

Experimentelle und numerische Untersuchungen zur stabilen Entsorgung von Schwachgasen in porösen Verbrennungsreaktoren

Der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Matthias Endisch

geboren am 28.07.1980 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Freiberg, den 08.02.2013

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Trimis für die Übernahme der Betreuung der Arbeit und die wertvollen Hinweise und Gespräche, die mir die entscheidenden Impulse für das Gelingen der Arbeit gegeben haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. T. Kuchling.

Ohne seine Förderung und Unterstützung wäre diese Arbeit so nicht entstanden.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Kureti für die Übernahme des zweiten Gutachtens und seine Unterstützung als Lehrstuhlinhaber.

Ebenfalls danke ich Frau Böttge und Herrn Adler vom Fraunhofer Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden, für die stets fruchtbare und unkomplizierte Zusammenarbeit.

Von den Mitarbeitern am Institut für Wärmetechnik und Technische Thermodynamik (IWTT) der TU Bergakademie Freiberg danke ich Frau Skibina und Frau Dr. R. Wulf für die Durchführung der Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Herrn Dr. V. Uhlig für die Unterstützung bei der Planung der Technikumsanlage und Herrn Dr. Al-Zoubi für die Einführung in die CFD-Modellierung der Verbrennung in porösen Medien.

Den Mitarbeitern des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen danke ich, für die stets freundliche Arbeitsatmosphäre und die allgemeine Hilfsbereitschaft. Von den technischen Mitarbeitern sei exemplarisch Herr Baltrusch und Herr Fischer erwähnt, für Ihren Beitrag zum Aufbau der Technikumsanlage.

Zuletzt, jedoch am herzlichsten, danke ich meiner lieben Frau Alice und meiner Familie für die uneingeschränkte Unterstützung und die Ermutigung zu jeder Zeit.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr. D. Trimis

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Keine Personen haben von mir geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 08. Februar 2013

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	4
2.	Deponiegas.....	6
2.1.	Deponiegasbildung.....	7
2.2.	Gefährdungspotential des Deponiegases	10
2.2.1.	Anthropogener Treibhauseffekt und Rolle des Methans	10
2.2.2.	Lokales Gefährdungspotential.....	10
2.3.	Fazit	11
3.	Deponiegasnutzung und Entsorgung – Stand der Technik	12
3.1.	Nutzung von Stark- und Mittelgasen	13
3.2.	Entsorgung von Stark- und Mittelgasen	13
3.3.	Entsorgung von Schwachgasen	14
3.3.1.	Regenerative Thermisch Oxidation (RTO)	15
3.3.2.	Rekuperative Thermische Oxidation	18
3.3.3.	Spezielle Feuerungstechniken	20
3.3.4.	Biologische Methanoxidation	24
3.3.5.	Katalytische Verfahren	25
3.4.	Fazit	27
4.	Innovationsbedarf für die Entsorgung von Schwachgasen und Beitrag dieser Arbeit.....	28
4.1.	Bewertung des Standes der Technik	28
4.2.	Innovationsanforderungen	30
4.3.	Beitrag dieser Arbeit.....	31
4.4.	Fazit	32
5.	Wissenschaftliche Grundlagen der Verbrennung in porösen Strukturen	33
5.1.	Einleitung.....	33
5.2.	Erhöhung der Flammgeschwindigkeit	33
5.3.	Superadiabatische Verbrennung	35
5.4.	Stabilisierung der Verbrennung.....	36

