Messung der Temperatur im Reaktor werden sechs Thermoelemente vom Typ K (Ni-Cr-Ni) verwendet. Drei dieser Temperaturmeßstellen befinden sich in dem Sandbett auf verschiedenen vertikalen und radialen Positionen. Die Temperatur im Freeboard über dem Wirbelbett wird durch zwei Thermoelemente gemessen, die ebenfalls radial verschieden positioniert sind.

Tabelle 3.1: Betriebsdaten der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht

Reaktormaterial	Edelstahl (1.4572)
Reaktordurchmesser	155 mm
Reaktorhöhe	0,7 m
Bettmaterial	Quarzsand
Mittlerer Bettpartikeldurchmesser	0,16 mm
Betthöhe	0,4 m
Leerrohrgeschwindigkeit	ca. 0,1 m/s
Pyrolysetemperatur	600°C
Verbrennungstemperatur	250-600°C
Reaktordruck	1,1-1,2 bar

Die Gasanalysegeräte besitzen einen zusätzlichen Bypass, der es ermöglicht, einen größeren Volumenstrom aus dem Abgas abzuziehen, als für die eigentliche Messung benötigt wird. Dies verkürzt das Ansprechverhalten der Meßgeräte erheblich. Es werden ein NDIR-Betriebsphotometer, Typ Uras 10 E, und ein Sauerstoffanalysator, Typ Magnox 6 G, der Firma Hartmann und Braun verwendet. Die reine Totzeit zwischen Injektion und erster Reaktion der Meßgeräte liegt bei 2 Sekunden.

Der NDIR-Photometer dient zur kontinuierlichen und quantitativen Messung der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Abgas. Es stehen jeweils zwei Meßbereiche zur Verfügung. Für Kohlenmonoxid die Bereiche 0 bis 500 ppm und 0 bis 20 Vol.-% und für Kohlendioxid 0 bis 2000 ppm und 0 bis 20 Vol.-%. Die nicht-disperse Infrarotanalyse (NDIR) basiert auf dem Prinzip der spezifischen Absorption von Infrarotstrahlung durch heteroatomare Gase. Dieses Gerät mißt die Absorption im mittleren Infrarotbereich zwischen 2 und 8 μm . Die absorbierte Strahlung ist mit der Konzentration der Meßkomponente über ein Exponentialgesetz (Lambert-Beer) verknüpft. Die Verarbeitungselektronik linearisiert das Meßsignal vor der Ausgabe.

Der Sauerstoffanalysator benutzt das paramagnetische Verhalten des Sauerstoffes als Meßprinzip. In der Meßkammer des Magnos 6 G ist ein hantelförmiger Hohlkörper aus Quarzglas drehbar aufgehängt. Diese Hantel taucht in das inhomogene Magnetfeld zweier Permanentmagneten ein. Auf der Hantel befindet sich ein Spiegel, der die Strahlung einer Infrarotdiode reflektiert. Die Sauerstoffmoleküle werden in die Magnetfelder des Permanentmagneten hineingezogen. Die Hantel wird durch den entstehenden Sauerstoffpartialdruckgradienten ausgelenkt, wobei Fotoelemente die Meßspannung liefern. Ein Mikroprozessor verarbeitet das Meßsignal vor der Ausgabe.

Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Prüfgase der Firma Messer-Griesheim werden für die täglich durchgeführte Kalibrierung der Gasanalysegeräte verwendet.

Tabelle 3.2: Prüfgase zur Kalibrierung

Prüfgas	Konzentration	Begleitgas
Stickstoff 5.5	-	-
Kohlendioxid 4.5	800 ppm	Stickstoff
Kohlendioxid 4.5	16 Vol.-%	Stickstoff
Kohlenmonoxid 1.8	400 ppm	Stickstoff
Kohlenmonoxid 1.8	16 Vol.-%	Stickstoff

Die Massendurchflußmesser der Firma Bronkhorst arbeiten nach einem thermischen Meßprinzip. Ein Teilstrom des Gases wird über eine Heizstrecke erwärmt und die Temperaturdifferenz vor und nach dieser Aufheizung gemessen. Aus der Temperaturdifferenz kann der Massenstrom berechnet werden. Das Meßsignal wird mit dem vorgegebenen Sollwert verglichen und das Regelventil entsprechend angesteuert. Die für die Messung notwendige laminare Strömung wird durch Edelstahlscheiben mit eingezätzten Durchflußkanälen gewährleistet.

Die Meßdatenerfassung und Regelung der Anlage erfolgt durch einen PC, der über eine serielle Schnittstelle RS-232 mit der Interface Einheit der Firma Datascan (Typ 7320 und 7050) und den Meß- und Regeleinheiten verbunden ist. Die Meßdaten werden zweimal pro Sekunde abgefragt und gespeichert. Für die Steuerung der elektrischen Heizung ist noch zusätzlich eine Impulspaketkarte zwischengeschaltet. Als Software kommt das Programm Labtech Control zum Einsatz.

4 Charakterisierung und Herstellung der Einsatzstoffe

4.1 Originalsubstanzen

Als Einsatzmaterialien zur Herstellung der Wirbelschichtpyrolysekokse werden Holz, Stroh, **Brennstoff aus Müll (BRAM)** und DSD-Granulat verwendet. Das Holz liegt in Würfelform mit einer Kantenlänge von 10 mm vor. Beim Stroh wird eine kompaktierte Form eingesetzt, um den Feststoffeintrag über das Schleusensystem zu ermöglichen. Das Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe untersuchte die Stoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung. Tabelle 4.1 enthält die Analysenwerte für den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel (DIN 51718-51720) der eingesetzten Originalsubstanzen. Zusätzlich sind Daten für den Wasser-, Asche- und Flüchtigen-Gehalt angegeben.

Tabelle 4.1: Charakterisierung der Einsatzmaterialien

		Holz	Stroh	DSD	BRAM
C-Gehalt	[Gew.-%]	47,3	43,1	71,6	41,2
H-Gehalt	[Gew.-%]	5,8	6,2	10,9	5,0
O-Gehalt	[Gew.-%]	45,3	n.b.	n.b.	n.b.
N-Gehalt	[Gew.-%]	0,3	0,8	0,3	2,1
S-Gehalt	[Gew.-%]	0,2	0,1	0,5	0,1
Wasser	[Gew.-%]	10	4,5	0,8	0,3
Asche	[Gew.-%]	1,2	4,7	5,7	28,4
Flüchtige	[Gew.-%]	n.b.	73,2	88,6	5,8

4.2 Herstellung der Pyrolysekokse

Für die Koksherstellung aus den verschiedenen Einsatzmaterialien wird die Sandwirbelschicht bei einer Temperatur von 600°C betrieben. Das Wirbelgas wird auf 600°C vorgeheizt, bevor es in den Reaktor strömt. Der Volumenstrom des als Wirbelgas verwendeten Stickstoffes beträgt 2 m³/h. Die Aufgabe des Pyrolysegutes erfolgt erst nachdem der stationäre Betrieb durch eine konstante Temperatur im Reaktordeckel sichergestellt ist.

Es werden insgesamt 10 Chargen Einsatzmaterial über das Schleusensystem aufgegeben. Die insgesamt eingesetzte Masse liegt zwischen 50 und 150 g je nach Einsatzstoff. Nach dem Aufwurf der letzten Charge wird die Temperatur für 60 Minuten auf 600°C gehalten. Durch Zugabe von kaltem Wirbelgas und Ausschalten der elektrischen Schalenheizung wird ein schnelles Unterschreiten der Pyrolyseendtemperatur erreicht. Die Abkühlung der Anlage auf Temperaturen unter 60°C benötigt 24 Stunden. Anschließend wird der Wirbelschichtreaktor geöffnet und das Bettmaterial mit dem Pyrolysekoks abgesaugt.

Die Trennung von Quarzsand und stückigem Koks erfolgt durch eine Klassierung mit einem Siebeinsatz der Größe 450 µm.

Nach dem Zusammenbau wird der Reaktor auf 700°C aufgeheizt und durch Zugabe von Sauerstoff die eventuell zurückgebliebenen Koksreste abgebrannt. Bei den Einsatzstoffen Holz, Stroh, DSD-Agglomerat und BRAM ließ sich durch die beschriebene Vorgehensweise ein Wirbelschichtpyrolysekoks herstellen. In Vorversuchen in einem Tiegelofen stellte sich heraus, daß bei der Pyrolyse von Polyethylen kein Restkoks zurückbleibt. Polyethylen wird deshalb im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr verwendet.

4.3 Charakterisierung der Pyrolysekokse

Die in der Wirbelschicht hergestellten Pyrolysekokse wurden am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe untersucht. Tabelle 4.2 enthält die Ergebnisse der Elementar- und Immediatanalyse. Auffällig sind die niedrigen Kohlenstoffgehalte des DSD- und des BRAM-Kokses im Vergleich zu den aus Holz und Stroh hergestellten Koksen. Der Holzkoks zeigt einen hohen Gehalt an Restflüchtigen durch die mit 600°C relativ niedrige Pyrolyseendtemperatur.

Tabelle 4.2: Charakterisierung der Pyrolysekokse

		Holzkoks	Strohkoks	DSD-Koks	BRAM-Koks
C-Gehalt	[Gew.-%]	80,1	75,3	15,0	7,7
H-Gehalt	[Gew.-%]	2,4	1,7	0,5	0,3
O-Gehalt	[Gew.-%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
N-Gehalt	[Gew.-%]	0,5	1,7	0,2	0,2
S-Gehalt	[Gew.-%]	0,2	<0,1	0,1	n.b.
Wasser	[Gew.-%]	0,6	n.b.	n.b.	n.b.
Asche	[Gew.-%]	5,2	n.b.	n.b.	n.b.
Flüchtige	[Gew.-%]	15,5	n.b.	n.b.	n.b.

4.4 Steinkohlen- und Braunkohlenkoks

Bei dem Steinkohlenkoks der Firma Raab Karcher handelt es sich um den Koks einer polnischen Fettkohle, der in einem Hochtemperaturverkokungsprozeß hergestellt wurde. Die gelieferte Ausgangskörnung liegt zwischen 0,1 und 5 mm. Vor dem Einsatz als Wirbelbettmaterial in der kontinuierlichen Kokswirbelschicht wird eine Klassierung in einen Korngrößenbereich 0,2-0,4 mm durchgeführt.

Der verwendete Braunkohlenkoks der Firma Rheinbraun wird in einem Herdofen bei 950°C hergestellt. Die Körnung des Braunkohlenkokses beträgt 1,2-5 mm.

Zur Charakterisierung wurden Analysen durch das Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Daten zeigen einen hohen Kohlenstoff-Gehalt und einen Flüchtigen-Gehalt deutlich unter 10 Gew.-%. Der geringe Restflüchtigenanteil erklärt sich aus den über 900°C liegenden Pyrolyseendtemperaturen.

Tabelle 4.3: Charakterisierung des Stein- und Braunkohlenkokes

		Steinkohlenkoks	Braunkohlenkoks
C-Gehalt	[Gew.-%]	75,0	91,0
H-Gehalt	[Gew.-%]	0,8	0,5
O-Gehalt	[Gew.-%]	n.b.	5,1
N-Gehalt	[Gew.-%]	1,1	0,3
S-Gehalt	[Gew.-%]	n.b.	0,3
Wasser	[Gew.-%]	0,2	1,5
Asche	[Gew.-%]	12,6	- 8,2
Flüchtige	[Gew.-%]	2,5	6,1

5 Versuchsdurchführung

5.1 Thermogravimetrische Messung der Abbrandkinetik

5.1.1 Probenpräparation

Alle für die Bestimmung der Abbrandkinetik auf der Thermowaage verwendeten Kokse werden zunächst gemahlen, da die Partikeldurchmesser der gelieferten Stein- und Braunkohlenkokse und der hergestellten Wirbelschichtpyrolysekokse stark variieren. Durch die Mahlung werden die Partikel gemischt und homogenisiert, so daß Meßfehler aufgrund von Inhomogenitäten verhindert werden. Außerdem müssen für Messungen der Kinetik im chemisch kontrollierten Bereich möglichst kleine Teilchendurchmesser verwendet werden, um Diffusionseinflüsse auf die Meßwerte zu verhindern. Zur Mahlung wurde eine Mühle der Firma Retsch verwendet, die die Probe durch einen Pistill, der sich exzentrisch in einem Mörser dreht, zerkleinert.

Als zweiter Präparationsschritt schließt sich eine Siebung an. Die Kokse werden mit einem Siebturm in die Fraktionen <40, 40-63, 63-80, 80-100, 100-140 und >140 µm aufgeteilt. Für die Messungen auf der Thermowaage wird ausschließlich die Fraktion 40-63 µm verwendet.

5.1.2 Vorversuche

Die thermogravimetrischen Messungen können bei Koksabbrandversuchen nur in einem sehr engen, für jede Koksart charakteristischen, Temperaturbereich durchgeführt werden. Nach oben ist dieser Bereich durch das Zünden der Probe begrenzt, wobei hohe Übertemperaturen an den Partikeln zu einer falschen Bestimmung der kinetischen Parameter führen. Bei tiefen Temperaturen wird die Versuchsdauer aufgrund der zu geringen Reaktionsraten zu lang. Eine maximale Versuchsdauer von 48 Stunden sollte nicht überschritten werden. Zur Bestimmung dieses Temperaturbereiches werden mit jedem Koks Vorversuche durchgeführt.

Für die Vorversuche wird an der Thermowaage ein nicht-isothermes Temperaturprogramm durchfahren. Die Koksprobe wird in einer Atmosphäre von 79 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff mit einer konstanten Aufheizrate von 10 K/min erwärmt. Ab einer gewissen Grenztemperatur beginnt der Abbrand des Kokses. Die Massenabnahme beschleunigt sich im weiteren Verlauf, da die Temperatur weiter erhöht wird. Bei hohen Abbrandgraden nimmt die Reaktionsrate wieder ab, bis schließlich der vollständige Umsatz des Kohlenstoffes erreicht ist.

In einem Diagramm wird die Massenabnahme der Probe über der Zeit aufgetragen. Anhand der Form und der Lage der S-förmigen Massenabnahmekurve läßt sich das Temperaturfenster für die folgenden isothermen Versuche an der Thermowaage abschätzen. Die ermittelten Temperaturbereiche sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Temperaturbereiche für die isothermen Messungen

Koksart	Temperaturbereich
Holzkoks	275-325°C
Strohkoks	245-275°C
DSD-Koks	300-375°C
BRAM-Koks	525-625°C
Steinkohlenkoks	400-575°C
Braunkohlenkoks	350-425°C

5.1.3 Durchführung der isothermen Messungen

Zunächst werden Versuche mit einem Sauerstoffvolumenanteil von 21 Vol.-% durchgeführt und die Temperatur innerhalb des für den jeweiligen Einsatzstoff abdeckbaren Temperaturbereiches verändert. Anschließend erfolgen Messungen bei 10, 50 und 100 Vol.-% Sauerstoff bei einer festen Temperatur.

Die Volumenströme von Sauerstoff und Stickstoff werden vor jedem-Versuch mit einem elektronischen Durchflußmeßgerät überprüft. In der Summe wird ein Volumenstrom von 100 ml/min (NTP) eingestellt. Anschließend wird eine definierte Probenmenge auf einem TG-Probenpfännchen aufgebracht. Die Abmessungen der Pfännchen, die einen Durchmesser von 17 mm besitzen, geben die Probenmasse in gewissen Grenzen vor. Bei Steinkohlenkoks sind dies ca. 95 mg, bei Strohkoks ca. 80 mg, bei Holzkoks ca. 30 mg, bei DSD-Koks ca. 25 mg, bei BRAM-Koks ca. 100 mg und bei Braunkohlenkoks ca. 85 mg. Mit einer Analysenwaage wird die exakte Einwaage bestimmt. Die Probe wird auf dem Pfännchen gleichmäßig verteilt, wobei die Höhe der Schüttung 1 mm nicht überschreiten soll. Anschließend wird das Probenpfännchen auf den Probenhalter aufgesteckt, die Zentrierung in der Mitte des Ofens überprüft und der Ofen geschlossen. Zuletzt werden die Versuchsdaten und das Temperaturprogramm eingegeben und der Versuch gestartet.

Die Probe wird mit einer Heizrate von 20 K/min unter Stickstoffatmosphäre auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt. Zunächst verliert die Probe ihre hygroskopische Feuchte. Wenn die Reaktionstemperatur exakt erreicht ist, wird dem Ofenraum das Reaktionsgasgemisch zugeführt. Der erste Versuch zu jedem Koks wird so lange fortgesetzt, bis keine Massenabnahme mehr festgestellt werden kann. Die folgenden Versuche werden aus Zeitgründen bei einem Umsatz von 50% abgebrochen, da die Auswertung nur bei 20 und 40% Umsatz erfolgt. Nach dem Abkühlen des Ofenraumes auf Raumtemperatur kann das Probenpfännchen entnommen werden. Zur Kontrolle des Endwertes der während des Versuches von einem PC kontinuierlich erfaßten Meßdaten, wird die Probe zurückgewogen. Die aufgenommenen Daten werden zur Auswertung in ein Tabellenkalkulationsprogramm importiert.

5.2 Messung der Abbrandkinetik mit der Wirbelschicht

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Messung reaktionskinetischer Daten des Koksabbrandes in einem Wirbelschichtreaktor, um die Übertragbarkeit der gemessenen Daten auf die kontinuierliche Kokswirbelschicht zu gewährleisten.

5.2.1 Vorversuche

Zunächst werden mit der diskontinuierlichen Sandwirbelschichtanlage Vorversuche durchgeführt, die die prinzipielle Eignung des Anlagenaufbaus für Messungen der Koksabbrandkinetik zeigen sollen.

5.2.1.1 Kalibrierung und Einstellung der Meß- und Regelungsgeräte

Die Massendurchflußregler wurden vor der Lieferung durch den Hersteller kalibriert. Zur Überprüfung dieser Kalibrierung werden jeweils zwei der vier Massendurchflußregler in Reihe geschaltet, wobei der erste den Gasstrom regelt und der zweite die Kontrollmessung durchführt. Bei evtl. festgestellten Abweichungen können die Geräte elektronisch nachkalibriert werden.

Die Gasanalysegeräte besitzen keine interne Kalibrierfunktion durch eine Vergleichsküvette und werden deshalb täglich mit Hilfe der in Tabelle 3.2 aufgeführten Prüfgase der Firma Messer-Griesheim kalibriert.

Die elektrische Schalenheizung des Wirbelschichtreaktors wird durch einen PC, der mit der Software Labtech ausgestattet ist, über eine Impulspaketkarte angesteuert. Die Software ermöglicht die Konfiguration des Proportional-, des Integral- und des Differentialanteiles des zur Steuerung der Heizungsleistung verwendeten PID-Reglers, so daß ein schnelles Anfahren des Reaktors, die genaue Einstellung der gewünschten Betttemperatur und ein stationärer Betrieb bei geringsten Temperaturschwankungen realisiert werden kann.

5.2.1.2 Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit der diskontinuierlichen Wirbelschicht wird bei Raumtemperatur mit zwei verschiedenen Methoden experimentell bestimmt.

Die erste Bestimmung erfolgt visuell. Der Volumenstrom des Wirbelgases wird bei geöffnetem Wirbelschichtreaktor so lange erhöht, bis die Ausbildung eines fluidisierten Zustandes beobachtet werden kann. Anschließend wird der Volumenstrom des Wirbelgases bis zum Zusammenbruch der Wirbelschicht verringert. Dieser Vorgang wird mehrfach durchgeführt und die erhaltenen Meßwerte für den minimalen, zur Fluidisierung notwendigen, Gasvolumenstrom gemittelt. Aus diesem Volumenstrom wird dann die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit berechnet. Die aus dem visuell bestimmten Volumenstrom berechnete minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ergibt sich zu 0,04 m/s.

Bei der zweiten Methode wird die Geschwindigkeit der Minimalfluidisation aus einer Auftragung des Bettdruckverlustes über der Gasgeschwindigkeit ermittelt. Zur Bestimmung des Bettdruckverlustes sind zwei Messungen notwendig. Zunächst wird der Druckverlust des Krückstockbodens (leerer Reaktor) bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten gemessen. Anschließend wird der Reaktor wieder mit dem Sandbettmaterial

befüllt und der gesamte Druckverlust von Bett und Krückstockboden ermittelt. Durch Differenzbildung läßt sich nun der Druckverlust des Bettes über der Gasgeschwindigkeit auftragen. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wird graphisch aus einer Tangentenkonstruktion bestimmt, die aus Abbildung 5.1 hervorgeht. Aus der Konstruktion ergibt sich ein Wert von 0,0325 m/s für die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} bei Raumtemperatur.

Bei der Durchführung der Versuche zur Herstellung der Wirbelschichtpyrolysekokse und den Messungen zur Abbrandkinetik wird mit einer Wirbelgasgeschwindigkeit gearbeitet, die dem 2 bis 2,5-fachen der bei Raumtemperatur bestimmten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit entspricht.

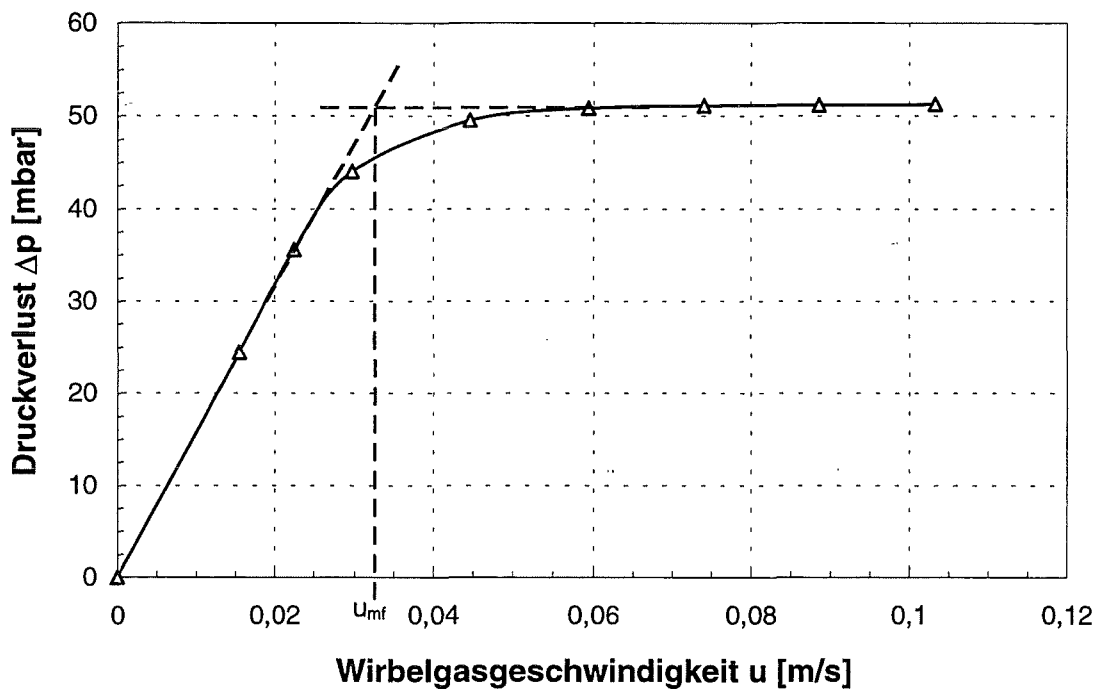


Abb. 5.1: Druckverlust im Wirbelbett über der Wirbelgasgeschwindigkeit

5.2.1.3 Bestimmung des Temperaturverlaufes im Wirbelbett

Die Temperatur im Wirbelschichtreaktor wird über sechs Thermoelemente vom Typ K (Ni-Cr-Ni) gemessen. Drei dieser Temperaturmeßstellen befinden sich in dem Sandbett auf verschiedenen vertikalen und radialen Positionen. In einem Vorversuch zur Bestimmung des Temperaturverlaufes im Wirbelbett wird der Reaktor auf 600°C aufgeheizt und für mehrere Stunden auf diesem Temperaturniveau gehalten. In der Abbildung 5.2 ist der Verlauf dieser drei Temperaturen aufgetragen.

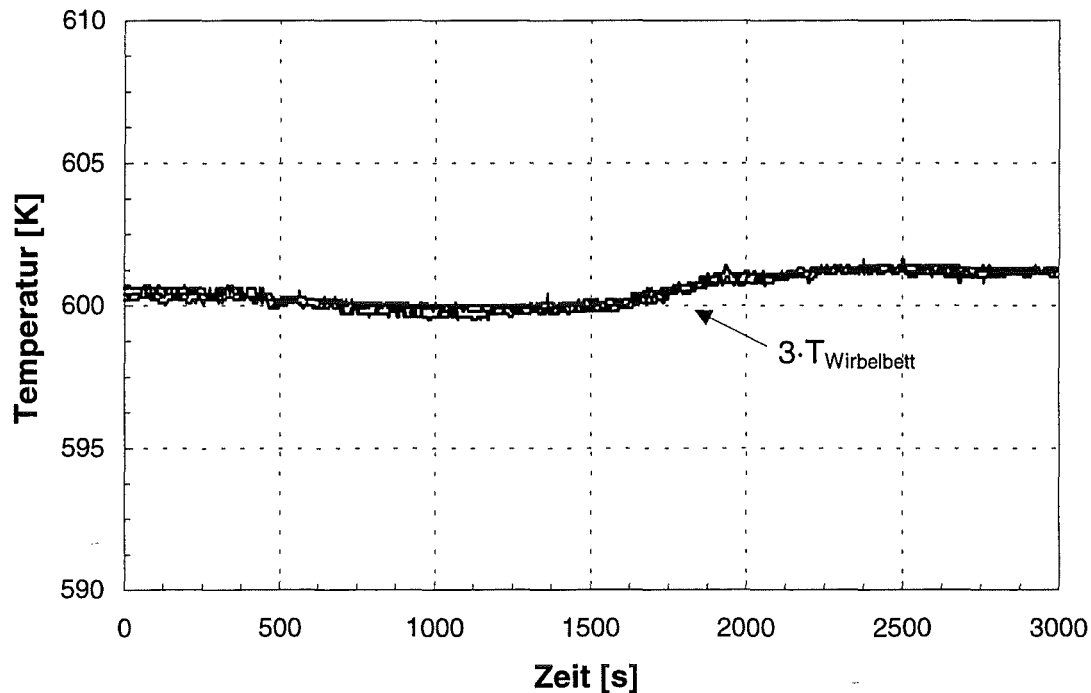


Abb. 5.2: Temperaturverlauf im Wirbelbett

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß der Wirbelschichtreaktor eine konstante Temperatur sowohl an verschiedenen Orten im Wirbelbett, als auch über die Zeitdauer eines Pyrolyse- bzw. Abbrandversuches gewährleistet. Die Temperatur im Wirbelbett bleibt mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ auf dem Sollwert.

5.2.1.4 Vergleichbarkeit der Kohlendioxid-Eichungspeaks

Die Aufgabe einer definierten Kohlendioxidmenge, die aus einem Druckbehälter über eine Lanze in die Wirbelschicht injiziert wird, erzeugt ein Eichungssignal, das das Übertragungsverhalten der Anlage und das Antwortverhalten der Meßgeräte beschreibt. Zusätzlich wird die aufgegebene Kohlendioxidmenge als innerer Standard zur Bilanzierung und Auswertung herangezogen.

In einem Vorversuch wird geklärt, wie groß die Abweichung zwischen 10 hintereinander aufgegebenen Eichungspeaks ist. Die Kohlendioxid-Konzentration im Abgas wird aufgenommen und die Fläche unter dem Signal bestimmt. Die Auswertung ergibt eine Abweichung von $\pm 3\%$.

5.2.1.5 Übertragungsverhalten der Anlage

Aufgrund der Ansprechzeit der Gasanalysegeräte und des Übertragungsverhaltens des Wirbelschichtreaktors können die zu einem bestimmten Zeitpunkt entstehenden Kohlenmonoxid- bzw. Kohlendioxidmengen nur zeitverzögert im Abgas gemessen werden. Dieser Einfluß kann zu einer Verfälschung der aus den Abgaskonzentrationen berechneten formalkinetischen Daten führen.

Der Einfluß des Übertragungsverhaltens der Meßapparatur wird nach der Methode der Fast-Fourier-Transformation beschrieben [Rum97]. Hierbei wird das Antwortsignal einer Kohlendioxid-Injektion als das Ergebnis eines, durch das Übertragungsverhalten

veränderten, ursprünglich als Dirac-Impuls der Anlage aufgegeben, Kohlendioxid-signal, verstanden. Das Antwortsignal wird der Messung des Koksabbrandes folgendermaßen zugrunde gelegt: Durch eine Fourier-Transformation des gemessenen Kohlendioxid-Eichungssignals und des Abbrandssignals und anschließender Division im transformierten Bereich, kann nach der Rücktransformation das eigentliche Abbrandsignal errechnet werden. Der Vergleich des gemessenen und des errechneten (entfalteten) Signals ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

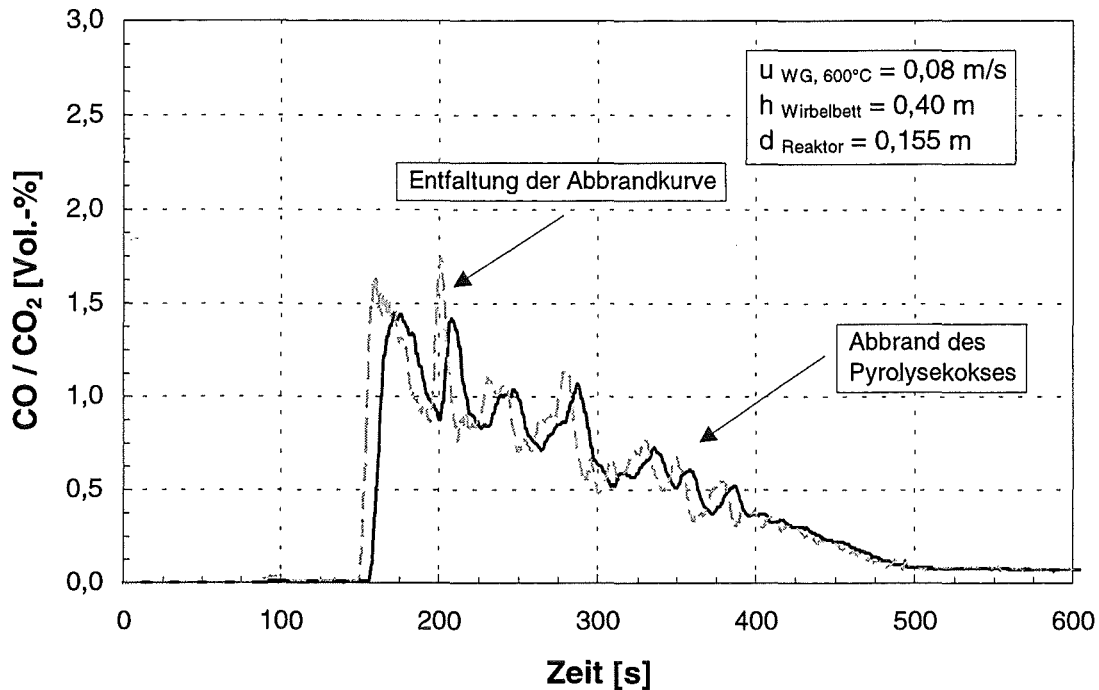


Abb. 5.3: Übertragungsverhalten der Wirbelschichtanlage

Die durchgezogene Linie stellt das gemessene Originalsignal, die gestrichelte Linie das entfaltete Kohlendioxid-Abbrandssignal dar. Die Anstiege und Meßwertänderungen des entfalteten Signals sind steiler und der gesamte Verlauf ist um wenige Sekunden auf der Zeitachse zu kleineren Werten verschoben.

Der Einfluß auf die Berechnung der kinetischen Daten ist vernachlässigbar, da die Abbranddauer der Koks im Vergleich zu der Zeitverschiebung durch das Übertragungsverhalten sehr groß ist.

5.2.2 Isotherme Messungen

In den Vorversuchen konnte nachgewiesen werden, daß die Temperatur in dem Wirbelschichtreaktor auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau eingestellt und während eines mehrstündigen Abbrandversuches konstant gehalten werden kann.

Die Temperaturkonstanz ist für die Bestimmung der kinetischen Daten notwendig, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach dem Arrhenius-Gesetz (Gleichung 2.31) exponentiell von der Temperatur abhängt.

Aus der Aufzeichnung des Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Konzentrationsverlaufes im Abgas soll eine formalkinetische Auswertung des Koksabbrandes in der Wirbel-

schicht erarbeitet werden. Als Einsatzstoff wird ausschließlich würfelförmiges Holz bzw. der daraus hergestellte Holzkoks eingesetzt.

Prinzipiell sind zwei verschiedene Arten von Versuchen zu unterscheiden:

- Versuche, bei denen Holzwürfel bei 600°C aufgeworfen werden, die zunächst unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert und anschließend ebenfalls bei 600°C durch Zugabe von Sauerstoff abgebrannt werden und
- Versuche, bei denen Holzkokswürfel bei Temperaturen unter 350°C in der Wirbelschicht abgebrannt werden. Die Holzkokswürfel wurden, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, vorher in der Wirbelschicht bei 600°C hergestellt.

5.2.2.1 Kohlenstoffbilanzierung

Der erste Schritt bei der Verwendung einer neuen Apparatur für reaktionskinetische Messungen ist der Nachweis einer geschlossenen Kohlenstoffbilanz. Hierfür wird zu Beginn jedes Versuches eine definierte Menge an Kohlendioxid in den Wirbelschichtreaktor injiziert und das Kohlendioxid-signal im Abgasstrom aufgenommen. Die Fläche unter diesem Signal wird aufsummiert und der bekannten Menge aufgegebenen Kohlendioxids zugeordnet.

Während des Versuches wird dem Reaktor eine gewisse Menge Holz oder Holzkoks aufgegeben, deren Elementarzusammensetzung vorher bestimmt wurde (Kapitel 4). Die dem Reaktor zugegebene Menge an Kohlenstoff ist demnach bekannt. Über die Aufsummierung der Fläche unter dem Kohlenmonoxid- und dem Kohlendioxid-signal und dem Vergleich mit dem Eichungssignal, wird die im Abgas wiedergefundene Menge an Kohlenstoff berechnet. Durch Division der aus den Konzentrationen im Abgas berechneten und der aufgegebenen Kohlenstoffmenge erhält man den Wert der Kohlenstoffbilanz. Für jeden ausgewerteten Wirbelschichtversuch wird diese Bilanzierung durchgeführt. Es ergeben sich Werte zwischen 92 und 98%, die im Rahmen der Genauigkeit der Meßgeräte für eine reaktionskinetische Auswertung der Versuche ausreichend sind.

5.2.2.2 Pyrolyse und Abbrand des Holzkokes bei 600°C

Der Wirbelschichtreaktor wird zunächst auf 600°C aufgeheizt und vier Stunden bei dieser Temperatur betrieben. Als Wirbelgas wird Stickstoff eingesetzt. Nach der Aufgabe zweier Kohlendioxid-Eichungssignale wird die Kammer des Schleusensystems mit fünf Holzwürfeln befüllt (ca. 1,7 g) und mit Stickstoff gespült. Durch Öffnen der Kugelhähne des Schleusensystems werden die Holzwürfel dem Wirbelschichtreaktor aufgegeben und pyrolysiert. Nachdem die Pyrolyse abgeklungen ist, wird von dem reinen Stickstoffwirbelgas auf eine Mischung aus 79 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff umgeschaltet und der bei der Pyrolyse entstandene Holzkoks abgebrannt. In Abbildung 5.4 ist der Verlauf der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Abgas eines solchen Versuches aufgeführt. Die gestrichelte Linie entspricht der Kohlenmonoxid-, die durchgezogene Linie der Kohlendioxidkonzentration.

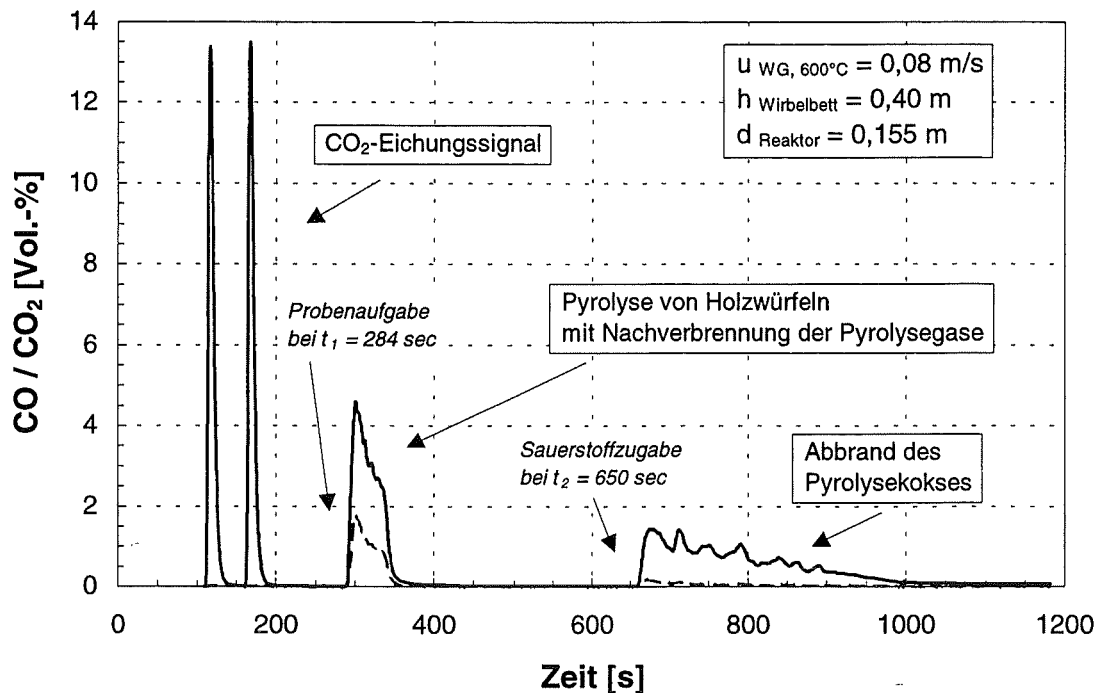


Abb. 5.4: CO/CO₂-Konzentrationen im Abgas

5.2.2.3 Abbrand des Holzkokes bei Temperaturen unter 350°C

Ziel dieser Versuche ist der Abbrand des vorher bei 600°C hergestellten Holzkokes bei Temperaturen, die denen der Thermowaagenmessungen entsprechen. Es soll ein Abbrand unter chemisch kontrollierten Bedingungen erfolgen. Das Auffinden eines geeigneten Temperaturbereiches gestaltet sich schwierig, da sich die Probe bei einer zu hohen Temperatur entzündet und bei einer zu niedrigen Temperatur die auf 12 Stunden begrenzte Versuchsdauer überschritten wird.

Der Wirbelschichtreaktor wird auf eine Temperatur zwischen 300 und 350°C aufgeheizt und vier Stunden bei dieser Temperatur betrieben. Als Wirbelgas wird zunächst Stickstoff verwendet. Das Schleusensystem wird mit fünf Holzkokswürfeln befüllt (ca. 0,35 g), mit Stickstoff gespült und die Probe durch Öffnen der Kugelhähne aufgeworfen. Nach 5 Minuten wird das Wirbelgas auf eine Mischung aus 79 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff umgeschaltet und die Holzkokswürfel abgebrannt. Die Meßwertaufnahme erfolgt über die ppm-Kanäle der Gasanalysegeräte, da die Verbrennungsrate durch die niedrige Temperatur geringer ausfällt als bei den Versuchen bei 600°C.

Die Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Abgas während des Abbrandes. Die untere Linie entspricht der Kohlenmonoxid-, die obere Linie der Kohlendioxidkonzentration.

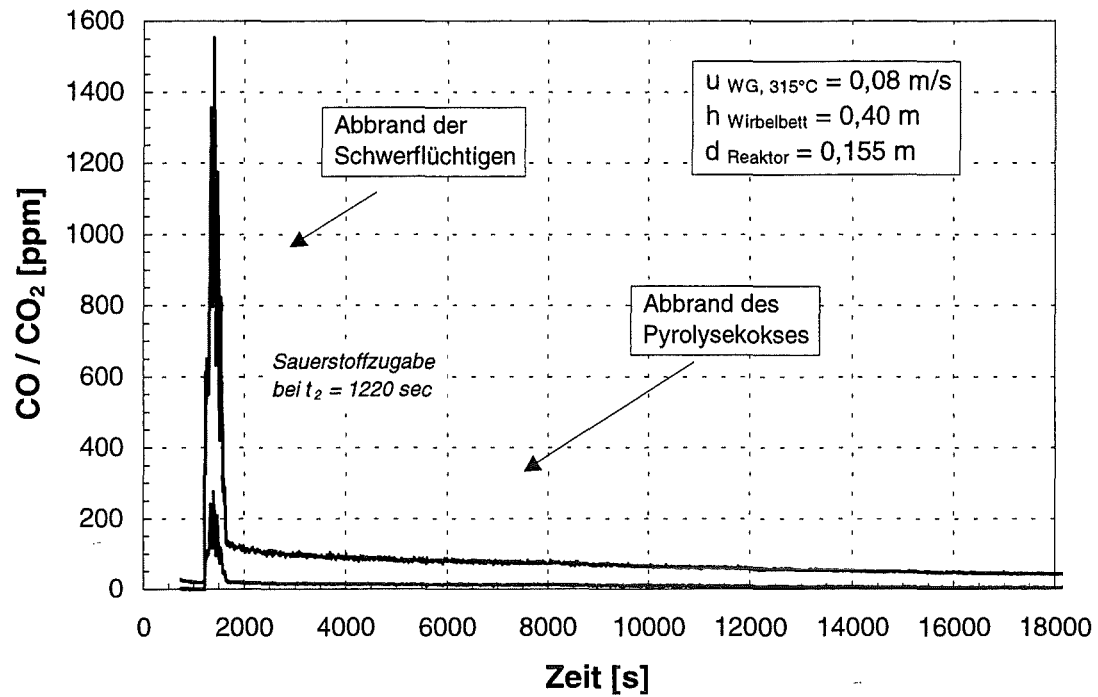


Abb. 5.5: CO/CO₂-Konzentrationen im Abgas

Nach dem Umschalten des Reaktors auf das Reaktionsgas erfolgt zunächst ein Abbrand der Schwerflüchtigen. Dieses Verhalten führt bei höheren Temperaturen zur Bildung von „hot spots“ und damit zu einem Durchzünden der Probe. Erst nach dem Abbrand der Schwerflüchtigen ist der heterogene Koksabbrand zu beobachten, der für die formalkinetische Auswertung verwendet wird.

6 Auswertung und Diskussion der Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel wird die Auswertung der an der Thermowaage und der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht durchgeführten Versuche am Beispiel des Holzkokes erläutert. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse für alle Koke dargestellt und diskutiert.

6.1 Thermogravimetrische Messungen

Die thermogravimetrischen Messungen sind nur in einem engen Temperaturfenster möglich, da einerseits eine meßbare Reaktionsrate und andererseits eine Reaktion ohne Zünden im chemisch kontrollierten Bereich sichergestellt sein muß.

6.1.1 Auswertung der isothermen Verbrennungsversuche

Die Messungen der isothermen Verbrennungsversuche auf der Thermowaage ergeben ein TG-Diagramm, in dem die Massenabnahme der Probe und die Temperatur im Ofen über die Zeit aufgetragen sind. Die Abbildung 6.1 zeigt ein solches Diagramm für die Verbrennung von 30 mg Holzkoks bei 300°C in einer Atmosphäre aus 79 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff.

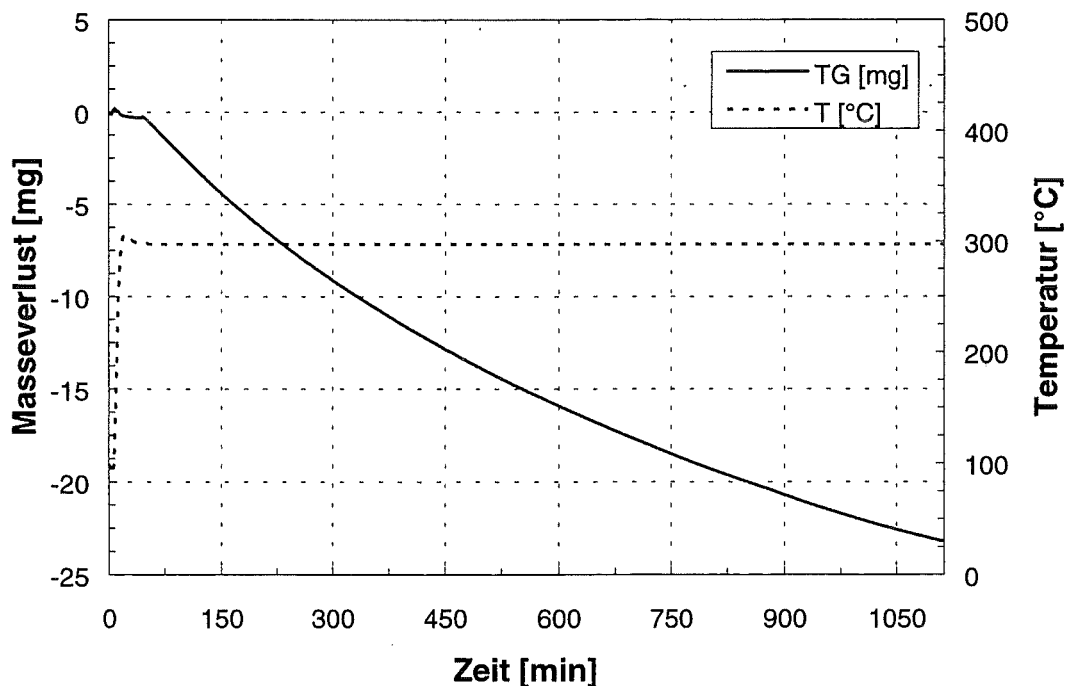


Abb. 6.1: TG-Diagramm von Holzkoks

Die Auswertung erfolgt nach der in Kapitel 2.3.4 hergeleiteten Formel:

$$\frac{\Delta m_C}{\Delta t} = -k_m \cdot \tilde{M}_C \cdot m_C(t) \cdot c_{O_2}^v$$

Glg. 6.1

Die Konzentration des Sauerstoffes wird nach dem idealen Gasgesetz berechnet:

$$c_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{R_0 \cdot T} = \frac{p_{ges}}{R_0 \cdot T} \cdot \tilde{y}_{O_2} \quad \text{Glg. 6.2}$$

Die Gleichung 6.1 wird bei 20 bzw. 40% Umsatz umgeschrieben zu:

$$\left. \frac{\Delta m_C}{\Delta t} \right|_{U=0,2} = -k_m \Big|_{U=0,2} \cdot \tilde{M}_C \cdot 0,8 \cdot m_{C,0} \cdot c_{O_2}^v \quad \text{Glg. 6.3}$$

$$\left. \frac{\Delta m_C}{\Delta t} \right|_{U=0,4} = -k_m \Big|_{U=0,4} \cdot \tilde{M}_C \cdot 0,6 \cdot m_{C,0} \cdot c_{O_2}^v \quad \text{Glg. 6.4}$$

Logarithmieren der Gleichungen 6.3 und 6.4 ergibt:

$$\ln \left(\frac{1}{0,8 \cdot m_{C,0}} \cdot \left. \frac{\Delta m_C}{\Delta t} \right|_{U=0,2} \right) = \ln \left(-\tilde{M}_C \cdot k_m \Big|_{U=0,2} \right) + v \cdot \ln(c_{O_2}) \quad \text{Glg. 6.5}$$

$$\ln \left(\frac{1}{0,6 \cdot m_{C,0}} \cdot \left. \frac{\Delta m_C}{\Delta t} \right|_{U=0,4} \right) = \ln \left(-\tilde{M}_C \cdot k_m \Big|_{U=0,4} \right) + v \cdot \ln(c_{O_2}) \quad \text{Glg. 6.6}$$

Die Auswertung der TG-Kurve erfolgt bei 20 und 40% Umsatz bezogen auf die wasser- und aschefreie Probensubstanz. Für eine vorläufig angenommene Reaktion erster Ordnung kann aus Gleichung 6.3 bzw. 6.4 die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei einem Umsatz von 20 bzw. 40% berechnet werden.

Zunächst werden vier bis fünf thermogravimetrische Messungen des Abbrandes bei verschiedenen Temperaturen und bei einem Sauerstoffanteil von 21 Vol.-% durchgeführt. Anschließend erfolgen Versuche bei einer festen Temperatur und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (10, 21, 50 und 100 Vol.-%). Die Meßpunkte werden als Funktion des natürlichen Logarithmus der Sauerstoffkonzentration aufgetragen (Abbildung 6.2) und die Reaktionsordnung aus der Steigung der Geraden bestimmt (Gleichungen 6.5 bzw. 6.6). Die Steigung der Ausgleichsgeraden wird durch eine Regressionsanalyse ermittelt. Die mathematischen Grundlagen der linearen Regression finden sich im Anhang A1.

Aus früheren Arbeiten an der Thermowaage geht hervor, daß die Bestimmung der Reaktionsordnung bei einer Temperatur hinreichend genau ist, auch wenn die Reaktionsordnung ihrerseits von der Temperatur abhängt [Zim96, Lnd96]. Mit dieser berechneten Reaktionsordnung werden die Meßdaten der Versuche bei Variation der Temperatur erneut ausgewertet, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt und in einem Arrhenius-Diagramm über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die in diesem ersten Arrhenius-Diagramm aufgetragenen k_m -Werte dienen erneut als Grundlage für die Bestimmung der Reaktionsordnung. Anschließend werden die Werte für das Arrhenius-Diagramm mit der korrigierten Reaktionsordnung neu berechnet. Die Iteration wird so lange durchgeführt, bis die Reaktionsordnung auf vier Stellen hinter dem Komma konstant bleibt.

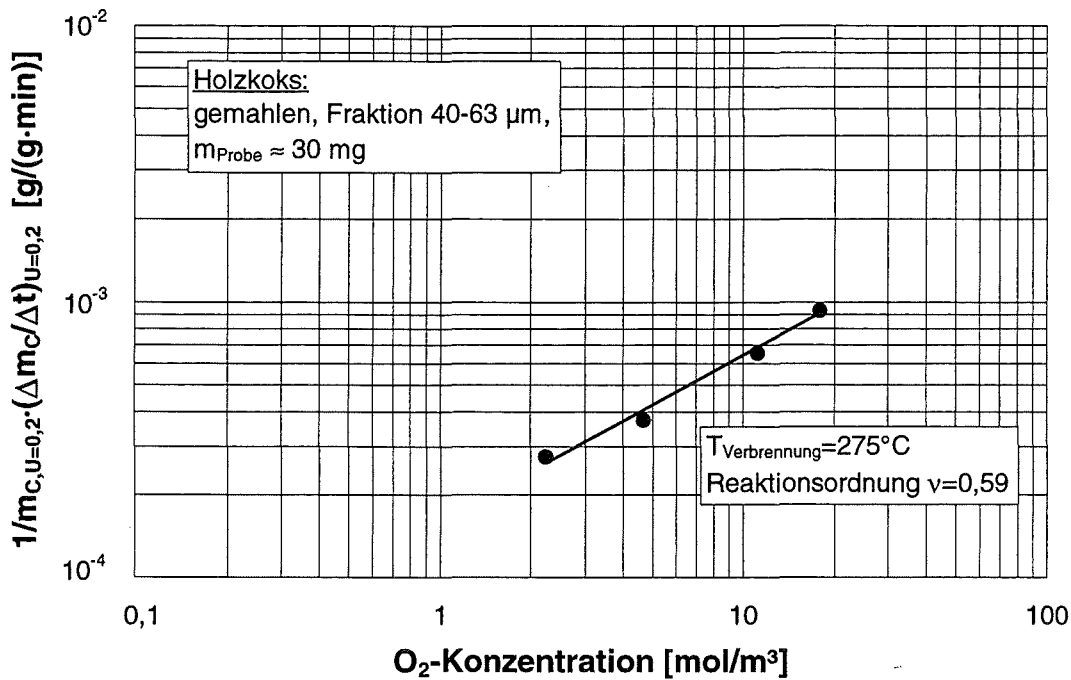


Abb. 6.2: Bestimmung der Reaktionsordnung von Holzkoaks

Die Abbildung 6.3 veranschaulicht das Arrhenius-Diagramm für Holzkoaks. Aus der Steigung der Geraden erhält man die Aktivierungsenergie E_A und aus dem Ordinatenabschnitt den Häufigkeitsfaktor $k_{m,0}$.