5.5.	Modellierung der Verbrennung in porösen Strukturen	39
5.5.1.	Stand der Wissenschaft	39
5.5.2.	Erhaltungsgleichungen	41
5.6.	Strukturelle Charakterisierung der verwendeten porösen Medien	44
5.6.1.	Offenporige keramische Schäume	44
5.6.2.	Schüttungen	48
5.7.	Stoff-, Energie- und Impulstransportparameter in porösen Medien	49
5.7.1.	Dimensionslose Kennzahlen	49
5.7.2.	Druckverlust in porösen Strukturen	51
5.7.3.	Stofftransportparameter	52
5.7.4.	Wärmetransportparameter	54
5.8.	Fazit	68
6.	Thermisch-katalytische Oxidation in funktionalisierten Schaumkeramiken	69
6.1.	Entwicklung und Testung eines hochtemperaturfesten Katalysators	69
6.2.	Simulationsrechnung zur Erstellung von Kennlinien zum stabilen Betrieb ...	76
6.2.1.	Einflussgrößen auf die Stabilität	77
6.2.2.	Modellbeschreibung	78
6.2.3.	Kennlinien	81
6.3.	Versuchsbetrieb in Technikums- und Pilotanlage	86
6.4.	Fazit	87
7.	Entwurf eines Reaktorkonzeptes ohne externe Vorwärmung	89
7.1.	Grundlagen	89
7.2.	Grundprinzipien rekuperativer Oxidationsreaktoren	90
7.3.	Fazit	94
8.	Numerische Dimensionierung des Testreaktors	95
8.1.	Grundlegende Geometrie	96
8.2.	CFD-Modell	97
8.2.1.	Randbedingungen	99
8.3.	Ergebnisse der Modellierung	100

8.3.1.	Modellierung des Referenzfalls	100
8.3.2.	Parametervariation	103
8.3.3.	Prüfung der Gitterunabhängigkeit und Einfluss der Initialisierungstemperatur.....	106
8.4.	Fazit	109
9.	Experimentelle Charakterisierung im Technikumsmaßstab	110
9.1.	Aufbau	110
9.2.	Messtechnik	112
9.3.	Betriebsweise der Technikumsanlage	114
9.4.	Versuchsreihen	117
9.4.1.	Versuchsreihe I	117
9.4.2.	Versuchsreihe II.....	121
9.4.3.	Superadiabatischer Betrieb.....	126
9.4.4.	Post-Mortem-Begutachtung.....	127
9.5.	Fazit	130
10.	Validierung des Modells, Variation des porösen Mediums und Upscaling	131
10.1.	Modellvalidierung anhand der stationären Betriebspunkte.....	131
10.2.	Einsatz von Schaumkeramiken.....	134
10.3.	Energetische Bilanzierung der Rekuperation.....	139
10.4.	Upscaling.....	143
10.4.1.	Geometrie und Gitter	143
10.4.2.	Simulation der Temperaturfelder.....	145
10.5.	Fazit	151
11.	Zusammenfassung	152
	Literaturverzeichnis.....	155
	Abbildungsverzeichnis.....	164
	Tabellenverzeichnis.....	168
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	169
	Verzeichnis der Anhänge I bis XIV.....	172

1. Einleitung

Deponierte Abfälle emittieren auch Dekaden nach dem Ende der Einlagerung am Standort eine Vielzahl von Schadstoffen. Durch verantwortungsvollen Aufbau und Betrieb oder eine nachträgliche Sanierung kann das Gewicht von unkontrollierten Emissionen hin zu kontrollierten verschoben werden, die wiederum einer entsprechenden Entsorgung zugeführt werden können. Neben dem Deponiesickerwasser spielt das Deponiegas mit den Hauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid auf Grund des lokalen und globalen (anthropogener Treibhauseffekt) Gefährdungspotentials eine wichtige Rolle. Sowohl die Gasmenge als auch der Gehalt an brennbarem Methan verringern sich mit zunehmender Standzeit der Deponie. Für Stark- und Mittelgase (ca. 25-60 Vol.-% Methan) ist eine entsprechende Nutzungs- und Entsorgungstechnik etabliert. Für den Schwachgasbereich ist die Entsorgung durch Verbrennung auf Grund der schlechten Verbrennungseigenschaften problematisch. Es existieren einige Lösungsansätze, von denen sich jedoch angesichts verschiedener technologiebedingter Nachteile noch keiner für die Schwachgasentsorgung über den gesamten relevanten Bereich an Methangehalten etablieren konnte.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen neuen Ansatz für eine einfache, kostengünstige und robuste Technologie zu erarbeiten, die eine vollständige Eliminierung des Methans und weiterer schädlicher Bestandteile gewährleistet. Im Weiteren sollen Methangehalte im Deponiegas von 5-11 Vol.-% bzw. Modellgemische mit einem Äquivalenzverhältnis von 0,3-0,5 betrachtet werden. Dieser Bereich erweist sich als besonders problematisch hinsichtlich einer stabilen Entsorgung. Bei Grubengasen und methanbeladener Abluft sind unter Umständen ähnliche Fragestellungen anzutreffen. Neben experimentellen Arbeiten in Labor und Technikum liefern vor allem numerische Simulationen einen wesentlichen Beitrag zur wissenschaftlichen Durchdringung der ablaufenden Prozesse und der Vorausberechnung technischen Reaktoren und Brennern. Für hier behandelte Problemstellung bietet sich die Software Ansys Fluent® an.