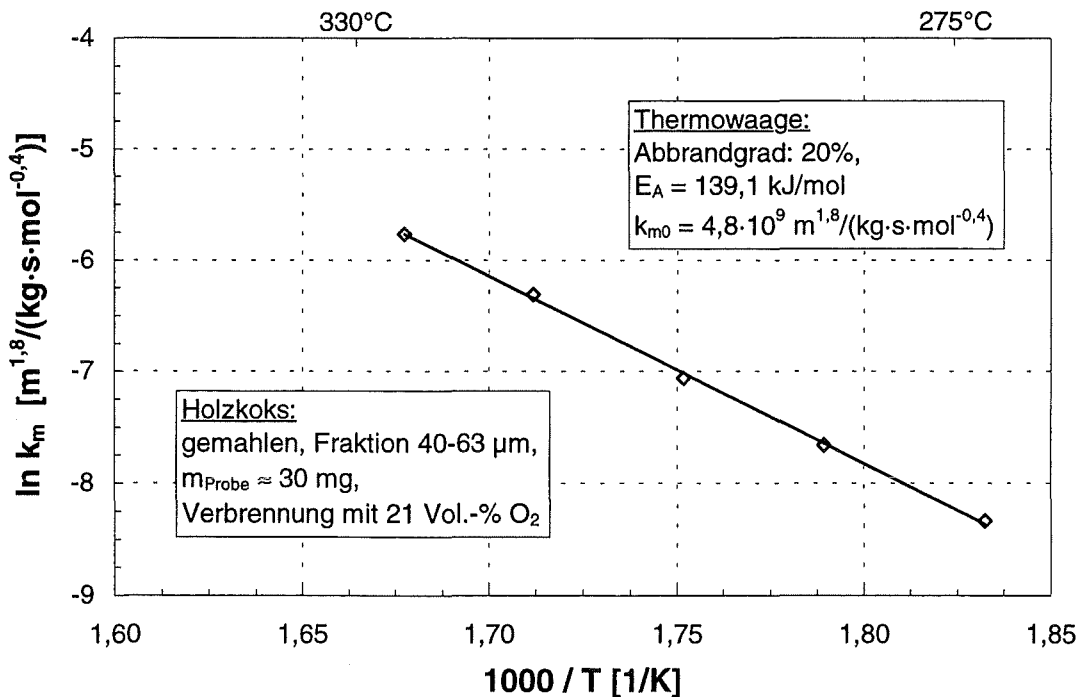


Abb. 6.3: Arrhenius-Diagramm von Holzkoaks

Die Auswertung und die Auftragung der beiden Diagramme wird für jeden Koks durchgeführt. Die Diagramme befinden sich im Anhang A2 bzw. A3.

6.1.2 Ermittelte reaktionskinetische Daten

Die ermittelten kinetischen Parameter sind als rein formale Größen anzusehen, weshalb ein Vergleich mit Daten aus der Literatur nur begrenzt möglich ist. Die aus den thermogravimetrischen Messungen bei 20% Umsatz bestimmten Daten sind in der Tabelle 6.1 als Übersicht dargestellt.

Tabelle 6.1: Reaktionskinetische Daten bei 20% Umsatz

	Reaktionsordnung ν [-]	Aktivierungsenergie E_A [kJ/mol]	Häufigkeitsfaktor $k_{m,0}$ [$m^{1,8}/(kg \cdot s \cdot mol^{-0,4})$]
Holzkoks	0,59	139,1	4,8E+09
Strohkoks	0,56	123,5	3,1E+08
DSD-Koks	0,61	116,8	2,5E+07
BRAM-Koks	0	214,3	1,9E+10
Steinkohlenkoks	0,58	150,5	3,8E+07
Braunkohlenkoks	0,61	137,1	5,9E+07

Ein Vergleich der Reaktionsordnungen der verschiedenen Koks zeigt, daß mit Ausnahme des BRAM-Kokses immer ein Wert nahe 0,6 berechnet wird. Der BRAM-Koks wird in der weiteren Diskussion der Ergebnisse nicht betrachtet, da angenommen werden muß, daß nicht der Kohlenstoffabbau, sondern die Zersetzung der mineralischen Bestandteile des Kokses gemessen wurde. Eine Analyse der Aschezusammensetzung ergab einen hohen Kalzium-, Aluminium- und Barium-Gehalt.

Die ermittelten Aktivierungsenergien reichen von 116 kJ/mol für den DSD-Koks bis zu 151 kJ/mol für den Steinkohlenkoks.

Durch eine gemeinsame Auftragung aller Meßwerte in einem Arrhenius-Diagramm können die Reaktivitäten der untersuchten Substanzen besser miteinander verglichen werden (Abbildung 6.4). Die nach steigender Reaktivität geordnete Reihenfolge der untersuchten Koks, im Diagramm von links nach rechts, lautet: Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, DSD-Koks, Holzkoks und schließlich Strohkoks als der reaktivste.

Bei der Bewertung dieses Arrhenius-Diagrammes ist zu beachten, daß geringe Abstände der Geraden schon Größenordnungen für die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bedeuten. Dies liegt zum einen an der logarithmischen Auftragung und zum anderen an der Darstellung eines großen Temperaturbereiches. Ein Vergleich der Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zwischen Holzkoks und Strohkoks bei 275°C verdeutlicht diesen Umstand. Der Wert für den Strohkoks ist mehr als doppelt so groß als der Wert für den Holzkoks ($k_{m,Strohkoks,275^\circ C}=4,9E-04$, $k_{m,Holzkoks,275^\circ C}=2,4E-04$). Extrapoliert man die Gerade des Steinkohlenkokses bis 275°C, so erhält man eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die im Vergleich zum Strohkoks um fast 18 Zehnerpotenzen kleiner ist ($k_{m,Steinkohlenkoks,275^\circ C}=8,6E-22$).

Die Güte der erhaltenen kinetischen Parameter wird über die Bestimmtheit der Regressionsanalyse ermittelt. Der Bestimmtheitsgrad der Arrhenius-Geraden liegt für alle untersuchten Koks bei einem Wert über 0,995. Zur Abschätzung des Fehlereinflusses

bei den einzelnen Messungen werden Reproduktionsversuche durchgeführt. Diese ergaben eine gute Übereinstimmung der Meßwerte.

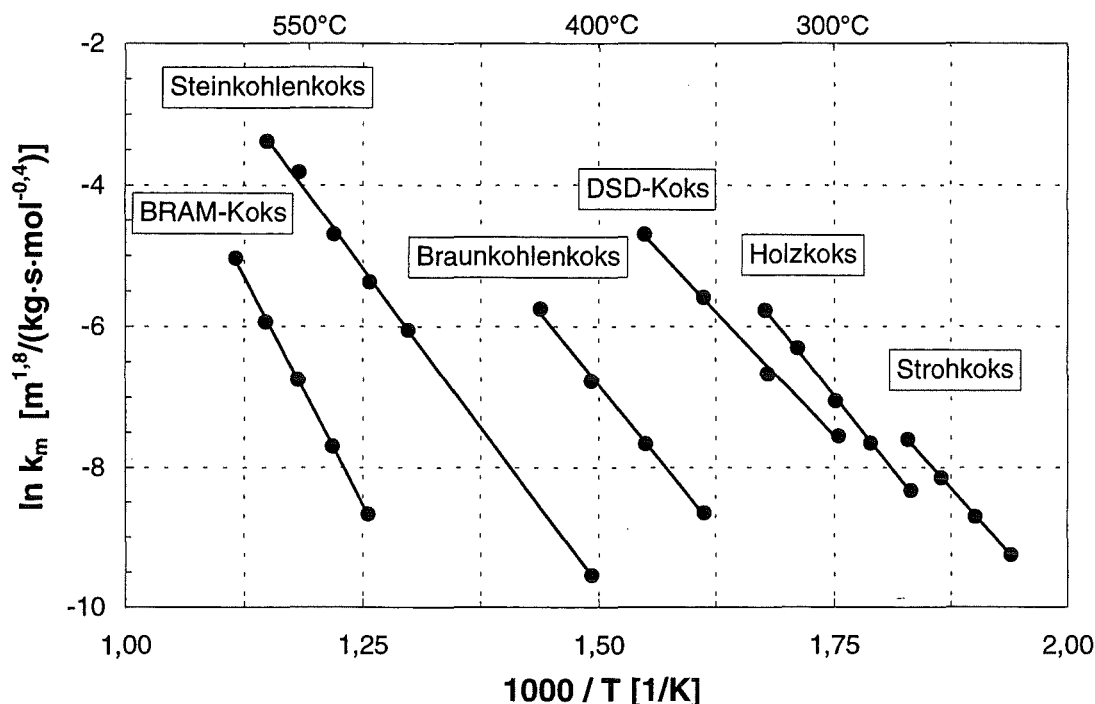


Abb. 6.4: Arrhenius-Diagramm

In der Literatur finden sich Werte für die Reaktionsordnung beim Abbrand von Kohlekoks mit Luft zwischen 0 und 1 [Ess81]. Eine Beurteilung der Reaktionsordnungen ist zudem schwierig, wenn unterschiedliche Versuchsapparate und verschiedene Auswertemethoden mit jeweils anderen Ansätzen und Annahmen zur Kinetik der ablaufenden Reaktionen verwendet werden.

Die Verbrennung verschiedener Steinkohlenkokse durch Gale erfolgte auf einer Thermowaage bei Temperaturen von 350 bis 525°C in einer Atmosphäre von 10 Vol.-% Sauerstoff. Die Reaktionsordnung wurde in Übereinstimmung mit unseren Meßwerten zu 0,6 bestimmt [Gal96].

Eine Übersicht über Versuche zur Ermittlung kinetischer Daten bei Kohlen und Koksen wird von Essenhigh gegeben [Ess81]. Er teilt die Ergebnisse als Funktion der Reaktionsordnung in drei Gruppen ein: Für Reaktionen nullter Ordnung liegt die Aktivierungsenergie zwischen 170 und 335 kJ/mol. Wenn sich die Reaktionsordnung zwischen null und eins bewegt, ergeben sich Aktivierungsenergien zwischen 80 und 210 kJ/mol, bei einer Reaktion erster Ordnung Werte von 12 bis 125 kJ/mol.

McDonalds bestimmte die Aktivierungsenergien von verschiedenen Steinkohlenkoksen auf einer Thermowaage in einem Temperaturbereich von 200 bis 700°C. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 bar ergaben sich Werte zwischen 115 und 121 kJ/mol [McD92].

Hecker führte thermogravimetrische Messungen im chemisch kontrollierten Bereich bei Temperaturen zwischen 280 und 480°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 bar durch. Er bestimmte die Abbrandgeschwindigkeiten von Steinkohlenkoksen bei 10, 25,

50 und 75% Umsatz und die Reaktionsordnung durch Variation des Sauerstoffpartialdruckes zwischen 0,03 und 0,15 bar. Die ermittelten Werte für die Reaktionsordnung liegen zwischen 0,53 und 0,74, die Aktivierungsenergien liegen zwischen 112 und 131 kJ/mol [Hec92].

6.1.3 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion des Umsatzes

Für den Abbrandversuch von Holzkoks bei 300°C ist in Abbildung 6.5 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz aufgetragen.

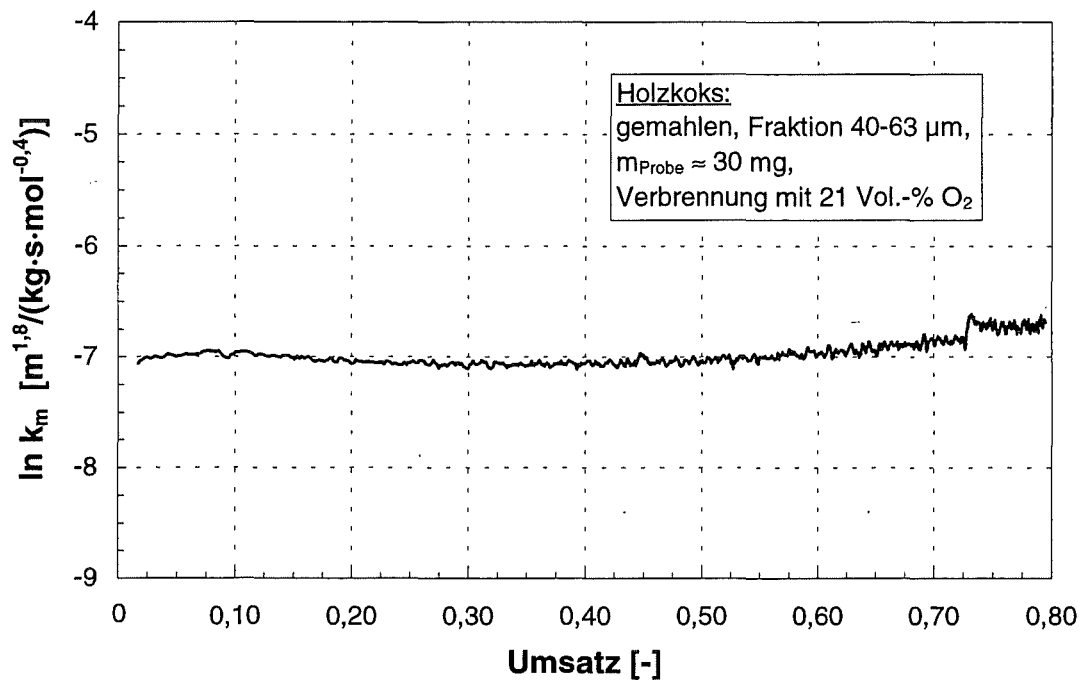


Abb. 6.5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion des Umsatzes bei 300°C

Es ergibt sich, daß bei der in dieser Arbeit durchgeführten massenbezogenen formal-kinetischen Auswertung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kaum vom Abbrandgrad abhängt. Dieses Verhalten zeigen alle untersuchten Koks, bis auf den Steinkohlenkoks. Hier bildet die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei einem Umsatz von 10% ein Maximum aus (siehe Anhang A4).

Sowohl Hecker als auch McDonalds fanden bei ihren Untersuchungen eine konstante Reaktionsrate über weite Bereiche des Abbrandes [Hec92, McD92].

6.1.4 Partikelgrößeneinfluß

Der Partikelgrößeneinfluß wird beispielhaft für Holzkoks bei 275°C untersucht. Die eingesetzten Partikelgrößen sind 40-63 µm, 80-100 µm und 400-450 µm. Die Auswertung dieser Versuche zeigt, daß bei den eingesetzten Partikelgrößen kein Einfluß des Partikeldurchmessers auf die kinetischen Daten zu erkennen ist. Das bedeutet, daß selbst bei Partikelgrößen um 450 µm die Reaktion im chemisch kontrollierten Bereich abläuft und keine Diffusionseinflüsse wirksam sind.

Bei einem weiteren Abbrandversuch bei 275°C wird ein Holzkokswürfel mit einer Kantenlänge von 5 mm eingesetzt. Bei dieser Größenordnung ist der beginnende Einfluß der Diffusion zu beobachten, da die gemessenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 25% geringer ausfallen, als bei den zuvor untersuchten Partikelgrößen.

Die aus den TG-Kurven berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Holzkoks, 20% Umsatz, 275°C

Holzkoks	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_m [m^{1,8}/(kg \cdot s \cdot mol^{0,4})]$
40-63 μm	2,28E-04
80-100 μm	2,25E-04
400-450 μm	2,31E-04
5 mm	1,68E-04

6.1.5 Einfluß der Pyrolyseaufheizrate

Zur Bestimmung des Einflusses der Pyrolyseaufheizrate wird in der Thermowaage Holz- und Strohkokse bei Aufheizraten von 5 und 20 K/min hergestellt und anschließend isotherm abgebrannt. Die Reaktivität dieser unter Thermowaagenbedingungen hergestellten Holz- und Strohpyrolysekokse wird mit der Reaktivität der unter Wirbelschichtbedingungen bei hohen Aufheizraten hergestellten Kokse verglichen.

In Abbildung 6.6 sind die Versuchsergebnisse für Holzkoks in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Die Meßwerte der bei 5 K/min hergestellten Thermowaagenkokse sind als ausgefüllte Rauten dargestellt, die bei einer Aufheizrate von 20 K/min pyrolysierten Kokse als ausgefüllte Quadrate. Der Vergleich zwischen Thermowaagen- und Wirbelschichtkoksen zeigt eine deutlich geringere Reaktivität bei den Wirbelschichtkoksen. Eine steigende Pyrolyseaufheizrate bewirkt demnach eine sinkende Reaktivität der hergestellten Kokse. Diese Tendenz läßt sich auch bei dem Vergleich der beiden Thermowaagenkokse untereinander erkennen, allerdings liegen die Werte so nahe zusammen, daß der Betrag der Differenz in den Bereich des Fehlereinflusses rückt. Die Strohkokse verhalten sich ebenso, was aus dem Diagramm im Anhang A5 ersichtlich ist.

In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben zum Einfluß der Pyrolyseaufheizrate auf die Reaktivität der Rückstandskokse. Nach Untersuchungen von Cai wird die Reaktivität mit steigender Aufheizrate bei der Pyrolyse größer, da bei hohen Aufheizraten mit einer vermehrten und beschleunigten Bildung flüchtiger Bestandteile zu rechnen ist. Dies führt zu einem Koks mit größerer Porosität und damit höherer Reaktivität [Cai96]. Im Gegensatz dazu ermittelte Gale eine abnehmende Reaktivität bei ansteigender Aufheizrate. Gale stellt fest, daß die verschiedenen Einflußparameter, insbesondere die Verweilzeit bei der Pyrolyseendtemperatur und die Aufheizrate bei früheren Untersuchungen häufig nicht getrennt betrachtet wurden [Gal96].

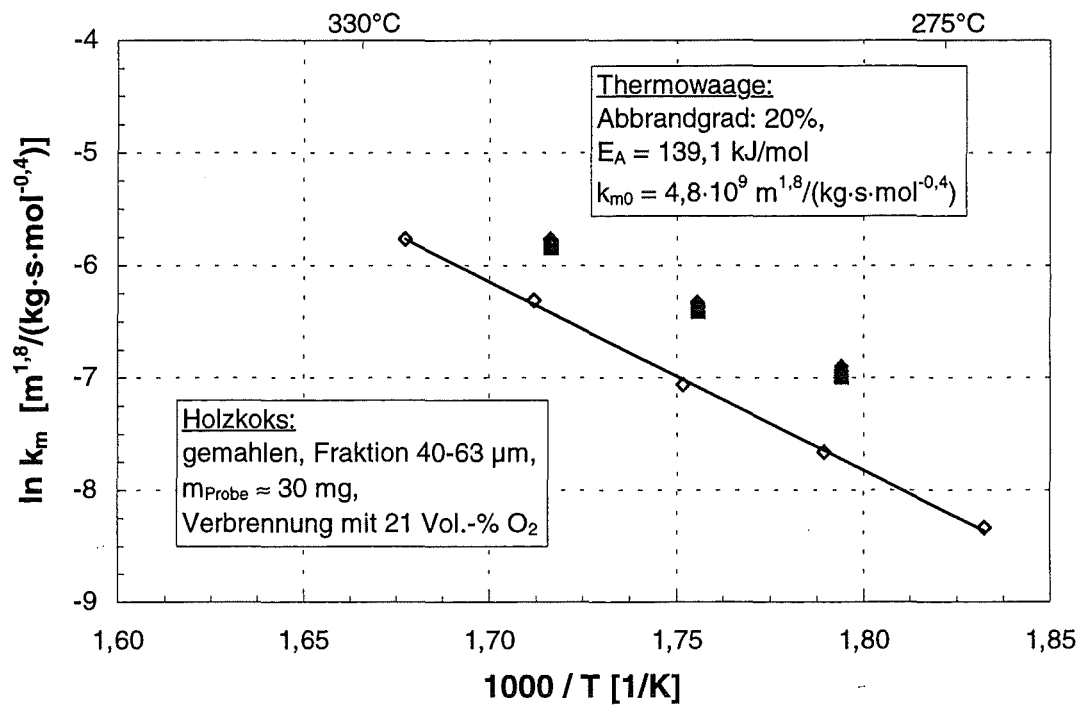


Abb. 6.6: Einfluß der Pyrolyseaufheizrate auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

6.2 Grenzfallbetrachtung an der Thermowaage

Ziel dieser auf den ermittelten reaktionskinetischen Daten basierenden Grenzfallbetrachtung ist der Nachweis, daß unter den Bedingungen, bei der die Messungen auf der Thermowaage durchgeführt wurden, jeglicher Diffusionseinfluß vernachlässigt werden kann. Dies ist die Voraussetzung zur Bestimmung brennstoffspezifischer reaktionskinetischer Daten im chemisch kontrollierten Bereich [Hed58]. Die Berechnung der Stoffdaten des Gasgemisches stützt sich auf die Vorgehensweise von Roll [Rol94].

6.2.1 Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Formeln und Ansätze, auf denen die modellmäßige Beschreibung basiert, werden im Folgenden aufgeführt. Im Anschluß an die Gleichungen werden die jeweils berechneten Werte für den Abbrand von Holzkoaks bei 600°C in einer Atmosphäre von 79 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff zur Veranschaulichung der Berechnung tabellarisch dargestellt.

Die zur Berechnung benötigten Konstanten sind aus Tabelle 6.3 ersichtlich.

Tabelle 6.3: Konstanten [Rei88]

Molmasse O_2	\tilde{M}_{O_2}	[g/mol]	32,00
Molmasse N_2	\tilde{M}_{N_2}	[g/mol]	28,01
Kraftkonstante O_2	$\varepsilon/k_B(\text{O}_2)$	[K]	106,7
Kraftkonstante N_2	$\varepsilon/k_B(\text{N}_2)$	[K]	71,4
Stoßdurchmesser O_2	$\sigma(\text{O}_2)$	[pm]	346,7
Stoßdurchmesser N_2	$\sigma(\text{N}_2)$	[pm]	379,8

Als charakteristische Länge für die Berechnung der Diffusionseinflüsse wird die Höhe der Feststoffschüttung auf dem Probenpfännchen zu 1 mm angenommen. Die Reaktionsordnung wird aus den experimentell ermittelten Daten übernommen.

6.2.1.1 Berechnung der Versuchsparameter

Zunächst erfolgt die Berechnung des Gasvolumenstromes:

$$\dot{V}_{\text{Ofen}} = \dot{V}_{\text{Gas}}(\text{NTP}) \cdot \frac{T}{T_m} \quad \text{Glg. 6.7}$$

Die Sauerstoffkonzentration ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz zu:

$$c_{\text{O}_2} = \frac{y_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{ges}}}{R_0 \cdot T} \quad \text{Glg. 6.8}$$

Tabelle 6.4: Versuchsparameter für Holzkoks bei 600°C

Material	Holzkoks		
Durchmesser Tiegel	d_T	[m]	0,017
Durchmesser Schutzrohr	d_i	[m]	0,027
Höhe der Feststoffschüttung	d_s	[m]	0,001
Druck	p_{ges}	[bar]	1,01325
Temperatur Meßgerät	T_M	[K]	293,15
Temperatur Ofen	T	[K]	873,15
Volumenstrom	\dot{V}_{Ofen}	[m ³ /s]	4,96E-06
Stoffmengenanteil O ₂	y_{O_2}	[-]	0,21
O ₂ Konzentration	c_{O_2}	[mol/m ³]	2,93

6.2.1.2 Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Gasgemisch

Der nächste Schritt ist die Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Gasgemisch aus Sauerstoff und Stickstoff [Rei88, Jak91]. Zunächst wird die mittlere Molmasse der Gasmischung aus den Molanteilen der Komponenten und ihrer Molekulargewichte berechnet.

$$\tilde{M}_{\text{Gemisch}} = y_{\text{O}_2} \cdot \tilde{M}_{\text{O}_2} + (1 - y_{\text{O}_2}) \cdot \tilde{M}_{\text{N}_2} \quad \text{Glg. 6.9}$$

Die Dichte des Gasgemisches ergibt sich aus:

$$\rho_{\text{Gemisch}} = \frac{p_{\text{ges}} \cdot \tilde{M}_{\text{Gemisch}}}{R_0 \cdot T} \quad \text{Glg. 6.10}$$

Unter Berücksichtigung der Porosität berechnet sich die scheinbare Dichte nach:

$$\rho_{\text{Schein}} = \frac{\rho_{\text{Schüttung}}}{1 - \varepsilon} \quad \text{Glg. 6.11}$$

Den binären Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Stickstoff erhält man bis zu einem Gesamtdruck von 25 bar aus der Gleichung:

$$\delta_{O_2,N_2} = 0,001834 \cdot \frac{T^{1,5}}{p_{ges}} \cdot \sqrt{\frac{\tilde{M}_{O_2} + \tilde{M}_{N_2}}{\tilde{M}_{O_2} \cdot \tilde{M}_{N_2}}} \cdot \frac{1}{\sigma^2 \cdot \Omega_D} \quad \text{Glg. 6.12}$$

Zur Bestimmung des Stoßintegrals wird eine mittlere Kraftkonstante verwendet:

$$\frac{\varepsilon}{k_{B O_2,N_2}} = \left(\frac{\varepsilon}{k_{B O_2}} \cdot \frac{\varepsilon}{k_{B N_2}} \right)^{0,5} \quad \text{Glg. 6.13}$$

Die folgende empirische Gleichung gibt das Stoßintegral wieder:

$$\Omega_D = 0,667 + 0,855 \cdot \frac{\varepsilon}{k_{B O_2,N_2}} \cdot \frac{1}{T} - 7,7 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B O_2,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^2 - 1,4 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B O_2,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-3} + 1,4 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B O_2,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-4} \quad \text{Glg. 6.14}$$

Der mittlere Stoßdurchmesser berechnet sich aus:

$$\sigma = 0,5 \cdot (\sigma_{O_2} + \sigma_{N_2}) \quad \text{Glg. 6.15}$$

Tabelle 6.5: Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Molmasse der Mischung	$\tilde{M}_{\text{Gemisch}}$	[g/mol]	28,85
Dichte der Mischung	ρ_{Gemisch}	[kg/m ³]	0,40
Dichte der Schüttung	$\rho_{\text{Schütt}}$	[kg/m ³]	122
Scheinbare Dichte	ρ_{Schein}	[kg/m ³]	203
Porosität der Schüttung	ε	[-]	0,4
Stoßdurchmesser	σ	[pm]	363,25
Kraftkonstante O₂,N₂	$\varepsilon/k_B(O_2,N_2)$	[K]	87,3
Stoßintegral Diffusion	Ω_D	[-]	0,78
Diffusionskoeffizient N₂,O₂	δ_{O_2,N_2}	[m ² /s]	1,22E-04

6.2.1.3 Berechnung der Gasviskositäten

Anschließend werden die Gasviskositäten ermittelt [Jak91, Bau89].

Das Stoßintegral der Viskosität berechnet sich aus der empirischen Gleichung:

$$\Omega_{V,O_2} = 0,725 + 0,97 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,O_2}} \cdot \frac{1}{T} \right) - 0,105 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,O_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^2 - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,O_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,O_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-4} \quad \text{Glg. 6.16}$$

$$\Omega_{V,N_2} = 0,725 + 0,97 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right) - 0,105 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^2 - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_{B,N_2}} \cdot \frac{1}{T} \right)^{-4} \quad \text{Glg. 6.17}$$

Die dynamischen Viskositäten der reinen Komponenten ergeben sich aus:

$$\eta_{O_2} = 0,026693 \cdot \frac{\sqrt{\tilde{M}_{O_2} \cdot T}}{\sigma_{O_2}^2 \cdot \Omega_{V,O_2}} \quad \text{Glg. 6.18}$$

$$\eta_{N_2} = 0,026693 \cdot \frac{\sqrt{\tilde{M}_{N_2} \cdot T}}{\sigma_{N_2}^2 \cdot \Omega_{V,N_2}} \quad \text{Glg. 6.19}$$

Die folgende Gleichung ermöglicht die Berechnung der dynamischen Viskosität des Gasgemisches bei niedrigen Drücken:

$$\eta_{O_2,N_2} = \frac{y_{O_2} \cdot \eta_{O_2}}{y_{O_2} + (1 - y_{O_2}) \cdot \Phi_{O_2,N_2}} + \frac{(1 - y_{O_2}) \cdot \eta_{N_2}}{y_{O_2} \cdot \Phi_{N_2,O_2} + (1 - y_{O_2})} \quad \text{Glg. 6.20}$$

Zur Bestimmung des Parameters Φ_{N_2,O_2} wird die von Wilke entwickelte Korrelation verwendet:

$$\Phi_{N_2,O_2} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\eta_{N_2}}{\eta_{O_2}} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_{N_2}} \right)^{0,25} \right)^2}{\left(8 \cdot \left(1 + \frac{\tilde{M}_{N_2}}{\tilde{M}_{O_2}} \right) \right)^{0,5}} \quad \text{Glg. 6.21}$$

$$\Phi_{O_2,N_2} = \frac{\eta_{O_2} \cdot \tilde{M}_{N_2}}{\eta_{N_2} \cdot \tilde{M}_{O_2}} \cdot \Phi_{N_2,O_2} \quad \text{Glg. 6.22}$$

Die kinematische Viskosität des Gasgemisches wird bestimmt nach:

$$v_{O_2, N_2} = \frac{\eta_{O_2, N_2}}{\rho_{\text{Gemisch}}} \quad \text{Glg. 6.23}$$

Tabelle 6.6: Berechnung der Gasviskositäten

Stoßintegral Viskosität O ₂	Ω_{V, O_2}	[-]	0,84
Stoßintegral Viskosität N ₂	Ω_{V, N_2}	[-]	0,80
Viskosität O ₂	η_{O_2}	[Pa·s]	4,41E-05
Viskosität N ₂	η_{N_2}	[Pa·s]	3,61E-05
	Φ_{N_2, O_2}	[-]	0,97
	Φ_{O_2, N_2}	[-]	1,03
Gemischviskosität, dyn.	η_{O_2, N_2}	[Pa·s]	3,77E-05
Gemischviskosität, kinemat.	ν_{O_2, N_2}	[m ² /s]	9,37E-05

6.2.1.4 Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten erfolgt nach Gleichungen, die dem VDI-Wärmeatlas entnommen sind [VDI88]:

$$\beta = \frac{Sh \cdot \delta_{O_2, N_2}}{d_s} \quad \text{Glg. 6.24}$$

Die Sherwood-Kennzahl besteht aus einem laminaren und einem turbulenten Anteil:

$$Sh = 2 + \sqrt{Sh_{\text{lam}}^2 + Sh_{\text{turb}}^2} \quad \text{Glg. 6.25}$$

$$Sh_{\text{lam}} = 0,664 \cdot (Re)^{0,5} \cdot (Sc)^{0,33} \quad \text{Glg. 6.26}$$

$$Sh_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot (Sc^{0,66} - 1)} \quad \text{Glg. 6.27}$$

Desweiteren wird die Schmidt- und die Reynolds-Kennzahl benötigt:

$$Sc = \frac{\nu_{O_2, N_2}}{\delta_{O_2, N_2}} \quad \text{Glg. 6.28}$$

$$Re = \frac{u_{\text{leer}} \cdot d_s}{\nu_{O_2, N_2}} \quad \text{Glg. 6.29}$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit im Verbrennungsofen ergibt sich aus:

$$u_{\text{leer}} = \frac{\dot{V}_{\text{Ofen}}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_i^2} \quad \text{Glg. 6.30}$$

Tabelle 6.7: Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Leerrohrgeschwindigkeit	U_{leer}	[m/s]	8,67E-03
Schmidt-Kennzahl	Sc	[-]	0,7680
Reynolds-Kennzahl	Re	[-]	0,0925
Sherwood laminar	Sh_{lam}	[-]	0,1849
Sherwood turbulent	Sh_{turb}	[-]	0,0085
Sherwood	Sh	[-]	2,1851
Stoffübergangskoeffizient	β	[m/s]	0,2667

6.2.1.5 Porennutzungsgrad und spezifische äußere Oberfläche

Der Porennutzungsgrad berechnet sich aus [Hed58]:

$$\eta = \frac{1}{\varphi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(3 \cdot \varphi)} - \frac{1}{3 \cdot \varphi} \right) \quad \text{Glg. 6.31}$$

Das Thielemodul wird nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\varphi = \frac{d_s}{6} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{\text{Schein}} \cdot k_{m,\text{intr.}}}{\delta_{\text{eff}}}} \quad \text{Glg. 6.32}$$

Der effektive Diffusionskoeffizient wird durch die Annahme berechnet:

$$\delta_{\text{eff}} = 0,1 \cdot \delta_{\text{O}_2, \text{N}_2} \quad \text{Glg. 6.33}$$

Die experimentell bestimmten kinetischen Parameter, also die Aktivierungsenergie, der Häufigkeitsfaktor und die Reaktionsordnung, werden dem Modell als intrinsische Kinetikdaten zugrunde gelegt. Das Arrhenius-Gesetz besagt:

$$k_{m,\text{intr.}} = k_{m0} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_0 \cdot T}\right) \quad \text{Glg. 6.34}$$

Die spezifische äußere Oberfläche wird angenommen zu:

$$a_m = \frac{\pi \cdot d_T^2}{4 \cdot m_{C,U=0,2}} \quad \text{Glg. 6.35}$$

Tabelle 6.8: Berechnung Porennutzungsgrad und spezifische äußere Oberfläche

Reaktionsordnung	ν	[-]	0,5901
Häufigkeitsfaktor	$k_{m,0}$	$[m^{3\nu}/(kg \cdot s \cdot mol^{\nu-1})]$	4,79E+09
Aktivierungsenergie	E_A	[kJ/mol]	139,1
intrinsische Reaktionsgeschw.konst.	$k_{m,\text{intr}}$	$[m^{3\nu}/(kg \cdot s \cdot mol^{\nu-1})]$	2,28E+01
Diffusionskoeffizient effektiv	δ_{eff}	[m/s]	1,22E-05

Scheinbare Dichte	ρ_{Schein}	[kg/m ³]	203
Thielemodul	φ	[-]	3,2497
Porennutzungsgrad	η	[-]	0,2762
Masse an C bei U=0,2	$m_{\text{C,U=0,2}}$	[kg]	1,97E-05
C-Gehalt	x_{C}	[-]	0,8214
Probenmasse	$m_{\text{Probe,0}}$	[kg]	3,00E-05
Spez. äußere Oberfläche	a_{m}	[m ² /kg]	11,51

6.2.1.6 Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Als letzter Schritt werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Für die Grenzschichtdiffusion bei beliebiger Reaktionsordnung wird angenommen:

$$k_{\text{m,diff}} = \beta \cdot a_{\text{m}} \cdot c_{\text{O}_2}^{1-\nu} \quad \text{Glg. 6.36}$$

Aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Grenzschichtdiffusion, der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und dem Porennutzungsgrad wird schließlich aus Gleichung 6.37 und nach Hedden [Hed58] die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt:

$$k_{\text{m,eff}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta \cdot a_{\text{m}} \cdot c_{\text{O}_2}^{1-\nu}} + \frac{1}{\eta \cdot k_{\text{m,intr.}}}} \quad \text{Glg. 6.37}$$

Tabelle 6.9: Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

intr. Rkts.geschw.konst.	$k_{\text{m,intr}}$	[m ^{3ν} /(kg·s·mol ^{ν-1})]	2,28E+01
Grenzschichtdiffusion	$k_{\text{m,diff}}$	[m ^{3ν} /(kg·s·mol ^{ν-1})]	4,77E+00
effekt. Rkts.geschw.konst.	$k_{\text{m,eff}}$	[m ^{3ν} /(kg·s·mol ^{ν-1})]	2,72E+00

Die in Tabelle 6.9 aufgeführten Werte zeigen, daß der Abbrand von Holzkoks bei 600°C nicht mehr im chemisch kontrollierten Bereich abläuft, da die Grenzschichtdiffusion die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante deutlich vermindert.

6.2.2 Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 325°C

In der Tabelle 6.10 sind die Werte für die Grenzwertbetrachtung beim Abbrand von Holzkoks mit 21 Vol.-% Sauerstoff bei 325°C aufgeführt. Dies ist die höchste Temperatur, bei der auf der Thermowaage mit diesem Koks Versuche durchgeführt wurden. Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist 3 Zehnerpotenzen kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Grenzschichtdiffusion. Der Abbrand erfolgte daher im chemisch kontrollierten Bereich.

Tabelle 6.10: Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 325°C

intr. Rkts.geschw.konst.	$k_{m,intr}$	$[m^{3v}/(kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	3,41E-03
Grenzschichtdiffusion	$k_{m,diff}$	$[m^{3v}/(kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	3,03E+00
effekt. Rkts.geschw.konst.	$k_{m,eff}$	$[m^{3v}/(kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	3,40E-03

6.2.3 Visual Basic Implementierung

Die Grenzfallbetrachtung wird in einem Visual Basic Modul in Excel implementiert, um Parameterstudien über einen weiten Temperaturbereich zu ermöglichen. Die Variation der Parameter soll klären, wie groß der Einfluß der getroffenen Annahmen auf das Ergebnis der Berechnung ist. Die Beispieldiagramme, die im Folgenden aufgeführt sind, beziehen sich nur auf Holzkoks. Die entsprechenden Diagramme für alle anderen Substanzen befinden sich im Anhang A6.

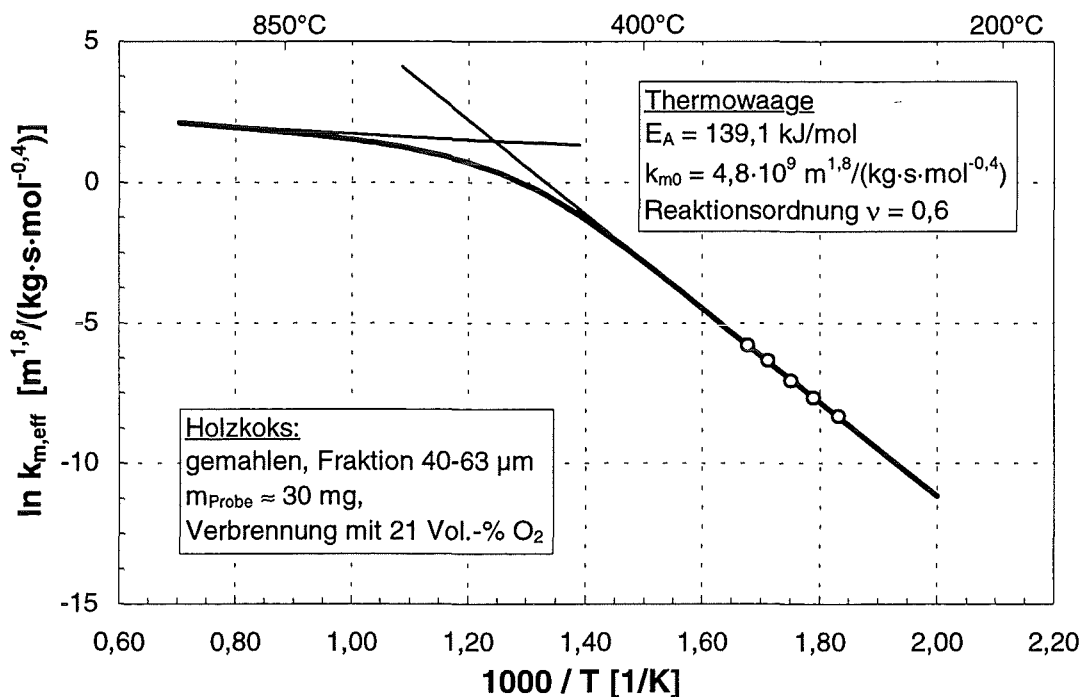


Abb. 6.7: Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Holzkoks

Die Abbildung 6.7 zeigt die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Holzkoks in dem Temperaturbereich von 225-1150°C. Zusätzlich sind die an der Thermowaage bestimmten Werte eingetragen. Nach dieser Grenzfallberechnung würde der Übergang vom chemisch kontrollierten zum Porendiffusionsbereich erst bei einer Temperatur von 425°C beginnen.

6.2.3.1 Variation der Schichtdicke der Probenfeststoffschüttung

Die bei der Variation der Schichtdicke der Feststoffschüttung auf dem Probenpfännchen eintretenden Veränderungen sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Schichtdicke wird als charakteristische Länge in der Berechnung der Diffusion verwendet, da der Sauerstoff bis zur untersten Partikelschicht der Feststoffschüttung für einen chemisch kontrollierten Abbrand vordringen muß. Für die Grenzfallberechnung wird eine

Schichtdicke von 1 mm gewählt, die unter Versuchsbedingungen unterschritten wird. Bei einer Schichtdicke von 10 mm bei sonst unveränderten Bedingungen zeigt sich bereits bei Temperaturen um 350°C ein Einfluß der Diffusion.

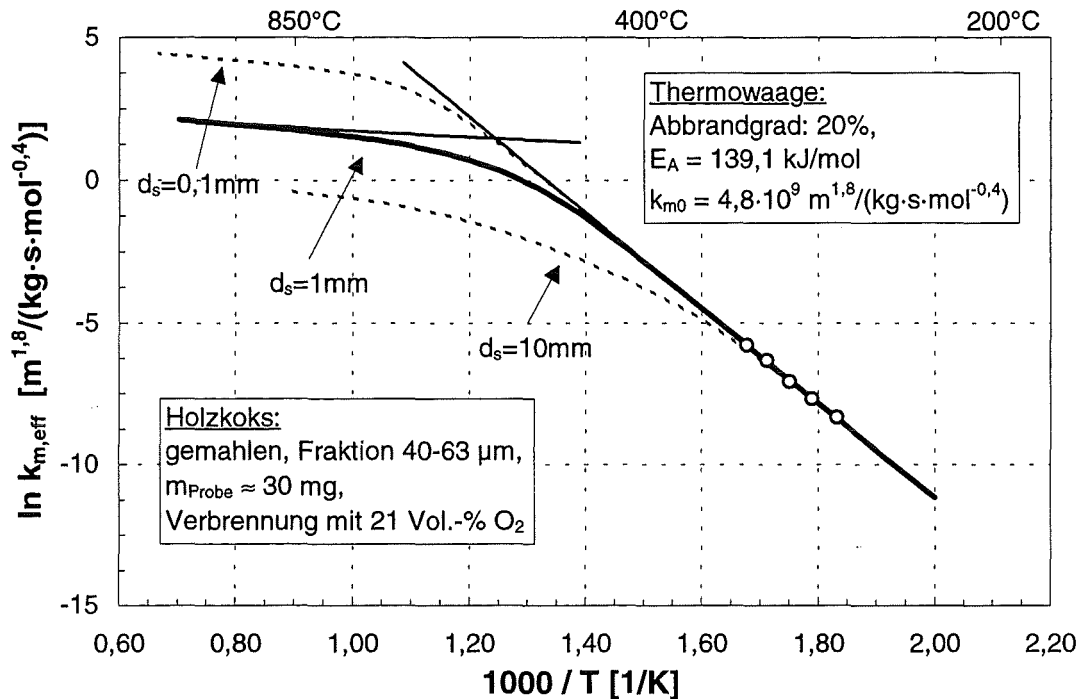


Abb. 6.8: Variation der Schichtdicke der Feststoffschüttung

6.2.3.2 Variation der spezifischen äußeren Oberfläche

In der Abbildung 6.9 ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Variation der spezifischen äußeren Oberfläche dargestellt. Je kleiner die spezifische äußere Oberfläche gewählt wird, desto niedriger ist die Temperatur, bei der eine Diffusionsbeeinflussung eintritt. Für die in der Grenzfallberechnung verwendete spezifische äußere Oberfläche wurde die Oberfläche des Probenpfännchens gewählt. Selbst bei einer weiteren Verkleinerung der spezifischen äußeren Oberfläche um den Faktor 10 tritt eine Diffusionsbeeinflussung erst bei 400°C ein.

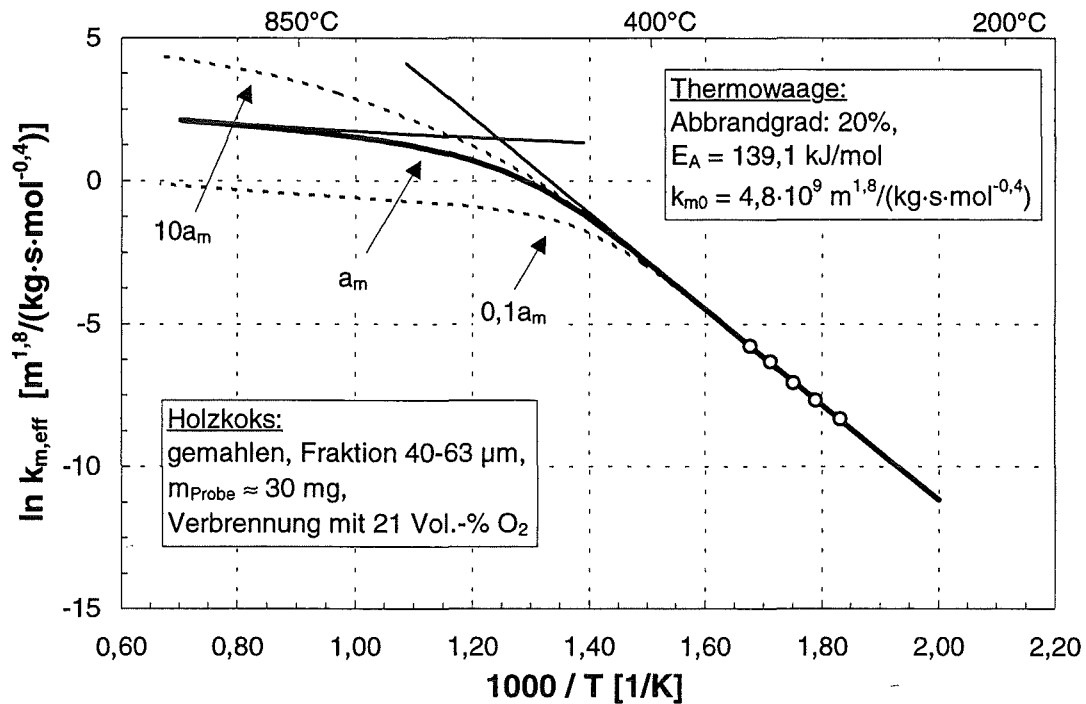


Abb. 6.9: Variation der spezifischen äußeren Oberfläche

6.2.3.3 Variation der Schüttdichte und des effektiven Diffusionskoeffizienten

Die Veränderung der Schüttdichte und des effektiven Diffusionskoeffizienten zeigen einen ähnlichen Einfluß auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Beide Parameter bestimmen die Breite des Porendiffusionsbereiches.

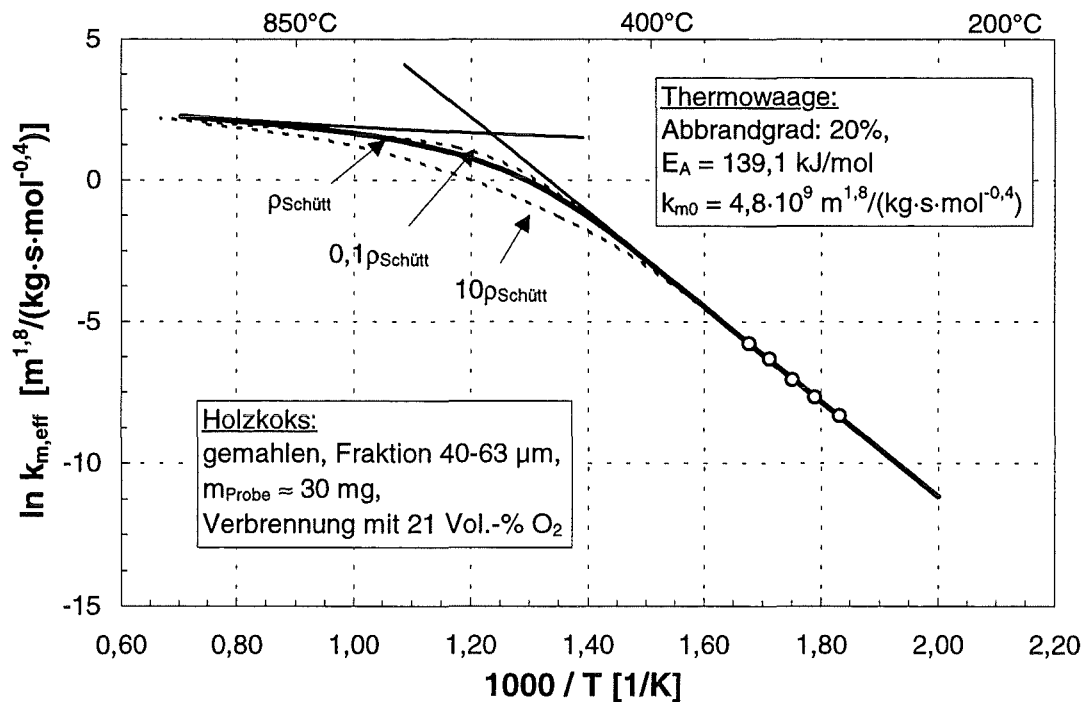


Abb. 6.10: Variation der Schüttdichte

Je größer der effektive Diffusionskoeffizient und je kleiner die Schüttdichte, desto kleiner wird der Temperaturbereich, in dem die Porendiffusion beobachtet werden kann. Aus den Abbildungen 6.10 und 6.11 ist zudem ersichtlich, daß bei einem kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten und einer großen Schüttdichte der diffusionsbeeinflusste Bereich schon bei niedrigeren Temperaturen beginnt.

Selbst bei Annahme einer 10-fach größeren als der gemessenen Schüttdichte, liegt der durch Diffusion beeinflusste Temperaturbereich um 50 K über der maximalen Temperatur, bei der Versuche auf der Thermowaage durchgeführt wurden.

Dies trifft ebenso für einen um den Faktor 10 verminderten effektiven Diffusionskoeffizienten zu.