Für die Entsorgung von Schwachgasen bieten sich mehrere grundsätzliche Herangehensweisen an. Für diese Arbeit wurde sich auf die Oxidation des Methans in porösen Medien, z.B. Füllkörperschüttungen oder offenzellige SiC-Schaumkeramiken, konzentriert.

In einem ersten Ansatz wurde eine katalytische Funktionalisierung von SiC-Schaumkeramik mit Manganoxid dotierter Calciumaluminat-Beschichtung durchgeführt, um so die hervorragenden thermischen Eigenschaften des Siliciumcarbids mit der Oxidationsaktivität eines Katalysators zu kombinieren. Nach der Evaluierung einer optimalen hochtemperaturfesten Katalysatorkombination und experimentellen Erarbeitung kinetischer Parameter bilden Modellrechnungen im einfach durchströmten Monolith (1D) die Basis für eine Beurteilung dieser Variante.

Der zweite Ansatz verfolgt eine nicht-katalytische, rein thermische Umsetzung des Methans. Eine Verbesserung der Verbrennungseigenschaften durch Vorwärmung des Brenngases erfolgt über interne Rekuperation ohne externen Abgaswärmeübertrager. Auf Basis von theoretischen Überlegungen und Simulationsrechnungen wurde eine entsprechende Technikumsanlage mit einer aus Al_2O_3 -Raschig-Ringen bestehenden porösen Matrix entworfen und aufgebaut. Ausgewählte Versuchsreihen dienten zur Demonstration der Funktionalität und zur Validierung des CFD-Modells.

Mit Hilfe des Modells sind eine Variation der Eigenschaften der porösen Matrix und ein Upscaling auf einen technischen Maßstab möglich. Die Berechnung des Einsatzbereiches erfolgt beispielhaft mit einem Vorschlag für eine technisch relevante Größe an einem typischen Deponie-Schwachgas.

Für die Modellierung von Oxidationsprozessen in porösen Strukturen ist die Implementierung des Wärmetransports ein wesentlicher Baustein. Ein entscheidender Parameter hierin ist die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Matrix. Insbesondere für keramische Schäume ist die Anzahl der publizierten Arbeiten gering. Durch Vermessung der SiC-Keramikschaume mit Hilfe der Hot-Disk-Methode (Raumtemperatur) und mit dem Plattenmessverfahren (300-1000 °C) konnte auch an dieser Stelle ein Beitrag erbracht werden.

2. Deponiegas

Deponiegas ist das Produkt der größtenteils anaeroben mikrobiellen Umsetzung von in Deponien gelagertem Abfall und kann somit der Gruppe der Biogase zugeordnet werden [1]. Dabei dient vor allem kohlenstoffhaltiges organisches Material den Mikroorganismen als Substrat. Deponiegasentstehung ist ein nicht stetiger Vorgang, der über eine gewisse Zeitspanne abläuft, die durch die Verfügbarkeit des Ausgangsstoffs begrenzt ist [2].