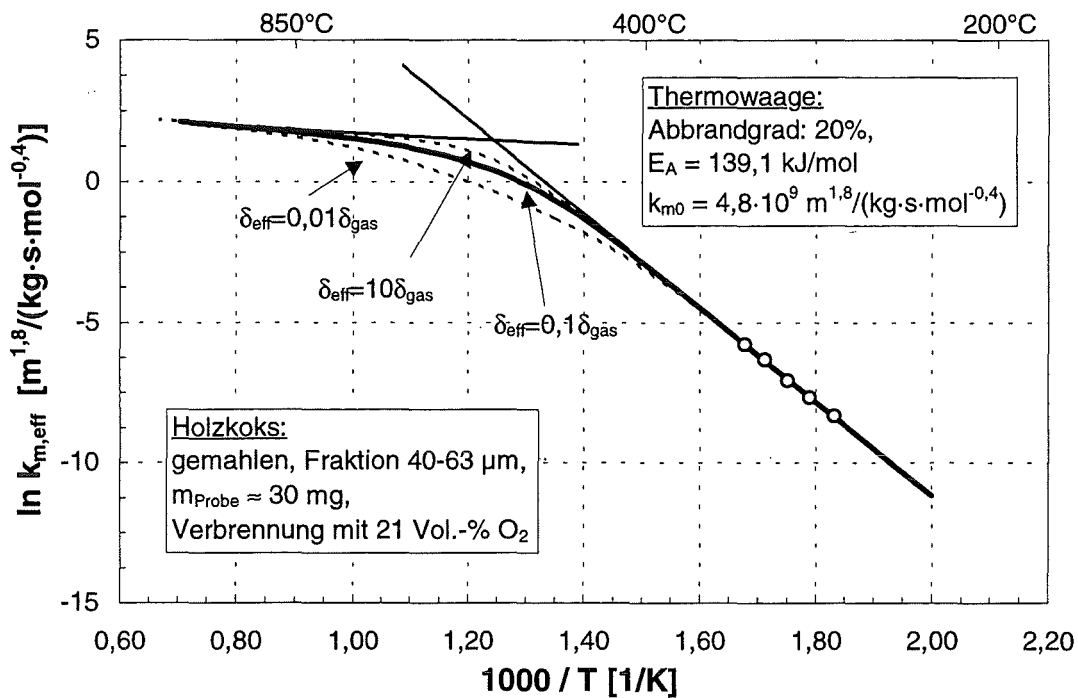


Abb. 6.11: Variation des effektiven Diffusionskoeffizienten

6.3 Messungen an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht

Der Ausgangspunkt für die Auswertung der Messungen an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht sind die im 5. Kapitel in den Abbildungen 5.4 und 5.5 aufgeführten Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Abgas.

6.3.1 Auswertung der isothermen Verbrennungsversuche bei 600°C

Aus dem Verlauf der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen im Abgas wird mit Hilfe des Eichungssignals der zu jedem Versuchszeitpunkt abbrennende Massenstrom an Kohlenstoff berechnet. In der Abbildung 6.12 ist der abbrennende Kohlenstoffmassenstrom über der Zeit aufgetragen. Diese Reaktionsrate zeigt den gleichen stark schwankenden Verlauf wie die im Abgas gemessenen Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen.

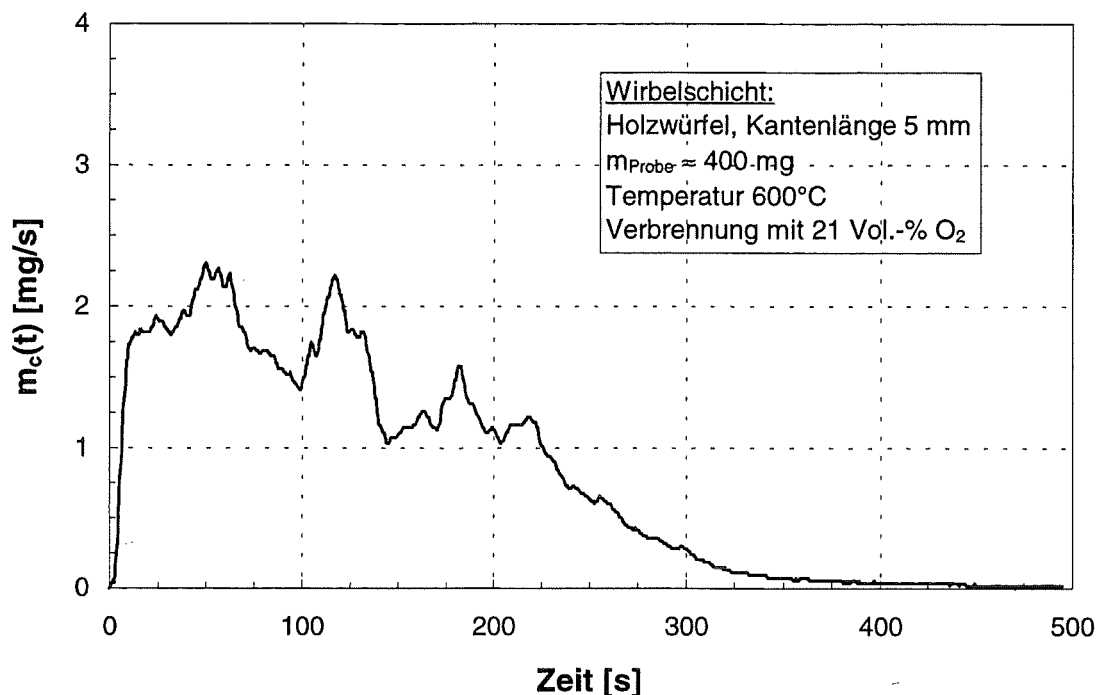


Abb. 6.12: Abbrennender Kohlenstoffmassenstrom über der Zeit

Die Reaktionsrate wird aufsummiert und analog den Versuchen auf der Thermowaage als Massenabnahme über der Zeit aufgetragen. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise für Holzkoks bei einer Verbrennungstemperatur von 600°C veranschaulicht das Diagramm 6.13. Der Verlauf der Massenabnahme zeigt durch die Aufsummierung keine stark schwankenden Werte, wie es bei der zugrunde liegenden Reaktionsrate der Fall ist.

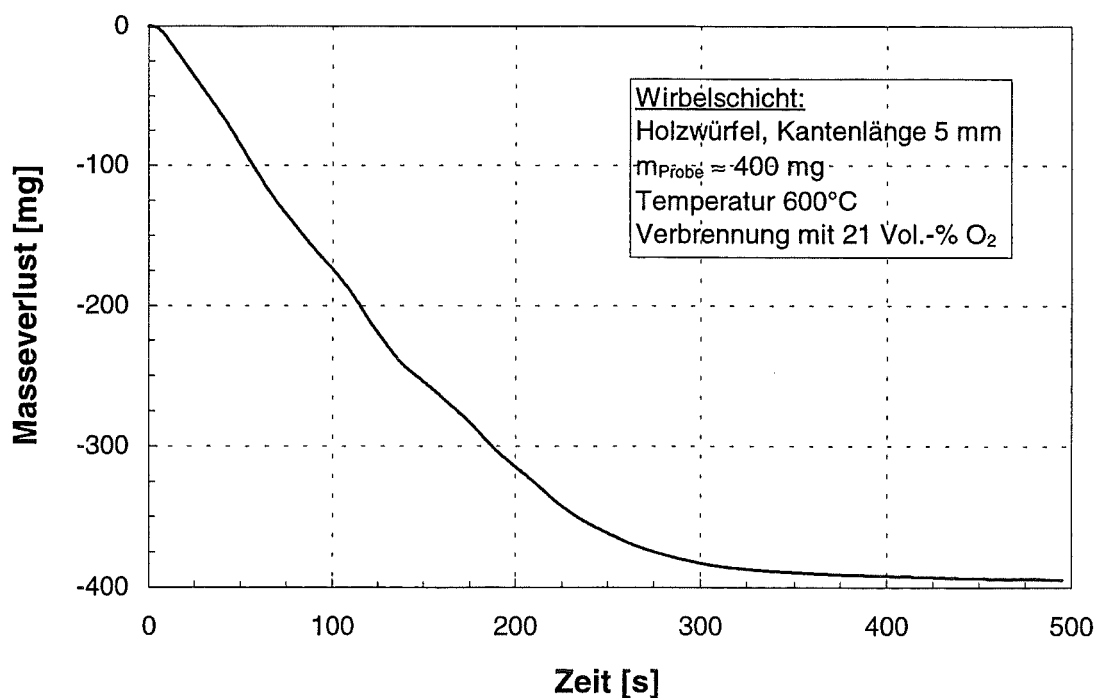


Abb. 6.13: TG-Diagramm Wirbelschicht bei 600°C

Die Auswertung zur Berechnung der reaktionskinetischen Daten erfolgt dann analog den in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Gleichungen 6.1 bis 6.4 für die Auswertung der Massenverlustkurve an der Thermowaage. Da keine Versuche unter Variation des Sauerstoffpartialdruckes durchgeführt wurden, wird die auf der Thermowaage bestimmte Reaktionsordnung übernommen. Die für die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechneten Werte werden in einem Arrhenius-Diagramm über der reziproken Temperatur aufgetragen (siehe Kapitel 6.4).

Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über dem Umsatz wird ebenfalls bestimmt, wobei sich nach dem Anlaufverhalten ein fast konstanter Wert für k_m ergibt (siehe Anhang A7).

6.3.2 Auswertung der isothermen Verbrennungsversuche unter 350°C

In der Abbildung 6.14 ist die berechnete Massenabnahme von Holzkoks bei einer Verbrennungstemperatur von 310°C über der Zeit aufgetragen. Zu Beginn des Versuches nimmt die Masse durch den Abbrand der verbliebenen Schwerflüchtigen stärker ab, bevor die Verbrennung des Holzkokes beobachtet werden kann. Nachdem ein Abbrandgrad von ca. 50% erreicht ist, wird der verbliebene Restkoks bei leicht höheren Temperaturen verbrannt. Das Aufheizen ermöglicht zum einen das Überprüfen der Kohlenstoffbilanz und zum anderen die Begrenzung der Versuchsdauer auf weniger als 12 Stunden.

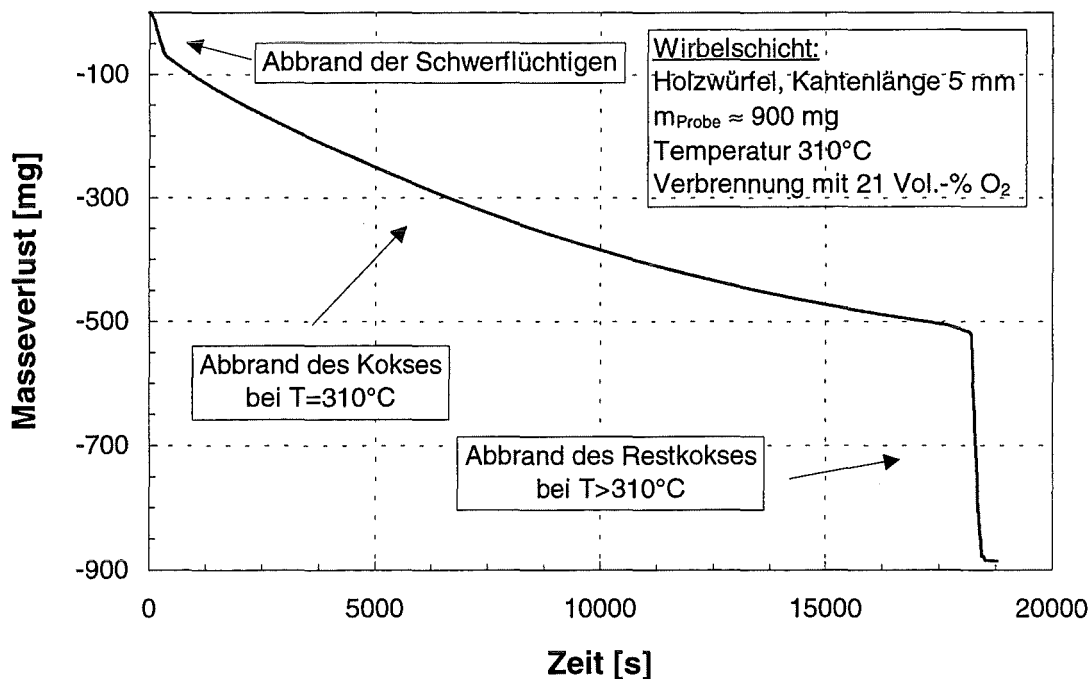


Abb. 6.14: TG-Diagramm Wirbelschicht bei einem Abbrand unter 350°C

Die Auswertung des Koksabbrandes bei 310°C erfolgt analog zu den Verbrennungsversuchen bei 600°C.

Für den isothermen Abbrandversuch bei 310°C ist in Abbildung 6.15 der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über dem Umsatz aufgetragen. Nachdem die Reaktion der Schwerflüchtigen abgeklungen ist, zeigt sich analog zu den Versuchen auf der Thermowaage ein nahezu konstanter Wert für den gemessenen Umsatzbereich bis 40%.

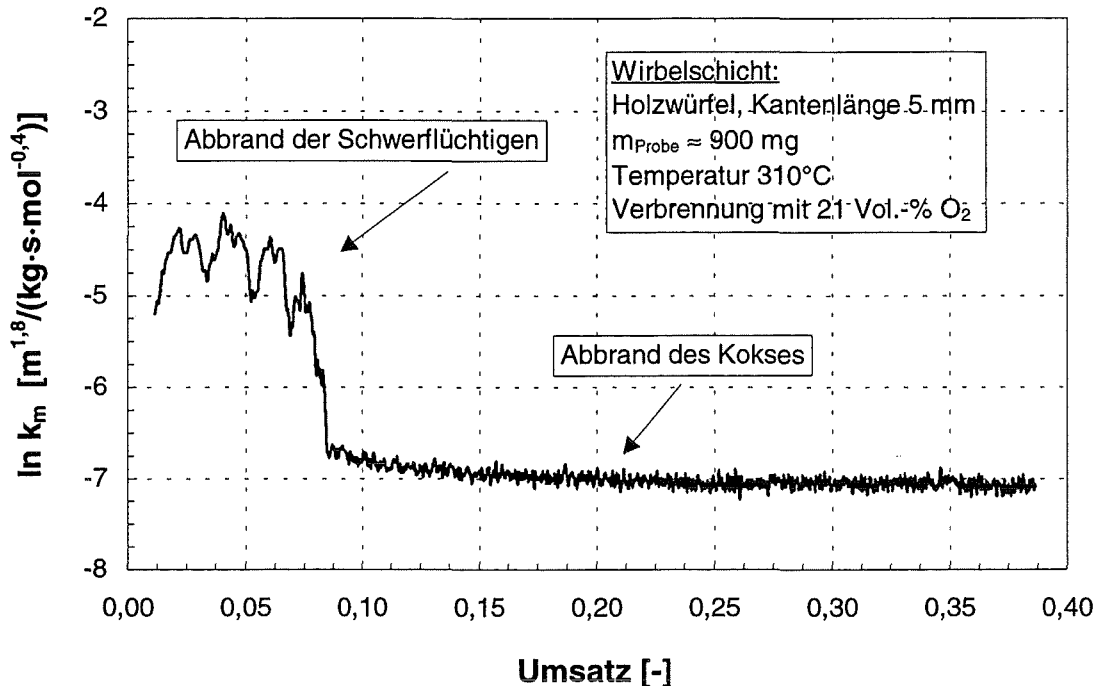


Abb. 6.15: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz bei 310°C

6.4 Ergebnisse der Wirbelschicht

Die in der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht ermittelten Werte für die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Kreuze) sind zusammen mit Werten aus den Thermowaagenversuchen (Kreise) in einem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 6.16 aufgetragen.

Die bei 600°C durchgeführten Versuche zeigen hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die jedoch deutlich unter den für diese Temperatur auf der Thermowaage vorhergesagten Werten liegen. Diese Versuche sind ebenso wie die Messungen bei Temperaturen über 315°C kaum im Arrhenius-Diagramm zu bewerten, da die tatsächlich an der Probe vorliegende Temperatur durch den Zündvorgang nicht bekannt ist. Die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante liegen für alle gezündeten Versuche von 325 bis 600°C in der gleichen Größenordnung. Dies könnte, neben der Diffusion, durch einen lokalen Mangel an Sauerstoff bei diesen hohen Übertemperaturen verursacht sein.

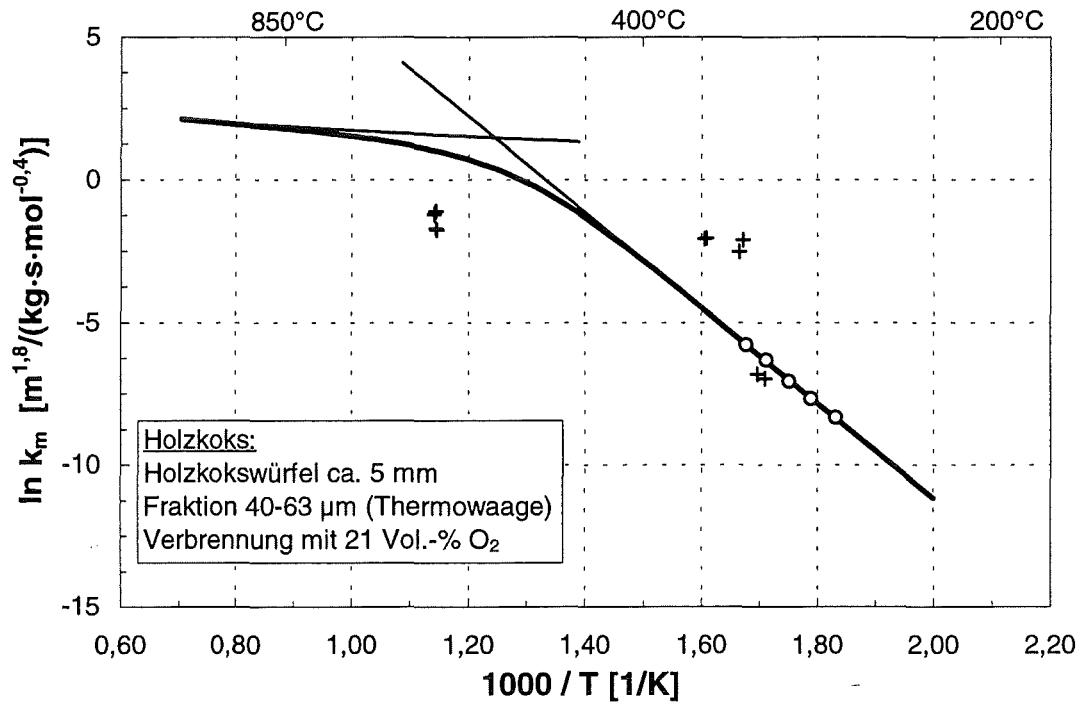


Abb. 6.16: Vergleich Thermowaage und Wirbelschicht

Im Gegensatz dazu liegen die Meßwerte für die Versuche bei 310 und 315°C sehr nahe an der thermogravimetrisch bestimmten Arrhenius-Geraden. Die kleineren Werte für die Holzkokswürfel in der Wirbelschicht lassen sich durch einen geringen diffusiven Einfluß erklären. Diese Versuche zeigen, daß die Meßanordnung der diskontinuierlichen Wirbelschicht prinzipiell die Bestimmung kinetischer Daten ermöglicht.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors für den chemisch kontrollierten Bereich ist aufgrund der geringen Anzahl an durchgeführten Versuchen und des kleinen Temperaturintervalles nicht sinnvoll.

Die Reproduktionsversuche an der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht ergeben eine gute Übereinstimmung der Meßwerte.

7 Zusammenfassung

Das Abbrandverhalten von Pyrolysekoks wurde an einer Thermowaage und einer diskontinuierlichen Sandwirbelschicht untersucht. Die Thermowaage zeichnet den Abbrand der Probe als Massenabnahme über der Zeit auf. Diese Massenabnahme wird dann formalkinetisch ausgewertet. An der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht kann der Abbrand über die im Abgas gemessenen Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen verfolgt werden.

Die Herstellung der Kokse erfolgte in der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht bei 600°C, um die Übertragbarkeit auf die Verhältnisse in der kontinuierlich betriebenen Kokswirbelschicht zu gewährleisten.

Für die Bestimmung brennstoffspezifischer formalkinetischer Parameter muß der Abbrand der Probe im chemisch kontrollierten Bereich erfolgen, d.h. bei niedrigen Temperaturen und geringen Umsatzraten.

Die isothermen Abbrandversuche an der Thermowaage können nur in einem für jeden Koks charakteristischen Temperaturfenster durchgeführt werden. Dieses Temperaturfenster ist nach oben durch das Zünden der Probe begrenzt, was zu Übertemperaturen an den Partikeln und dadurch zu falschen kinetischen Parametern führt. Die untere Grenze ist durch die Versuchsdauer, die sinnvollerweise unter 48 Stunden bleiben sollte, festgelegt. Die Abbrandversuche an der Thermowaage wurden für alle Kokse zunächst bei Variation der Reaktionstemperatur und anschließend, zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration, unter Variation des Sauerstoffpartialdruckes durchgeführt.

Die an der Thermowaage bestimmte Reaktivität der Wirbelschichtpyrolysekoks wurde mit der Reaktivität von Kohlekoks verglichen. Die Pyrolysekoks zeigten eine höhere Reaktivität als die zum Vergleich herangezogenen Kohlekoks. In der Tabelle 7.1 sind die an der Thermowaage bestimmten formalkinetischen Parameter aufgeführt.

Tabelle 7.1: Reaktionskinetische Daten bei 20% Umsatz

	Reaktionsordnung ν [-]	Aktivierungsenergie E_A [kJ/mol]	Häufigkeitsfaktor $k_{m,0}$ [$\text{m}^{1,8}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{0,4})$]
Holzkoks	0,59	139,1	4,8E+09
Strohkoks	0,56	123,5	3,1E+08
DSD-Koks	0,61	116,8	2,5E+07
Steinkohlenkoks	0,58	150,5	3,8E+07
Braunkohlenkoks	0,61	137,1	5,9E+07

Die nach steigender Reaktivität geordnete Reihenfolge der untersuchten Kokse lautet: Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, DSD-Koks, Holzkoks und Strohkoks.

Der selektive Abbrand der Pyrolysekoks beim Betrieb der kontinuierlichen Kokswirbelschicht ist durch die an der Thermowaage bestimmten Reaktivitätsunterschiede zwischen Pyrolysekoks und Bettmaterial zu erwarten.

Der Koksabbrand auf der Thermowaage wurde modellmäßig beschrieben, um nachzuweisen, daß die Messungen für jede Substanz im chemisch kontrollierten Bereich erfolgten. Eine Sensitivitätsanalyse bezüglich der getroffenen Annahmen ergab, daß selbst bei Variation der Einflußparameter, wie beispielsweise der Höhe der Feststoffschüttung auf dem Probenpfännchen oder der spezifischen äußeren Oberfläche, die Meßpunkte noch im chemisch kontrollierten Bereich lagen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Abbrandversuche mit Holzkoks in der diskontinuierlichen Sandwirbelschicht durchgeführt, wobei eine massenbezogene kinetische Auswertungsmethode, basierend auf den im Abgas gemessenen Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen, erarbeitet wurde. Über die Zugabe einer definierten Menge an Kohlendioxid wurde das Übertragungsverhalten der Anlage charakterisiert und ein Eichungssignal zur Bilanzierung und Auswertung der gemessenen Konzentrationsverläufe erzeugt. Das gemessene Kohlenmonoxid- bzw. Kohlendioxidsignal wurde in eine Massenverlustkurve umgerechnet und analog den Versuchen auf der Thermowaage ausgewertet. Die Bestimmung formalkinetischer Parameter für Holzkoks im chemisch kontrollierten Bereich, die mit den Ergebnissen der Thermowaage vergleichbar sind, gelang bei Temperaturen unter 320°C. Dies beweist die prinzipielle Eignung der Meßmethode zur Bestimmung formalkinetischer Parameter des Koksabbrandes. Trotz eines aufwendigeren Versuchsaufbaus ist die Übertragbarkeit der gewonnenen Daten auf die Verhältnisse in der Kokswirbelschicht eher gegeben als bei der Thermowaage.

Gegenstand zukünftiger Arbeiten wird die Untersuchung des Abbrandes verschiedener Kokse in der Wirbelschicht bei höheren Temperaturen sein.