1990 betrug der Siedlungsabfall im wiedervereinigten Deutschland pro Kopf ca. 490 kg/a, wovon 87 % als Restmüll größtenteils deponiert wurden [3]. Somit wurden Altlasten geschaffen, die über viele Jahrzehnte Schadstoffe, u. a. auch klimaschädigendes Methan, emittieren werden. Alternativen, wie Abfallverbrennungsanlagen oder Kompostieranlagen stießen wegen damals noch hoher Schadstoffwerte auf geringe Akzeptanz. Deren Kapazität war dementsprechend niedrig [3]. 1993 trat die TA Siedlungsabfall in Kraft. Das Ziel war, mögliche Emissionen von Deponien für Siedlungsabfälle langfristig zu vermeiden. Mit dieser Verordnung wurden Anforderungen an Deponiestandorte und an den eingelagerten Abfall gestellt. Da viele Maßnahmen auch für Altdeponien unter Einhaltung bestimmter Fristen verbindlich waren, reduzierte sich die Anzahl der Deponien drastisch und ist auch in Zukunft weiter rückläufig.

In der TA Siedlungsabfall (TASi) ist vorgeschrieben, die Schadstofffreisetzung und -ausbreitung von Siedlungsabfall-Deponien (Deponieklasse I und II) nach dem Stand der Technik zu verhindern. Bezüglich des Deponiegases ist als erste Maßnahme eine wirksame Oberflächenabdichtung und Gaserfassung vorgesehen [4]. Das erfasste Deponiegas ist wenn möglich zu verwerten. Dabei ist der Stand der Technik die energetische Nutzung in Verbrennungsmotoranlagen und Feuerungsanlagen. Nur in Ausnahmefällen ist eine Verbrennung ohne Nutzung der freigesetzten Energie erlaubt [4].

Somit ist nur eine Entsorgung von Deponiegasen, die einer energetischen Verwertung zugeführt werden können, konkret vorgeschrieben. Für andere Deponiegase, z.B. Schwachgase, besteht zwar eine grundsätzliche Entsorgungspflicht, die jedoch gewissen Spielraum zulässt und insbesondere unter Mitberücksichtigung ökonomischer Aspekte auf Einzelfallentscheidungen beruht. Dies ist z.B. bei möglichen Gefährdungen von Menschen durch Bebauung von Altlasten der Fall.

Mit in Kraft treten der Abfallablagereungsverordnung (AbfAbIV) im Jahr 2001 ist ab dem 01.06.2005, ohne jede Ausnahme, nur noch eine Ablagerung von thermisch oder biologisch vorbehandelten Abfällen zugelassen [5]. Diese Maßnahmen führen zu eingelagertem Abfall mit einem sehr geringen Gasbildungspotential und damit zu einer stark verringerten zu erwartenden Methanmenge. Somit sollten sich in Zukunft Deponien als weit weniger problematisch erweisen als in der Vergangenheit.

Die Einlagerung von Abfällen und die Schadstoffemission, insbesondere die Deponiegasemission, sind jedoch zeitlich entkoppelt. Nach Schließung einer Deponie oder eines Deponieabschnittes ist eine so genannte Nachsorgephase, bestehend aus weiterer Beobachtung und möglicher Eliminierung von Emissionen einzuhalten. Diese kann sich je nach Zusammensetzung des eingelagerten Abfalls über mehrere Jahrzehnte erstrecken [2]. Je nach Autor ist von 30 bis weit über 200 Jahren [6] zu rechnen. Relevante Deponiegasemissionen treten mindestens 30 Jahre nach Stilllegung noch auf [7] und sind auf Grund der abnehmenden Gasbildung hauptsächlich Schwachgase und somit problembehaftet hinsichtlich der Verwertung bzw. Entsorgung.

Somit befinden sich Ablagerungen aus der „Blütezeit“ der Deponierung unbehandelte Abfälle (80er und 90er Jahre) mitten in ihrer Nachsorgezeit. Im Hinblick auf den Klimaschutz und dem damit verbundenen Emissionshandel ist die Methanemission besonders relevant. Deswegen wird sich die Deponiewirtschaft, trotz aktueller fortschrittlicher Gesetze, auch in Zukunft mit dieser Problematik, die nicht zuletzt eine Kostenfrage ist, beschäftigen müssen.

2.1. Deponiegasbildung

Die Zusammensetzung wird durch die Intensität der ablaufenden Prozesse (aerob und anaerob) im Deponiekörper und dem Grad der Verdünnung mit eingetragenen Luftbestandteilen bestimmt. Hauptkomponenten sind Methan und Kohlendioxid. Stickstoff und Sauerstoff kommen zu Beginn und gegen Ende der Gasproduktion vor. Kurzzeitig kann es auch zu Wasserstoffemissionen kommen. Der Anteil der jeweiligen Gase ist nicht stetig und vom Alter der Deponie abhängig. Ebenfalls sind Gase aus chemischen Reaktionen und flüchtige Abfallbestandteile in Spuren enthalten (z.B. Siloxane, organische Halogenverbindungen). Das entstandene Gas enthält neben Methan und Kohlendioxid auch Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus dem Abbau von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Molekülen [1]. Der Methananteil entspricht mit maximal 50-60 Vol.-% dem eines typischen Biogases.

Sowohl die Gaszusammensetzung, wie auch die Gasmenge unterliegen im Laufe der Standzeit einer Deponie starken Veränderungen. Die Gasmenge steigt nach einer kurzen Startphase schnell an, erreicht ein Maximum und fällt in den darauf folgenden Jahren stetig ab.

Für die Auslegung der Gasnutzungs- und Entsorgungssysteme ist eine Abschätzung der Gasproduktion notwendig. Von EHRING [8] wird ein modifiziertes Gasprognosemodell vorgeschlagen. Die wesentlichen Parameter sind die Gesamtgasmenge und die Halbwertszeit. Durch eine Vielzahl von Faktoren, wie z.B. Aufbau der Deponie,

Verdichtung, Abfallzusammensetzung, Temperatur und Wasserhaushalt, können die Halbwertszeiten stark variieren. In der Literatur sind Werte zwischen 1 und 19 Jahren genannt. Typische Verläufe für die Deponiegasproduktion nach oben erwähntem Modell sind in Abbildung 1 dargestellt.

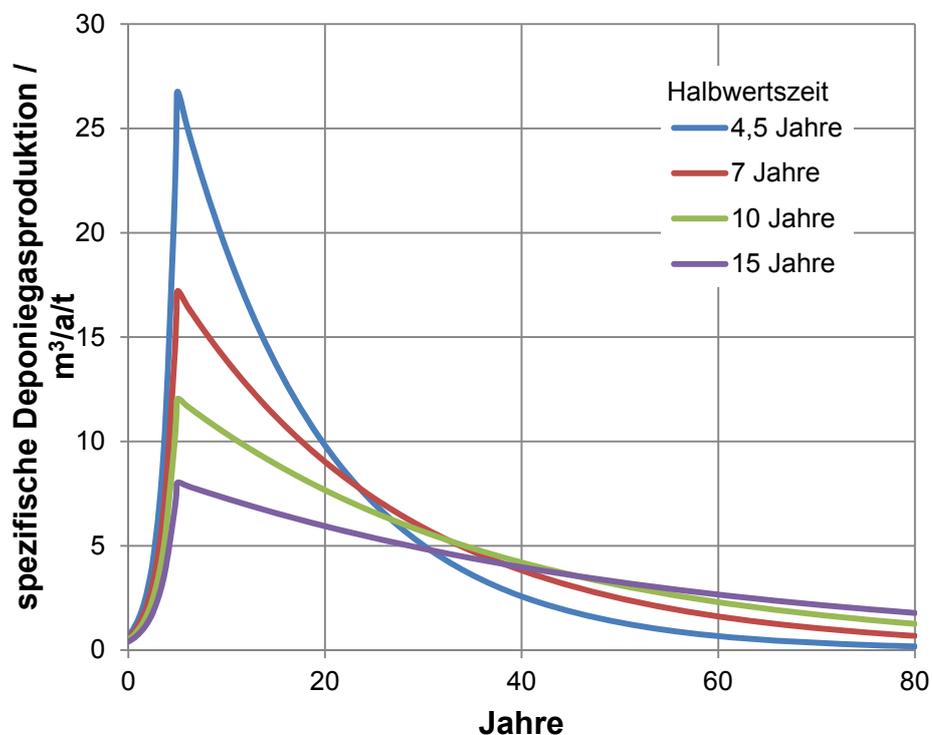


Abbildung 1: Mögliche Verläufe der Deponiegasbildung bei verschiedenen Halbwertszeiten