8 Literaturverzeichnis

- [Ada92] Adanez, J.; Abanades, J. C.; Labiano, F. G.; Diego, L. F.
Carbon efficiency in atmospheric fluidized bed combustion of lignites
Fuel, Vol. 71, No. 4, S. 417-424, 1992
- [Ahm85] Ahmed, S.; Back, M. H.
The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon
Carbon, Vol. 23, No. 5, S. 513-524, 1985
- [D'Am93] D'Amore, M.; Di Maio, F. P.; Lignola, P. G.; Masi, S.
Char particle combustion in the kinetic regime
Combustion Science and Technology, Vol. 89, S. 71-82, 1993
- [Bae77] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.
Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der technischen Chemie, Band 1
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977
- [Bau89] Baumer, D.; Riedel, E.; Schreckenber, W.
Gasehandbuch
Messer Griesheim GmbH, 1989
- [Ben95] Bender, B.; Sparwasser, R.
Umweltrecht
3. Auflage, Heidelberg, 1995
- [Bot81] Botterill, J. S. M.; Teoman, Y., Yüregir, K.R.
Temperature effects on the heat transfer behaviour of gas fluidized beds
AIChE, Vol. 77, No. 208, S. 330-340, 1981
- [Bre90] Brem, G.; Brouwers, J. J. H.
Analytical solutions for non-linear conversion of a porous solid particle in a gas: 1. Isothermal conversion
Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 7, S. 1905-1913, 1990
- [Buk81] Bukur, D.; Amundson, N. R.
Fluidized bed char combustion diffusion limited models
Chemical Engineering Science, Vol. 36, No. 7, S. 1239-1256, 1981
- [Cai96] Cai, H.-Y.; Güell, A. J.; Chatzakis, I. N.; Lim, J.-Y.; Dugwell, D. R.
Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure
Fuel, Vol. 75, No. 1, S. 15-24, 1996
- [Cha78] Chakraborty, R. K.; Howard, J. R.
Burning rates and temperatures of carbon particles in a shallow fluidized-bed combustor
Journal of the Institute of Fuel, Vol. 51, S. 220-224, 1978

- [Chy92]** Charpenay, S.; Serio, M. A.; Solomon, P. R.
The prediction of coal char reactivity under combustion conditions
24th Symposium on Combustion, The Comb. Institute, S. 1189-1197, 1992
- [Erg94]** Ergebnisbericht über Forschung und Entwicklung 1994
Institut für Technische Chemie
Wissenschaftliche Berichte, FZK A 5531, 1994
- [Erm95]** Ermel, G.; Wessel, K.
Effiziente Abfallwirtschaft durch gebietsübergreifende Kooperation
VDI-Berichte Nr. 1192, VDI-Gesellschaft Energietechnik, 1995
- [Ess81]** Essenhigh, R. H.
Fundamentals of coal combustion
in Elliot, M. A.: Chemistry of coal utilization, Wiley, New York, 1981
- [Fie67]** Field, M. A.; Gill, D. W.; Morgan, B. B.; Hawksley, P. G.
Combustion of pulverised fuel
The British Coal Utilization Research Association, Vol. 31, No. 6, 1967
- [Fri96]** Friedrich-Ebert-Stiftung
Das Mögliche verfehlt - das Nötige versäumt
Gutachten der Friedrich-Ebert-Stiftung, 1996
- [Gär96]** Gärtner, E.
Fortschritte bei der Restmüllverbrennung
Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 1996
- [Gal96]** Gale, T. K.; Bartholomew, C. H.; Fletcher, T. H.
Effects of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars
Energy & Fuels, Vol. 10, S. 766-775, 1996
- [Hal91]** Halder, S.; Saha, R. K.
Combustion kinetics of lignite char in a fluidized bed
Journal of the Institute of Energy, Vol. 64, S. 55-61, 1991
- [Hec92]** Hecker, W. C.; McDonald, K. M.; Reade, W.; Swenson, M. R.; Cope, R. F.
Effects of burnout on char oxidation kinetics
21st Symposium on Combustion, The Comb. Institute, S. 1225-1231, 1992
- [Hed58]** Hedden, K.
Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Abgaszusammensetzung bei Vergasungsprozessen
Chemie-Ing. Technik, 30. Jahrg., Nr. 3, S. 125-132, 1958
- [Hed76]** Hedden, K.; Hartnett, J. P. (Hrsg.)
Coal Gasification
Alternative Energy Sources, Academic Press, S. 119 ff, 1976
- [Hee85]** Heek, K. H.; Mühlen, H.-J.
Heterogene Reaktionen bei der Verbrennung von Kohle
BWK, Bd. 37, Nr. 1-2, S. 20-28, 1985

- [Hee91] Heek, K. H.; Mühlen, H.-J.
Chemical kinetics of carbon and char gasification
Fundam. Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, S. 1-30, 1991
- [Hen94] Henschke, B.; Schubert, H.; Blöcker, J.; Atamny, F.; Schlögl, R.
Mechanistic aspects of reaction between carbon and oxygen
Thermochimica Acta, Vol. 234, S. 53-83, 1994
- [Hüt90] Hüttinger, K. J.
A method for the determination of active sites and true activation energies in carbon gasification: I. Theoretical treatment
Carbon, Vol. 28, No. 4, S. 453-456, 1990
- [Jak91] Jakubith, M.
Chemische Verfahrenstechnik, Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen
VCH Verlag, 1991
- [Jen73] Jenkins, R. G.; Nandi, S. P.; Walker, P. L. Jr.
Reactivity of heat-treated coals in air at 500°C
Fuel, Vol. 52, S. 288-293, 1973
- [Kan94] Kantorovich, I. I.; Bar-Ziv, E.
Processes in highly porous chars under kinetically controlled conditions: 1. Evolution of the porous structure
Combustion and Flame, Vol. 97, S. 61-78, 1994
- [Ker94] Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
THERESA - Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle
TRA 040-94-23, 1994
- [Kha87] Khan, M. R.
Significance of char active surface area for appraising the reactivity of low- and high-temperature chars
Fuel, Vol. 66, S. 1626-1634, 1987
- [KrW94] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen
KrW-/AbfG, BGB I.I, 2705, 27.09.1994
- [LaN85] La Nauze, R. D.
Fundamentals of coal combustion in fluidised beds
Chem. Eng. Res. Des., Vol. 63, S. 3-33, 1985
- [Lau78] Laurendeau, N. M.
Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion
Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 4, S. 221-270, 1978

- [Lea90] Lear, A. E.; Brown, T. C.; Haynes, B. S.
Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures
23rd Symposium on Combustion, The Comb. Institute, S. 1191-1197, 1990
- [Lin95] Linjewile, T. M.; Agarwal, P. K.
The product CO/CO₂ ratio from petroleum coke spheres in fluidized bed combustion
Fuel, Vol. 74, No. 1, S. 5-11, 1995
- [Lnd96] Lindner, S.
Reaktionskinetische Untersuchungen zur CO₂-Vergasung von Müllkoks, Elektronikschrottkoks und Ruß
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1996
- [McD92] McDonald, K. M.; Hyde, W. D.; Hecker, W. C.
Low temperature char oxidation kinetics: effect of preparation method
Fuel, Vol. 71, No. 3, S. 319-323, 1992
- [Mic92] Michel, W. (Hrsg.)
Wirbelschichttechnik in der Energiewirtschaft
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992
- [Müh88] Mühlen, H. J.; Heek, K. H.; Jüntgen, H.
Kinetics of O₂ chemisorption on chars and its relevance to char reactivity
Bergbau-Forschung GmbH, Essen, 1988
- [Net93] Firma Netzsch
Benutzerhandbuch für die Thermowaage vom Typ STA 409, Selb, 1993
- [Pri87] Prins, W.
Fluidized-bed combustion of a single carbon particle
Ph.D. thesis, University of Enschede, 1987
- [Ran90] Ranke, U.
Kinetik der Pyrolyse und Verbrennung von Steinkohlen unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffpartialdruckes
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1990
- [Rei88] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.
The properties of gases and liquids
McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1988
- [Rol94] Roll, H.
Vergasung von grob gemahlenem Schilfgras (Miscanthus Sinensis Giganteus) im Flugstrom
Dissertation, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1994
- [Rum97] Rumpel, S.
Autotherme Wirbelschichtpyrolyse
unveröffentlichte Ergebnisse, laufende Dissertation, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

- [Sch95] Scholz, R.
Thermische Verfahren zur Abfallbehandlung
VDI-Berichte, Nr. 1192, VDI-Gesellschaft Energietechnik, 1995
- [Slö94] Schlögel, R.
Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff
Chemie in unserer Zeit, 28. Jahrg., Nr. 4, S. 166-179, 1994
- [Slü88] Schlünder, E. U.; Tsotsas, E.
Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988
- [Spo67] Spokes, G. N.; Benson, S. W.
Oxidation of a thin film of carbonaceous solid at pressures below 10^4 torr
Academic Press, New York, 1967
- [Sze76] Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y.
Gas-Solid Reactions
Academic Press, London, 1976
- [TAS93] TA Siedlungsabfall
Dritte Allgemeine Vorschrift zum Abfallgesetz
Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen, 14.05.1993
- [Umw96] Umwelt
Nr. 3, Bonn, 1996
- [VDI88] VDI-Wärmeatlas
Fünfte Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988
- [Wal84] Walker, P. L.; Radovic, L. R.
Coal char combustion - interpreted in light of fundamentals of gas-carbon reactions
Chemical and physical processes in combustion, S. D1-D10, 1984
- [Wen65] Wendel, W.
Beitrag zur Katalyse der Kohlenstoffoxydation in Sauerstoff
Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Berlin, 1965
- [Wer84] Werther, J.
Mathematische Modellierung von Wirbelschichten
Chem.-Ing.-Technik, Vol. 56, Nr. 3, S. 187-196, 1984
- [Wie65] Wiesmann, U.
Untersuchungen der Reaktivität und der physikalischen Struktur von Reinstkohlenstoff, Steinkohle und Koks
Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Berlin, 1965

- [Zim96]** Zimmer, D.
*Reaktionskinetische Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Müll- und
Elektronikschrottkoks sowie zur Pyrolyse von Müll-Halbkoks*
Seminararbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1996

9 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

9.1 lateinische Buchstaben

\bar{A}	[N]	Auftriebskraft
a_m	[m ² /kg]	spezifische äußere Oberfläche
A_s	[kg·m ³ /(kg O ₂ ·m ² ·s)]	Häufigkeitsfaktor bezogen auf die äußere Oberfläche
Ar	[-]	Archimedes Kennzahl
Be	[-]	Beranek Kennzahl
c	[J/(kg·K)]	spezifische Wärmekapazität
c_{O_2}	[mol/m ³]	Sauerstoffkonzentration
$c_{O_2,\infty}$	[kg/m ³]	Sauerstoffkonzentration in der Wirbelschicht
$c_{O_2,f}$	[kg/m ³]	Sauerstoffkonzentration im freien Gasraum
$c_{O_2,s}$	[kg/m ³]	Sauerstoffkonzentration auf der äußeren Partikeloberfläche
C_s	[J/(s·m ² ·K ⁴)]	Stefan-Boltzmann Konst. (5,67E-08 J/(s·m ² ·K ⁴))
c_w	[-]	Widerstandsbeiwert
$C\Box$		freie aktive Stelle
$C(O)$		mit einem chemisorbierten Sauerstoffatom besetzte aktive Stelle
$C'(O)$		mobile, mit einem Sauerstoffatom besetzte, aktive Stelle
d_i	[m]	Durchmesser Schutzrohr
d_p	[m]	Partikeldurchmesser
d_s	[m]	Höhe der Feststoffschüttung auf dem Probenpfännchen
d_T	[m]	Durchmesser Tiegel
E_A	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
Fr_k	[-]	teilchenbezogene Froude Kennzahl
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
\bar{G}	[N]	Gewichtskraft
ΔH_{CO}	[J/kg]	Reaktionswärme von Kohlenmonoxid
ΔH_{CO_2}	[J/kg]	Reaktionswärme von Kohlendioxid

k_1, k_2	$[m^3/(mol \cdot s)]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
k_3	$[1/s]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k'_1, k'_2	$[m^3/(mol \cdot s)]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
k'_3, k'_4	$[m^3/(mol \cdot s)]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
k'_5	$[1/s]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_m	$[m^{3v} / (kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{m0}	$[m^{3v} / (kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	Häufigkeitsfaktor
$k_{m,diff}$	$[m^{3v} / (kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Grenzschichtdiffusion
$k_{m,eff}$	$[m^{3v} / (kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{m,int.r.}$	$[m^{3v} / (kg \cdot s \cdot mol^{v-1})]$	intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_s	$[kg \cdot m^3 / (kg O_2 \cdot m^2 \cdot s)]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf die äußere Oberfläche
k_v	$[1/s]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf das Volumen
$m_C(t)$	$[kg]$	Masse des Kohlenstoffes zur Zeit t
$m_{C,0}$	$[kg]$	Anfangsmasse an Kohlenstoff
$m_{C,U=0,2}$	$[kg]$	Kohlenstoffmasse bei einem Umsatz von 20%
$m_{Probe,0}$	$[kg]$	Anfangsprobenmasse
\tilde{M}_C	$[kg C/kmol]$	Molmasse des Kohlenstoffes
$\tilde{M}_{Gemisch}$	$[kg/kmol]$	Molmasse der Mischung
\tilde{M}_{N_2}	$[kg N_2/kmol]$	Molmasse des Stickstoffes
\tilde{M}_{O_2}	$[kg O_2/kmol]$	Molmasse des Sauerstoffes
n	$[mol]$	Verhältnis der CO/CO ₂ -Primärproduktion durch Verbrennungsreaktion 2.1
n_C	$[mol]$	Stoffmenge an Kohlenstoff
\dot{n}_{O_2}	$[kg O_2/(m^2 \cdot s)]$	Sauerstoffstrom
\dot{N}_{O_2}	$[kg O_2/s]$	Sauerstoffstrom durch die Grenzschicht
p_{ges}	$[Pa]$	Gesamtdruck
p_{O_2}	$[Pa]$	Sauerstoffpartialdruck

Pr	[-]	Prandtl Kennzahl
r	[m]	Radialkoordinate
R	[kg/s]	Reaktionsrate des Kohlenstoffteilchens
R_0	[kJ/(kmol·K)]	universelle Gaskonstante (8,314 kJ/(kmol·K))
r_c	[m]	Radius des Kohlenstoffteilchens
R_m	[kg/(kg·s)]	massenbezogene Reaktionsrate
R_s	[kg/(m ² ·s)]	Reaktionsrate bezogen auf die äußere Oberfläche
R_v	[kg O ₂ /(m ³ ·s)]	volumetrische Reaktionsrate für Sauerstoff
Re	[-]	Reynolds Kennzahl
Re_K	[-]	teilchenbezogene Reynolds Kennzahl
Sc	[-]	Schmidt Kennzahl
Sh	[-]	Sherwood Kennzahl
Sh_{lam}	[-]	laminare Sherwood Kennzahl
Sh_{turb}	[-]	turbulente Sherwood Kennzahl
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur des Kohlenstoffteilchens
t_c	[s]	Kontaktzeit mit der Wand
T_b	[K]	Bettemperatur
T_m	[K]	Temperatur des Meßgerätes
T_M	[K]	arithmetische Mitteltemperatur zwischen Heizelement und Wirbelschicht
u	[m/s]	Gasgeschwindigkeit
u_{leer}	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit
u_{mf}	[m/s]	minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit
u_{mf}'	[m/s]	theoretische minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}_{Gas}	[m ³ /s]	Gasvolumenstrom
\dot{V}_{Ofen}	[m ³ /s]	Volumenstrom im Ofen
\bar{W}	[N]	Widerstandskraft
\bar{w}_p	[m/s]	mittlere Fluggeschwindigkeit der Partikel
x_c	[-]	Kohlenstoffgehalt

y	[-]	dimensionslose Sauerstoffkonzentration
y_{O_2}	[-]	Stoffmengenanteil des Sauerstoffes
\tilde{y}_{O_2}	[-]	Molenbruch des Sauerstoffes
z	[-]	dimensionslose Radialkoordinate

9.2 griechische Buchstaben

α	[J/(m ² ·s·K)]	Wärmeübergangskoeffizient
α_g	[J/(m ² ·s·K)]	Wärmeübergangskoeffizient durch Gaskonvektion
α_p	[J/(m ² ·s·K)]	Wärmeübergangskoeffizient durch Partikelkonvektion
α_{rad}	[J/(m ² ·s·K)]	Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung
α_{WP}	[J/(m ² ·s·K)]	Wärmeübergangskoeffizient Wand-Partikel
β	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
δ	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
δ_{eff}	[m ² /s]	effektiver Diffusionskoeffizient
δ_{O_2, N_2}	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient O ₂ , N ₂
ε	[-]	Porosität
ε_B	[-]	Emissionszahl der Wirbelschicht
ε_W	[-]	Emissionszahl der Wand
$\frac{\varepsilon}{k_{B N_2}}$	[K]	Kraftkonstante Stickstoff
$\frac{\varepsilon}{k_{B O_2}}$	[K]	Kraftkonstante Sauerstoff
$\frac{\varepsilon}{k_{B O_2, N_2}}$	[K]	Kraftkonstante O ₂ , N ₂
Φ_{N_2, O_2}	[-]	Parameter zur Berechnung der Viskosität
Φ_{O_2, N_2}	[-]	Parameter zur Berechnung der Viskosität
φ	[-]	Thielemodul
η	[-]	Porennutzungsgrad
η_G	[kg/(m·s)]	dynamische Viskosität des Gases
η_{N_2}	[kg/(m·s)]	dynamische Viskosität des Stickstoffes

η_{O_2}	[kg/(m·s)]	dynamische Viskosität des Sauerstoffes
η_{O_2,N_2}	[kg/(m·s)]	dynamische Gemischviskosität
Λ	[kg/kg O ₂]	gravimetrischer Stöchiometriefaktor
λ_g	[J/(m·s·K)]	Wärmeleitfähigkeit des Gases
ν	[-]	Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff
ν_{O_2,N_2}	[m ² /s]	kinematische Gemischviskosität
Ω_D	[-]	Stoßintegral der Diffusion
Ω_{V,N_2}	[-]	Stoßintegral der Viskosität für Stickstoff
Ω_{V,O_2}	[-]	Stoßintegral der Viskosität für Sauerstoff
ψ	[-]	Porosität
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ρ_F	[kg/m ³]	Dichte des Fluids
ρ_G	[kg/m ³]	Dichte des Gases
ρ_{Gemisch}	[kg/m ³]	Dichte der Mischung
ρ_p	[kg/m ³]	Dichte des Partikels
ρ_S	[kg/m ³]	Dichte des Bettmaterials
ρ_{Schein}	[kg/m ³]	scheinbare Dichte
$\rho_{\text{Schüttung}}$	[kg/m ³]	Dichte der Schüttung
ρ_{WM}	[g/cm ³]	Dichte des Wirbelmediums
σ	[pm]	Stoßdurchmesser
σ_{N_2}	[pm]	Stoßdurchmesser Stickstoff
σ_{O_2}	[pm]	Stoßdurchmesser Sauerstoff

9.3 Abkürzungen

BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
DIN	Deutsches Institut für Normung
NTP	normal temperature pressure

10 Anhang

A1 Grundlagen der Regressionsanalyse

Eine Regressionsrechnung wird durchgeführt, um eine hypothetisch funktionale Abhängigkeit einer Zufallsvariablen von anderen Variablen numerisch darstellen zu können. Durch Anpassung einer Ausgleichskurve (Regressionsfunktion) an Wertepaare $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ kann der korrelierte Zusammenhang zwischen zwei Merkmalen X und Y in seiner Form veranschaulicht werden. Es handelt sich dabei um eine einfache, lineare Regression, wenn x als einzige unabhängige Variable auftritt und die Regressionskurve eine lineare Funktion von x ist. Die Anpassung der Regressionsgeraden an die Meßpunkte erfolgt nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate nach Gauß. Für den allgemeinen Ansatz einer Geradengleichung

$$y = a + b \cdot x \quad \text{Glg. A1.1}$$

bestimmt man die Koeffizienten a und b mit Hilfe der Forderung

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2 = \text{Minimum} \quad \text{Glg. A1.2}$$

Damit wird die Summe der Quadrate der vertikalen Abstände zwischen den Punkten der Ausgleichsgeraden und den Datenpunkten minimal. Durch partielle Differentiation von Gleichung A1.2 nach a und b und Nullsetzen der Ableitungen erhält man Schätzwerte \hat{a} und \hat{b} für a und b:

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \cdot \bar{x} \quad \text{Glg. A1.3}$$

$$\hat{b} = \frac{s_{xy}}{s_x^2} = r_{xy} \cdot \frac{s_y}{s_x} \quad \text{Glg. A1.4}$$

wobei

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \quad \text{Glg. A1.5}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Glg. A1.6}$$

$$s_{xy} = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \quad \text{Glg. A1.7}$$

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Glg. A1.8}$$

$$s_y^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Glg. A1.9}$$

$$r_{xy} = \frac{s_{xy}}{s_x \cdot s_y}$$

Glg. A1.10

- mit \hat{b} : empirischer Regressionskoeffizient von y bezüglich x [-],
 \bar{x}, \bar{y} : arithmetische Mittelwerte von x und y,
n : Anzahl der Wertepaare (x_i, y_i) [-],
 s_{xy} : empirische Kovarianz,
 s_x^2, s_y^2 : Stichprobenvarianz der Komponenten x und y,
 r_{xy} : empirischer Korrelationskoeffizient [-].

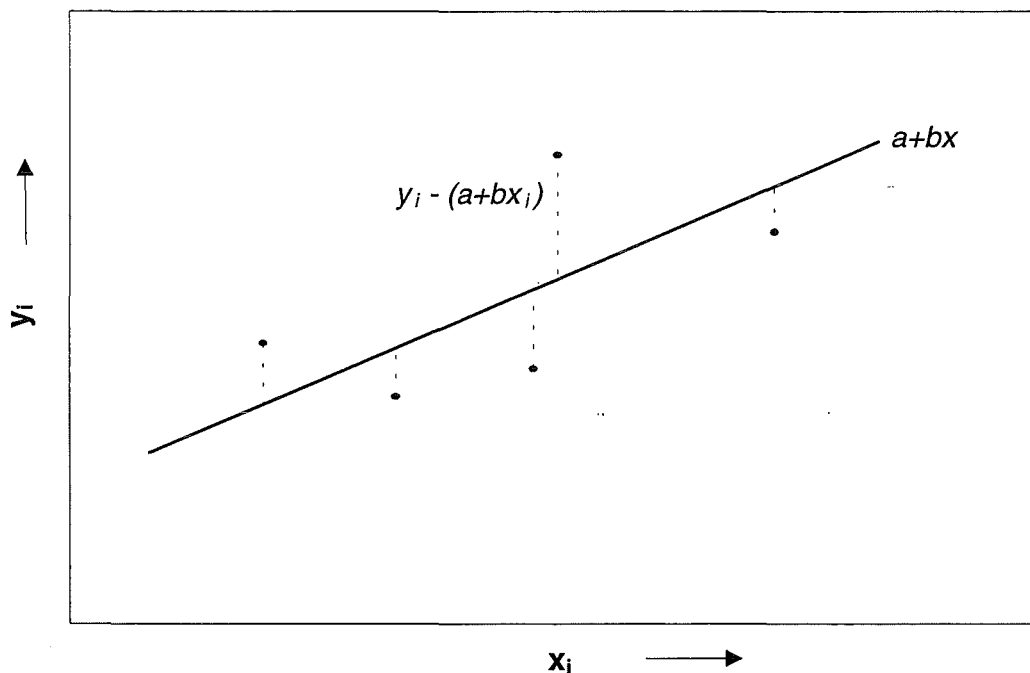


Abb. A1.1: Methode der kleinsten Abweichungsquadrate

Daraus ergibt sich die empirische Regressionsgerade zu

$$y = \hat{a} + \hat{b} \cdot x = \bar{y} + \hat{b} \cdot (x - \bar{x})$$

Glg. A1.11

Hierbei repräsentiert \hat{a} den y-Achsenabschnitt und \hat{b} die Steigung der Regressionsgeraden. Der empirische Korrelationskoeffizient stellt ein Maß für die Stärke und Richtung des linearen Zusammenhangs von x und y dar. Er liegt im Bereich zwischen -1 und +1. Da die Werte von r_{xy} nur bei Bestehen eines linearen Zusammenhangs aussagekräftig sind, wird statt dessen oft das Bestimmtheitsmaß B_{xy} verwendet, um die Güte der Regression einzuordnen. Es gilt:

$$B_{xy} = r_{xy}^2, \quad 0 \leq B_{xy} \leq 1$$

Glg. A1.12

Der Wert ist definitionsgemäß immer größer oder gleich Null. Seine Größe gibt Auskunft darüber, wie gut sich die Meßpunkte um die Regressionsgerade gruppieren. Der

Wert eins entspricht einem exakt linearen Zusammenhang, je stärker das Bestimmtheitsmaß von eins abweicht, um so weniger ist eine lineare Korrelation gegeben.

A2 Arrhenius-Diagramme der untersuchten Koke

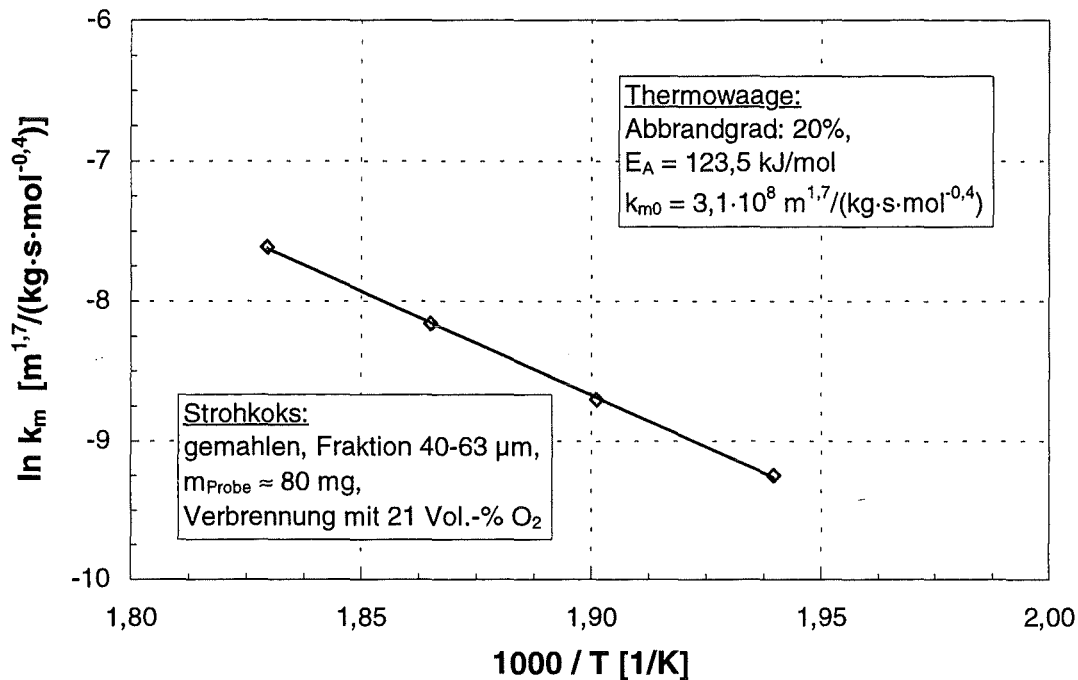


Abb. A2.1: Arrhenius-Diagramm für Strohkok

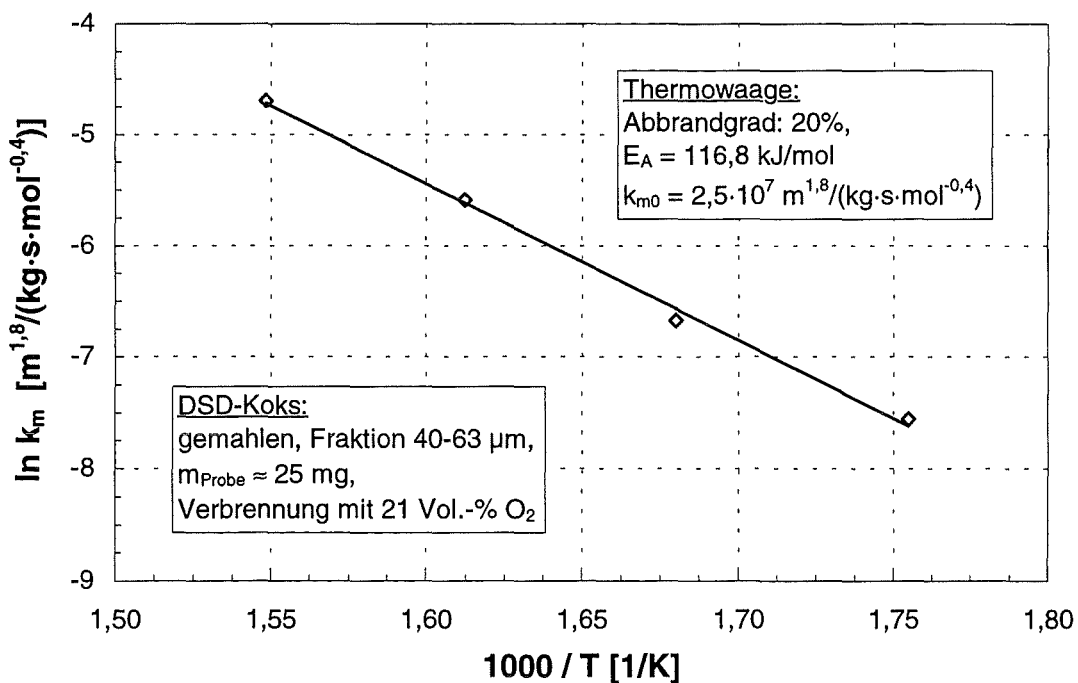


Abb. A2.2: Arrhenius-Diagramm für DSD-Koks

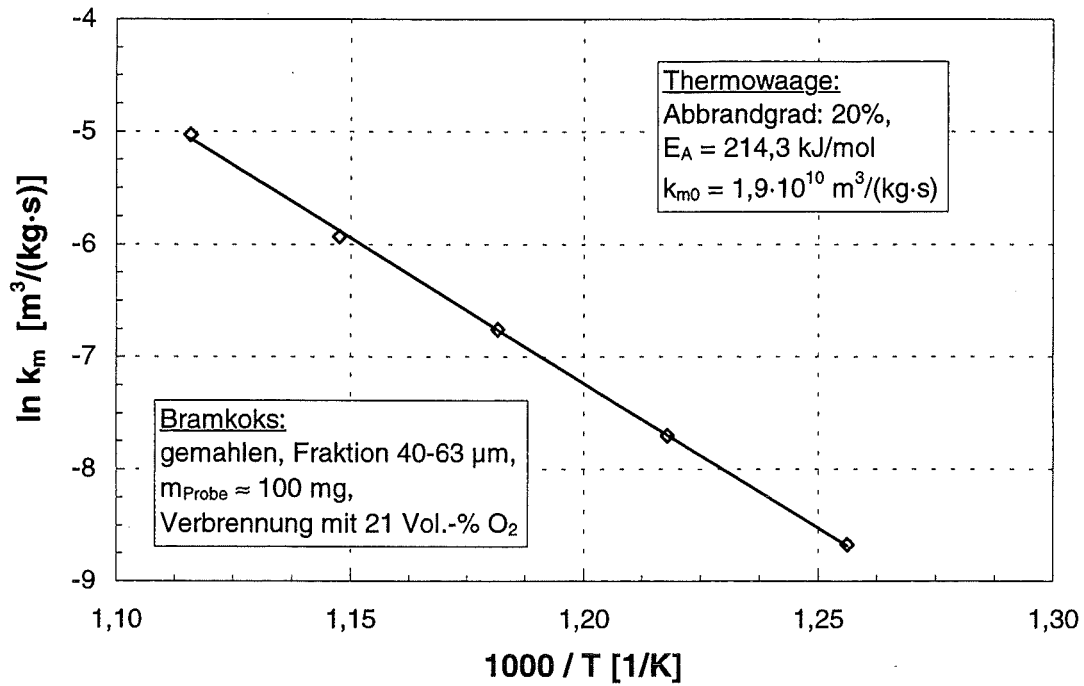


Abb. A2.3: Arrhenius-Diagramm für Bramkoks

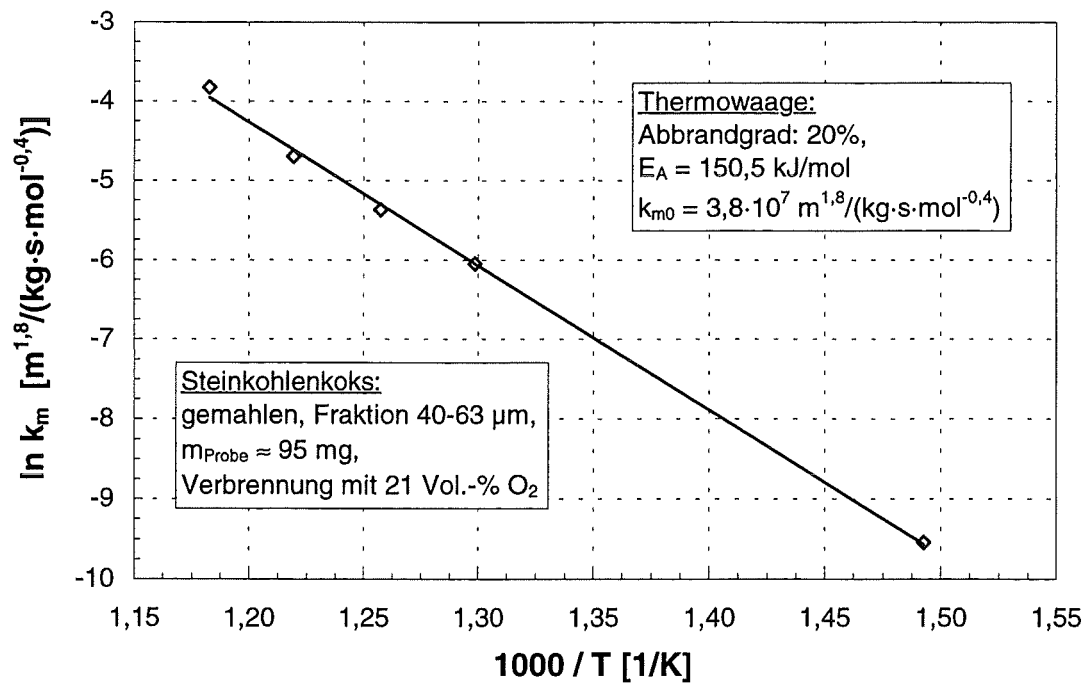


Abb. A2.4: Arrhenius-Diagramm für Steinkohlenkoks

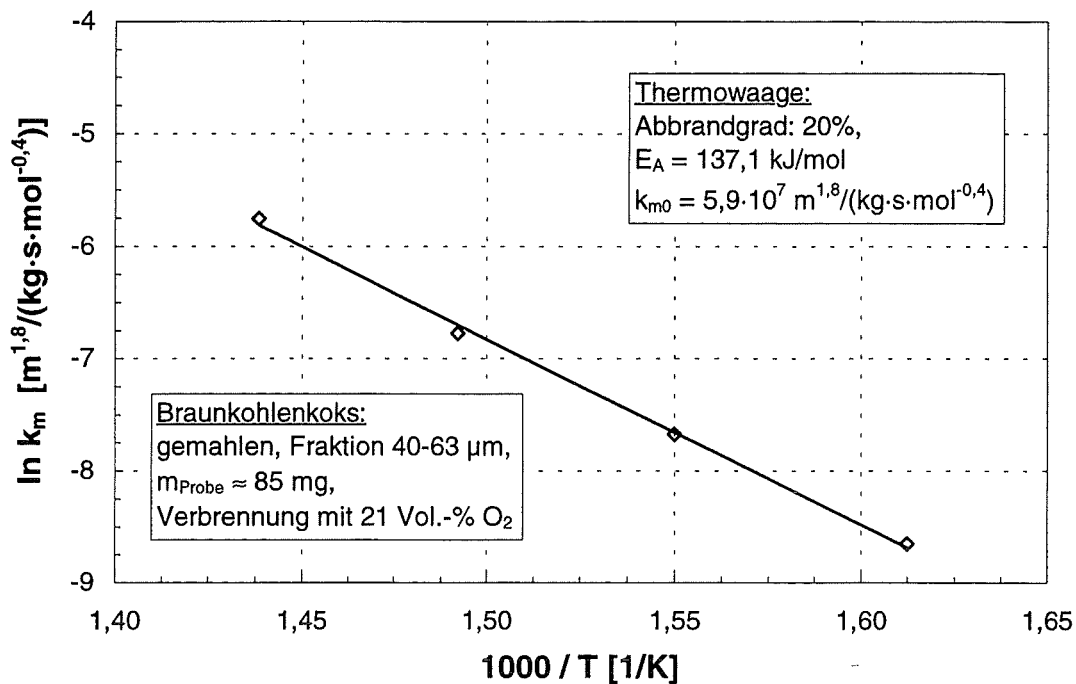


Abb. A2.5: Arrhenius-Diagramm für Braunkohlenkoks

A3 Reaktionsordnungen der untersuchten Kokse

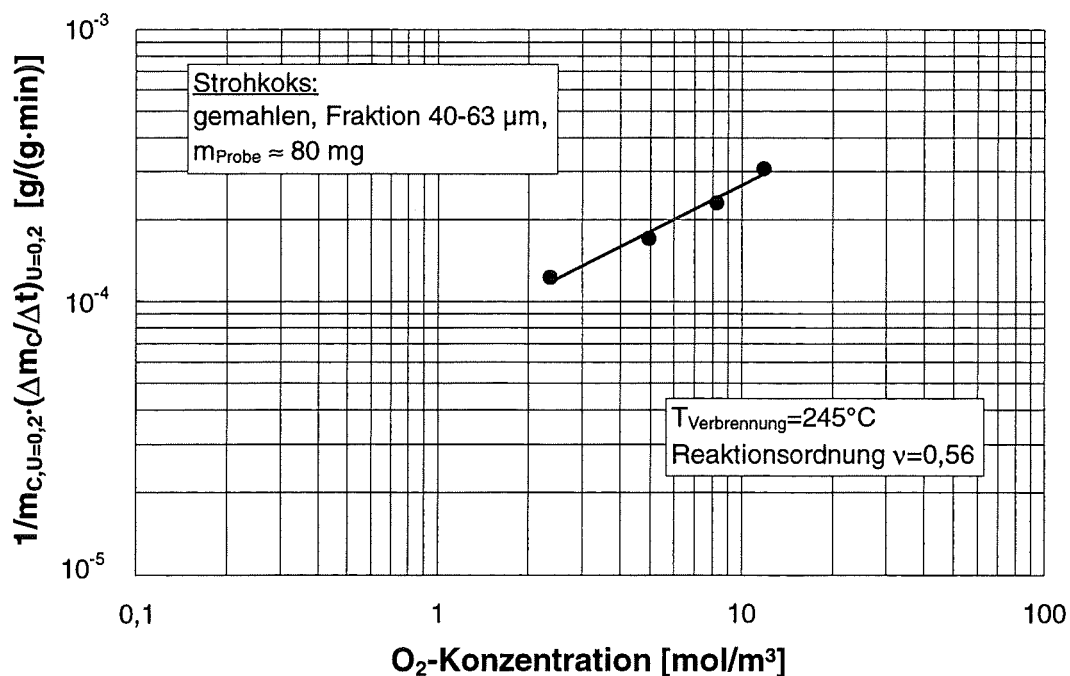


Abb. A3.1: Reaktionsordnung von Strohkoks

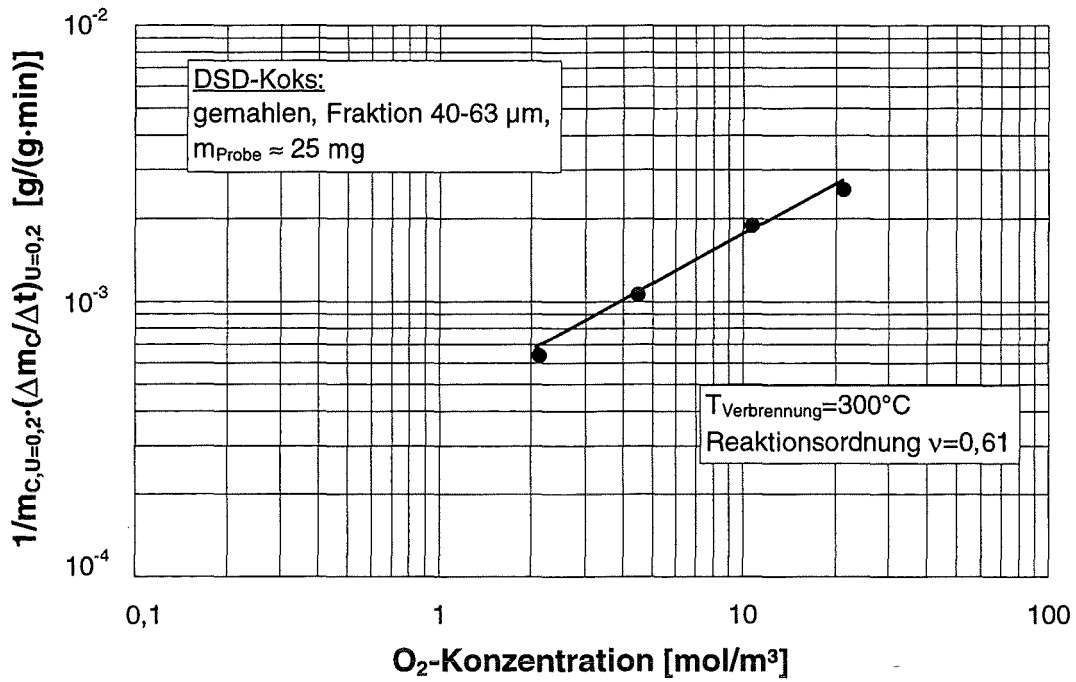


Abb. A3.2: Reaktionsordnung von DSD-Koks

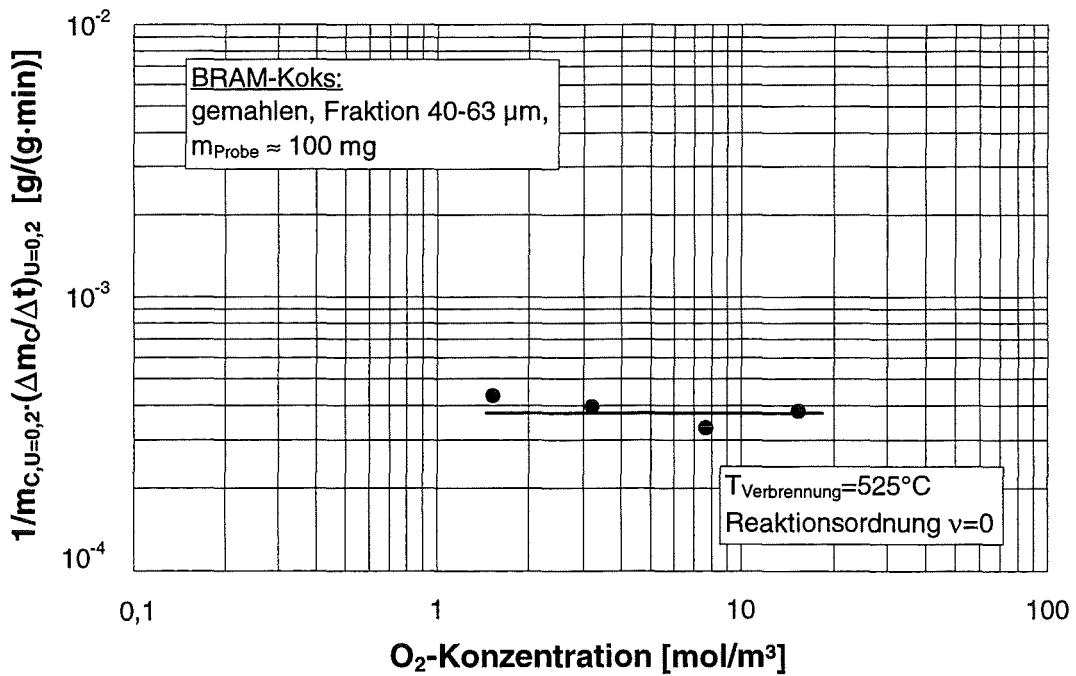


Abb. A3.3: Reaktionsordnung von BRAM-Koks

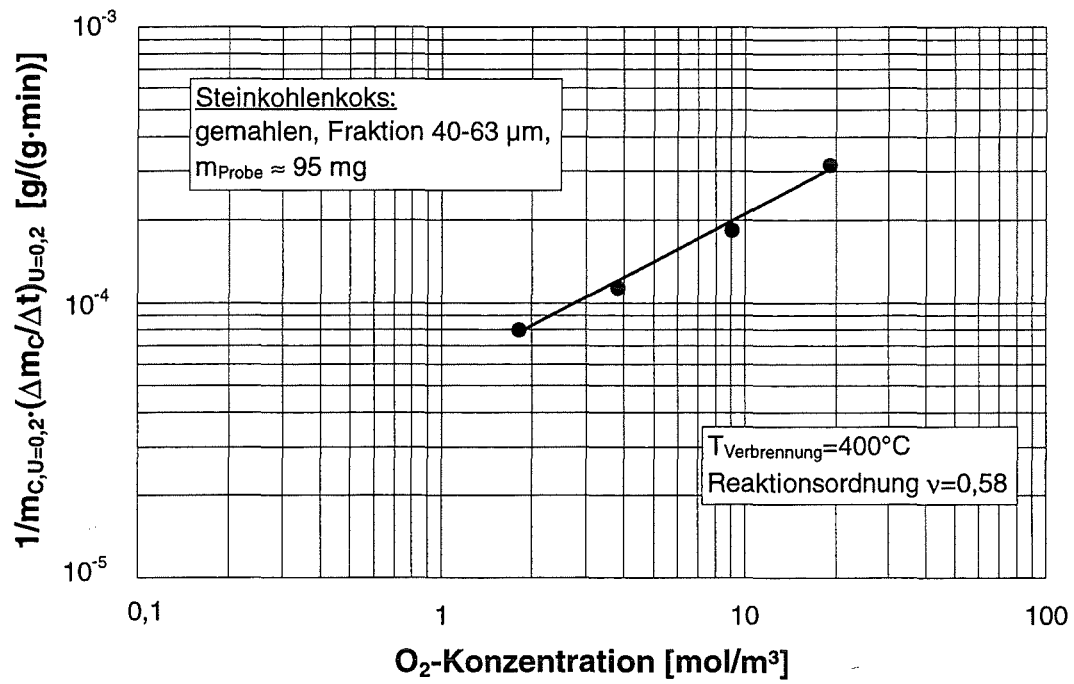


Abb. A3.4: Reaktionsordnung von Steinkohlenkoks

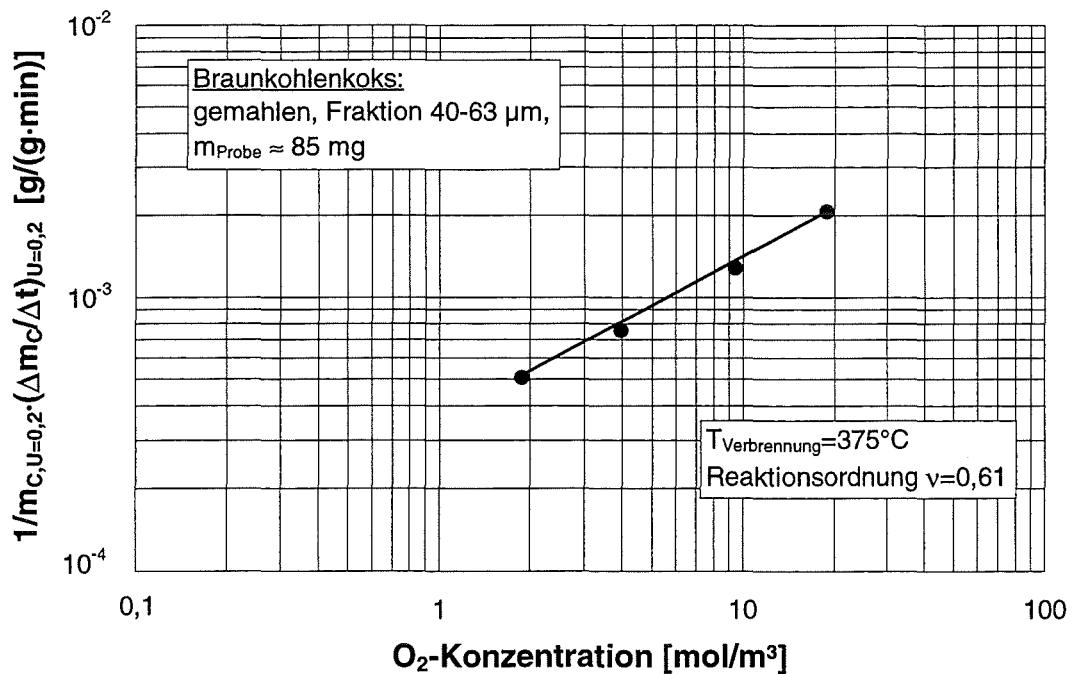


Abb. A3.5: Reaktionsordnung von Braunkohlenkoks

A4 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

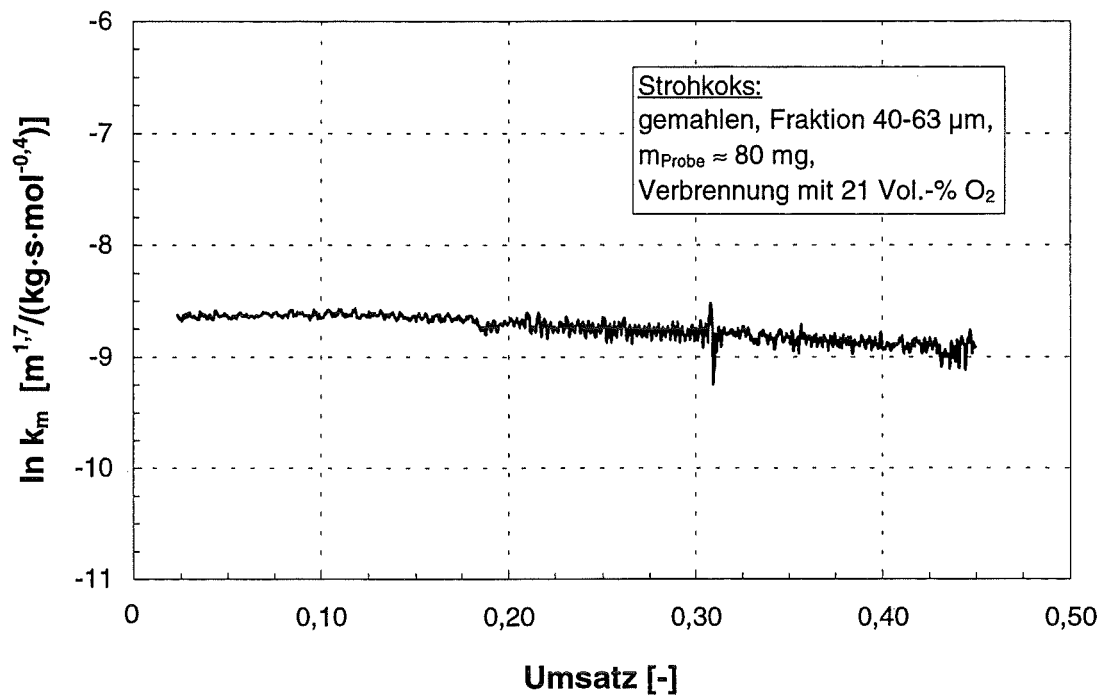


Abb. A4.1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

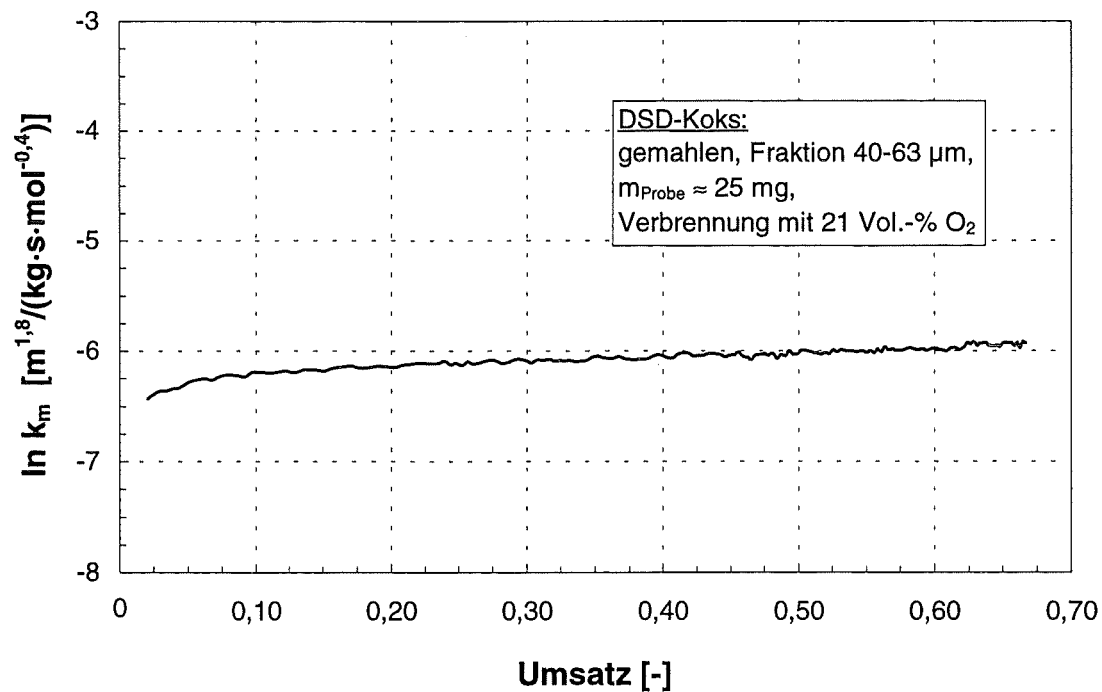