Erschwerend kommt der meist unbekannteste Erfassungsgrad des freigesetzten Deponiegases hinzu, der zwischen 30 % und 90 % variieren kann. Deponiegas wird im optimalen Fall über, aus einem Netz von Gasbrunnen bestehenden, Gaserfassungssysteme gesammelt und einer Weiterbehandlung bzw. Nutzung zugeführt. Um möglichst einen Großteil der Gasmenge erfassen zu können, sind moderne Deponien mit einer Abdeckschicht versehen, die ein unkontrolliertes Entweichen verhindert.

Für die Gaserfassung wird meist eine aktive Entgasung mittels Unterdruck eingesetzt. Nur bei sehr geringen Gasaufkommen (Altdeponien) kommt eine passive Entgasung in Frage (Entgasung durch Eigendruck). Die Steuerung der Gasfassung erfolgt mit dem Ziel, Gasqualität und -menge möglichst konstant zu halten [4].

Auch für die Zusammensetzung des Deponiegases ergibt sich mit zunehmendem Alter der Deponie ein typischer Verlauf, wie er in Abbildung 2 dargestellt ist.

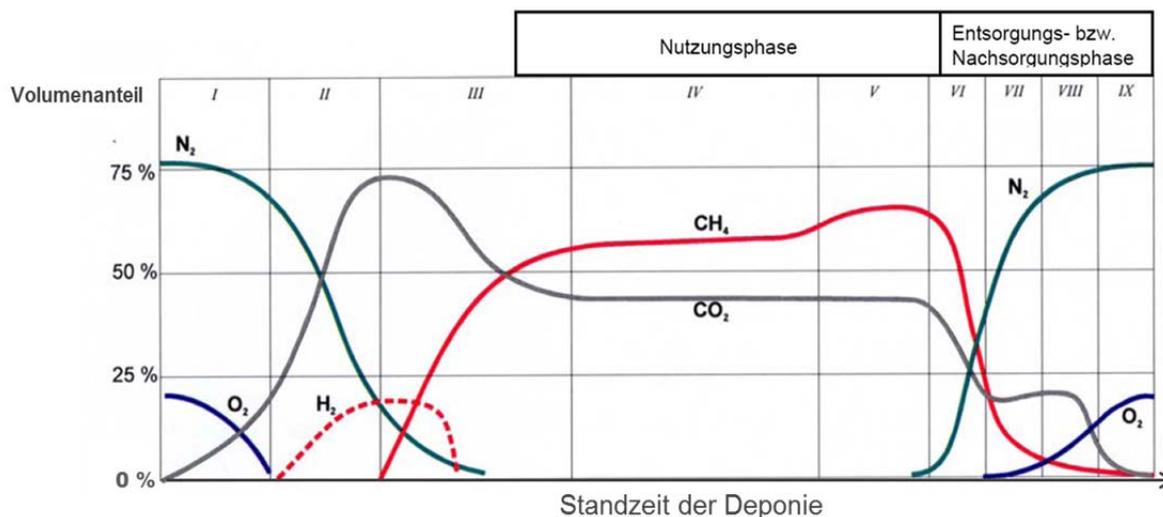


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der Deponiegaszusammensetzung (nicht maßstäblich) nach Farquar/Rovers (1973), Frazius (1981) und Rettenberger/Metzger (1992) [9]

Das dargestellte Schema wurde 1992 von RETTENBERGER und METZGER auf der Basis einer bundesweiten Datenerhebung von 84 Altdeponierungen bestimmt [10, S. 19]. Dabei lassen sich verschiedene Phasen der Gasproduktion unterteilen.

Zu Beginn der Gasentwicklung treten die Aerobe Phase (I) die Saure Phase (II) und die Instabile Methangärung (III) auf. Diese drei Phasen treten in den ersten 1,5 bis 3 Jahren der Standzeit einer Deponie auf, und sind aufgrund der geringen Gasmenge nur hinsichtlich ihres Geruchspotenzials von Bedeutung.