Abb. A4.2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

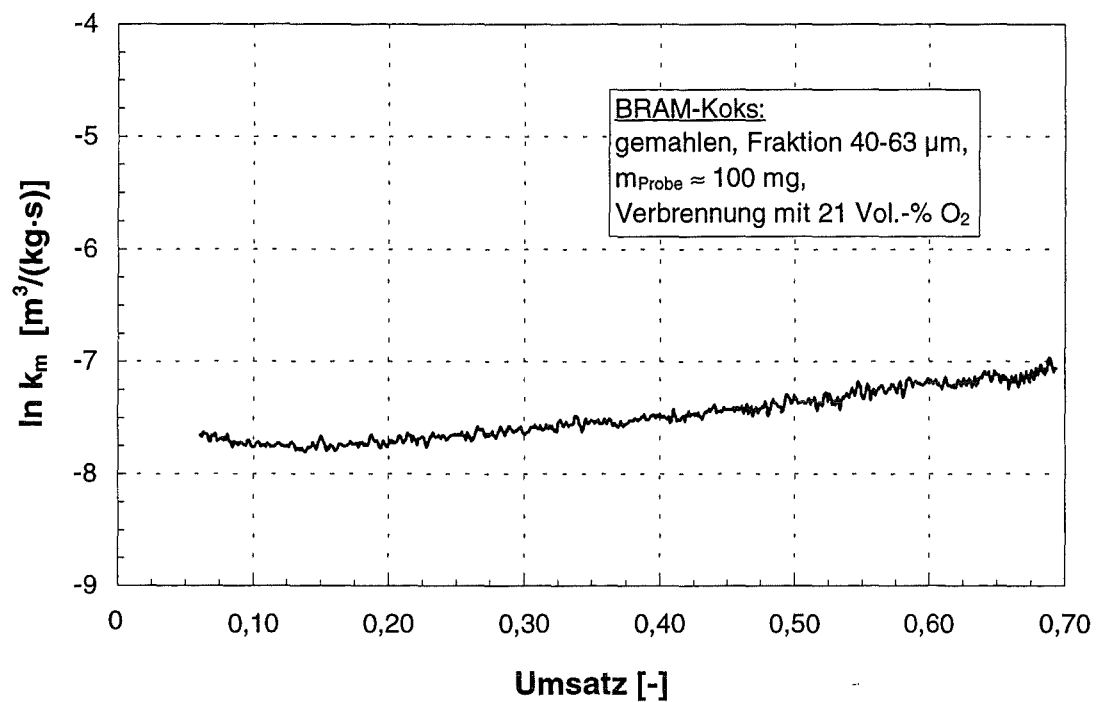


Abb. A4.3: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

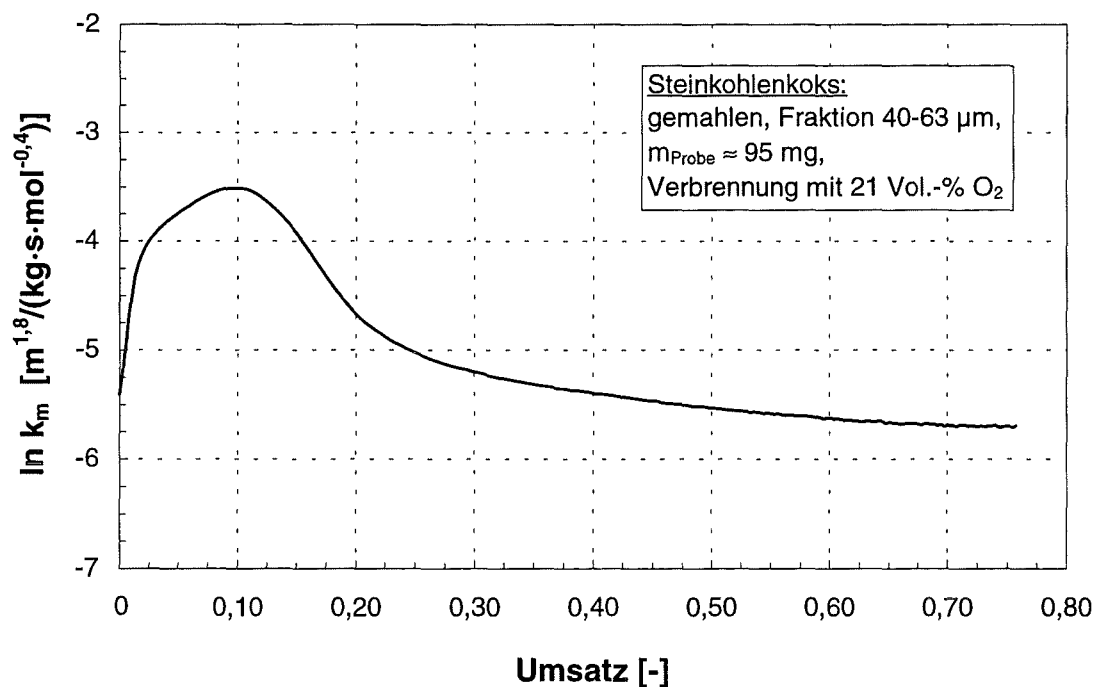


Abb. A4.4: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

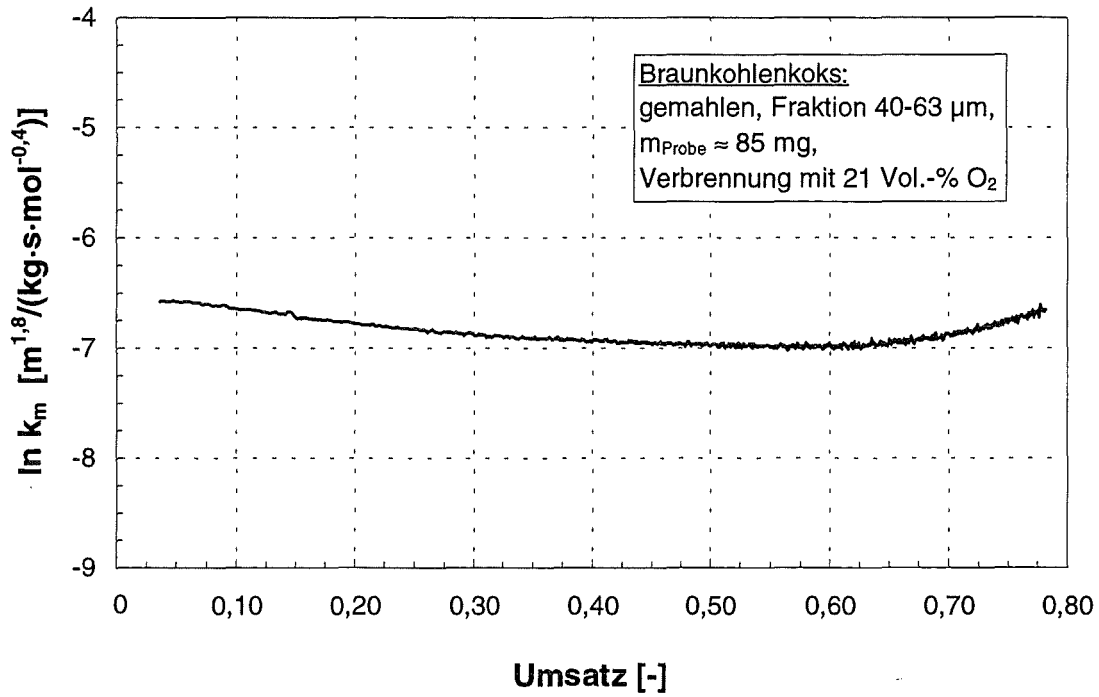


Abb. A4.5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

A5 Einfluß der Pyrolyseaufheizrate

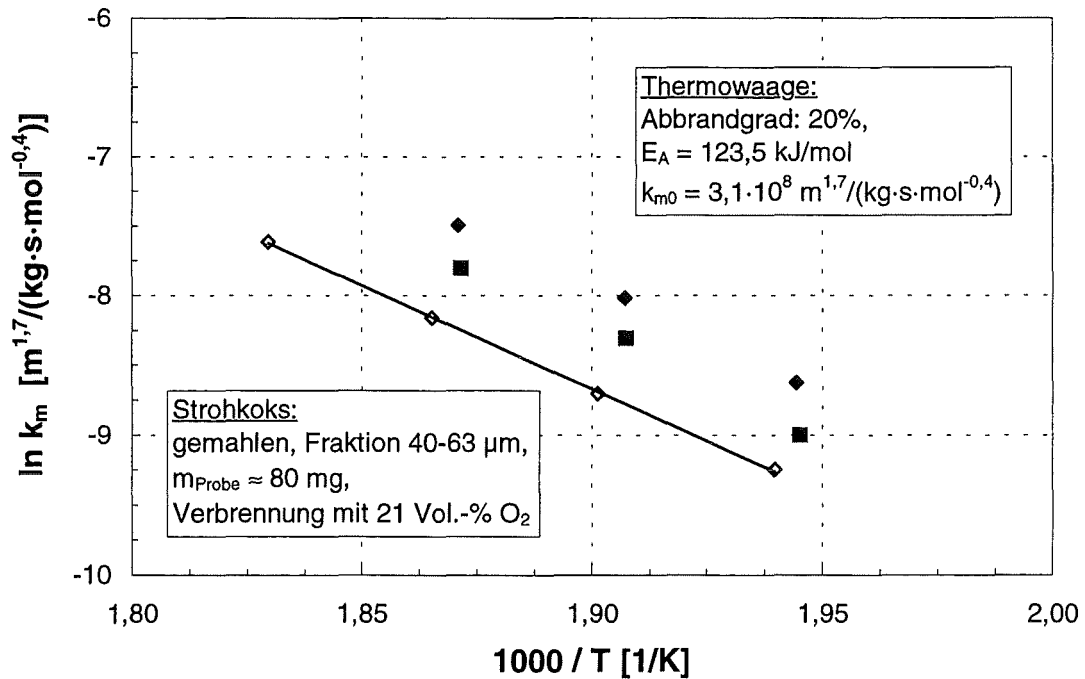


Abb. A5.1: Einfluß der Pyrolyseaufheizrate für Strohkoks

A6 Grenzfallbetrachtung für die untersuchten Kokse

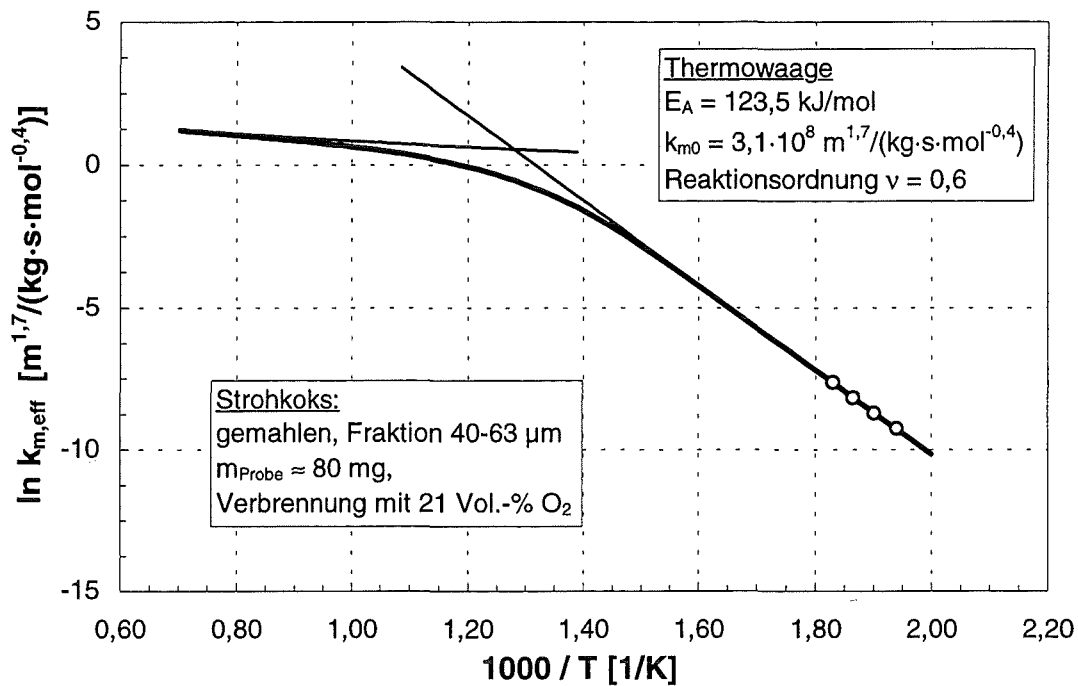


Abb. A6.1: Grenzfallbetrachtung für Strohcoke

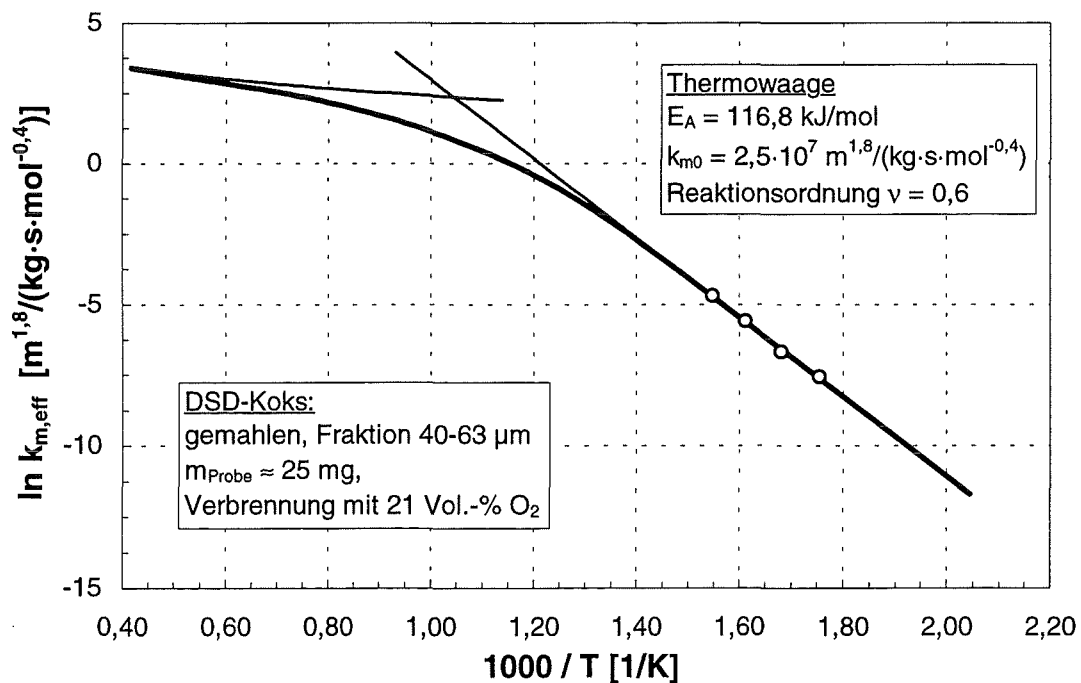


Abb. A6.2: Grenzfallbetrachtung für DSD-Koks

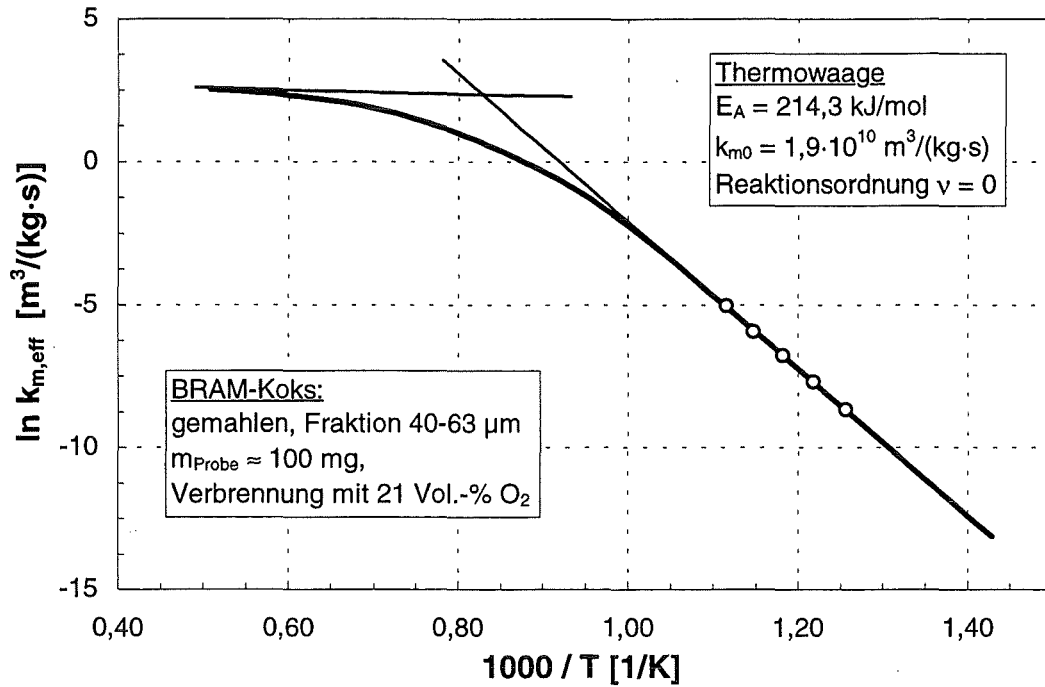


Abb. A6.3: Grenzfallbetrachtung für BRAM-Koks

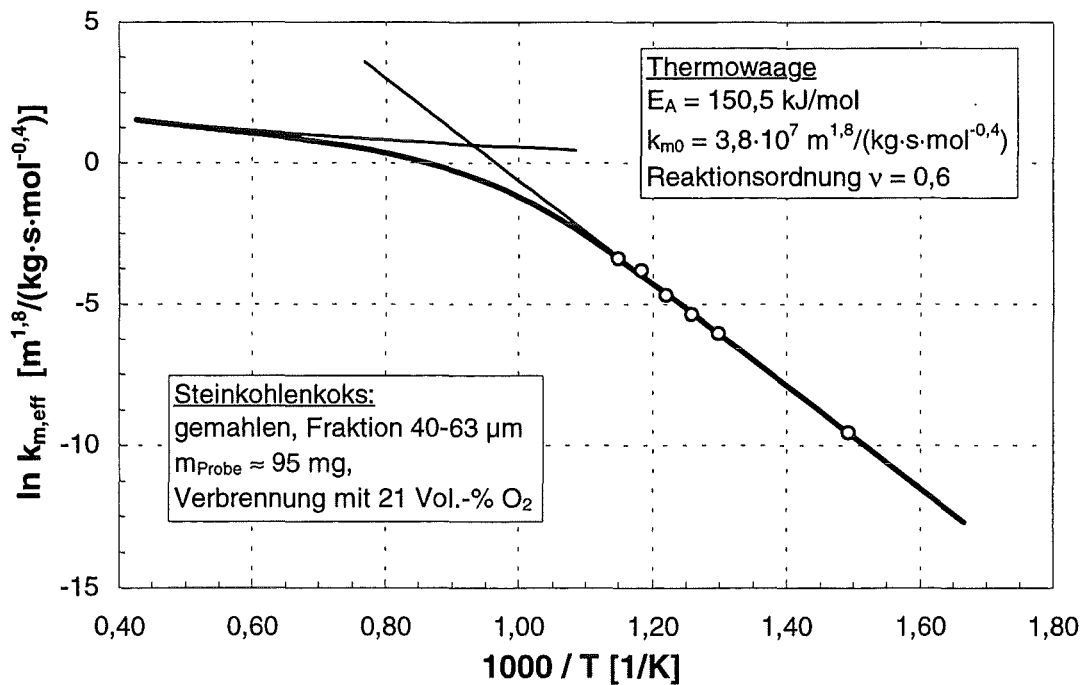


Abb. A6.4: Grenzfallbetrachtung für Steinkohlenkoks

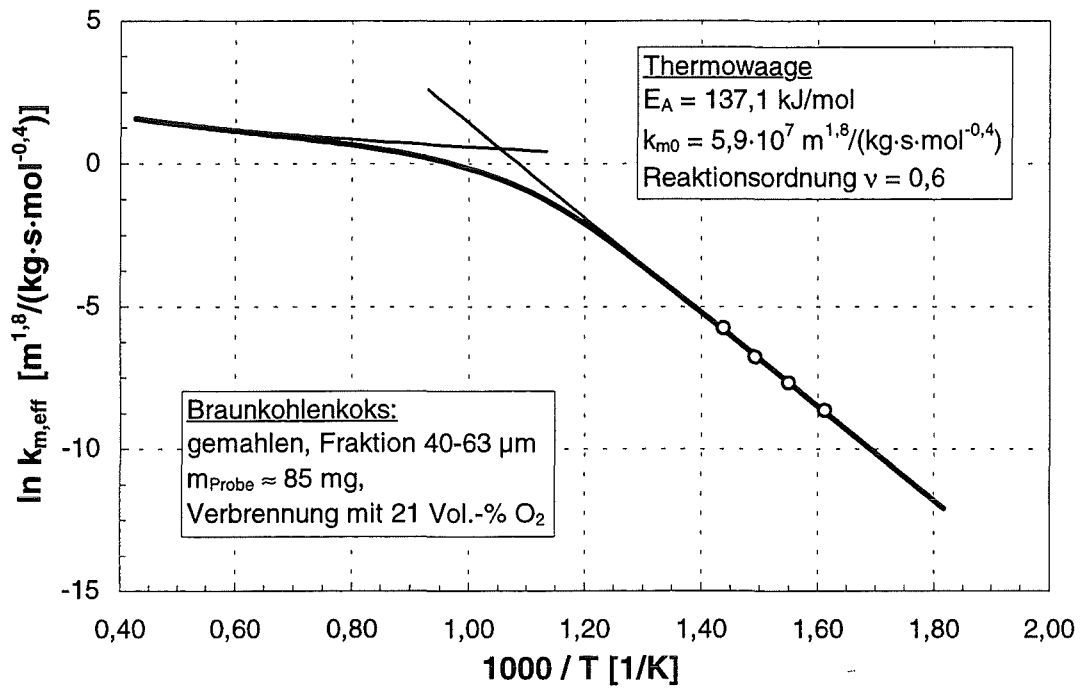


Abb. A6.5: Grenzfallbetrachtung für Braunkohlenkoks

A7 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz

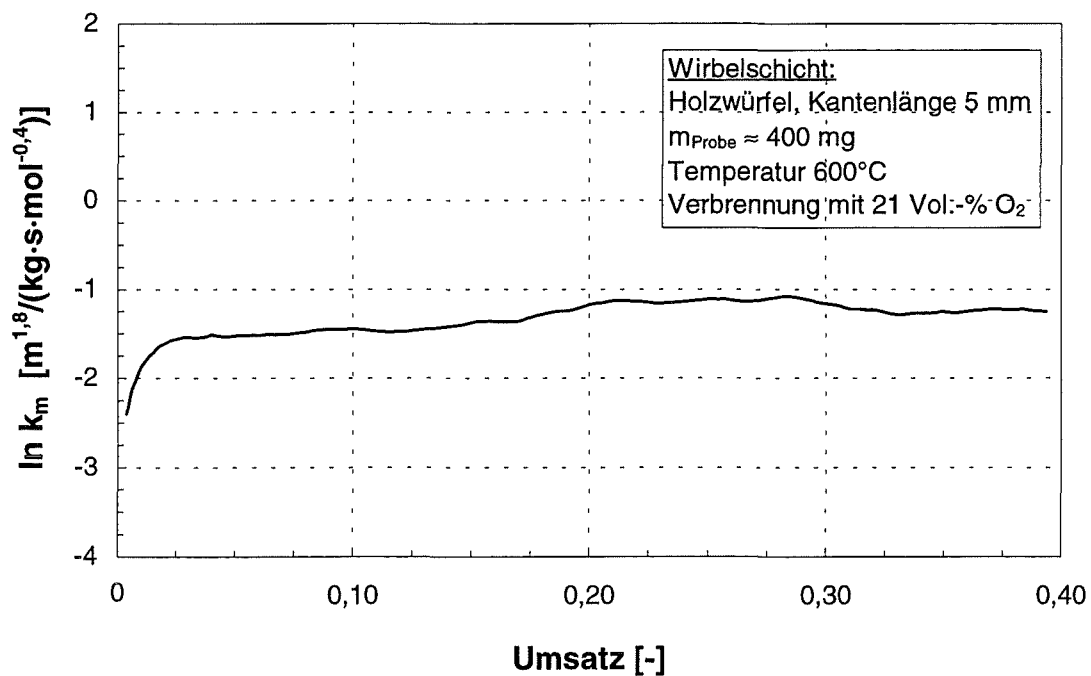


Abbildung A7.1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über dem Umsatz