Die stabile Methanphase (IV) kennzeichnet den Beginn der Nutzbarkeit des Deponiegases mit Methankonzentrationen von ca. 60 Vol.-% und Kohlendioxidkonzentrationen von ca. 40 Vol.-%. In diese Phase fallen ebenfalls die höchsten Gasproduktionsraten. Durch einen Überdruck im Deponiekörper ist Eindringen von Luft nicht möglich.

In der Langzeitphase (V) verändert sich das Verhältnis von Methan zu Kohlendioxid. Es kann bis auf Werte von 4 steigen. Dies ist vermutlich dem Auswaschen von Kohlendioxid geschuldet. Die Gasproduktion ist immer noch erheblich, was einen leichten Überdruck im Deponiekörper bewirkt.

In der Lufteindringphase (VI) nimmt die Gasproduktion soweit ab, dass Luft in den Deponiekörper eindringen kann. Typisch ist deswegen eine Verdünnung des Deponiegases mit Stickstoff. Das Verhältnis von Methan zu Kohlendioxid sinkt gegen Ende dieser Phase auf einen Wert von 1 ab.

Die Methanoxidaionsphase (VII) ist durch ein verstärktes Eindringen von Luft gekennzeichnet. Infolge dessen kommt es durch methanotrophe Bakterien zu einer

Oxidation von Methan zu Kohlendioxid. Der Methangehalt fällt weiter ab, während Sauerstoff im Deponiegas auftritt.

In der Kohlendioxidphase (VIII) geht der Methangehalt gegen null. Der Stickstoffanteil nähert sich dem der Bodenluft an.

Die Luftphase (IX) ist durch einen Kohlendioxidgehalt von unter 4 Vol.-% gekennzeichnet. Die Sauerstoff- und Stickstoffkonzentrationen erreichen die für Bodenluft normalen Werte [10. S.19f]. Sinkende Methangehalte werden von eindringender Luft in den Deponiekörper verursacht.

Letztendlich ist mit zunehmender Stilllegungsdauer einer Deponie, mit immer geringeren Gasmengen und geringeren Methangehalten zu rechnen. Dies führt letztendlich zu einer erschwerten Entsorgung bzw. Nutzung des Gases, auf Grund der sich verschlechterten Gasqualität. Insbesondere ab Phase VII versagen konventionelle Entsorgungssysteme. Diese Arbeit beabsichtigt einen Beitrag für eine entsprechende, flächendeckend einsetzbare Technologie zur Oxidation des Methans ab dieser Phase der Deponiestandzeit zu leisten.

2.2. Gefährdungspotential des Deponiegases

2.2.1. Anthropogener Treibhaus Effekt und Rolle des Methans

Die Minderung des anthropogenen Treibhauseffekts ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Methan besitzt dabei ein 25mal höheres Treibhauspotential als Kohlendioxid. Die Gesamtmenge an CO₂-Äquivalenten beträgt laut IPCC Bericht 49 Gt für das Jahr 2004 [11]. Methan nimmt in der BRD einen Anteil von ca. 4,7 % am gesamten Klimagasausstoß in Anspruch (Stand 2006) [12]. Etwa 20 % dieses Methans entweicht nach biologischen Abbauprozessen aus Deponien über den Gaspfad.

Trotz des relativ geringen Anteils der Deponiegase an der Gesamtemission der Treibhausgase ist eine Verminderung von Bedeutung, vor allem wenn diese mit einfachen Mitteln in kurzen Zeiträumen erreichbar ist.

2.2.2. Lokales Gefährdungspotential

Lokalem Gefährdungspotential ist insbesondere Beachtung zu schenken, wenn auf Grund von Platzmangel eine Bebauung der stillgelegten und rekultivierten Deponie oder deren näheren Umgebung stattgefunden hat oder in Planung ist.

Spurenstoffe

Neben den oben abgehandelten Hauptkomponenten beinhalten gasförmige Deponieemissionen eine große Anzahl von Spurenstoffen, die auf Grund teilweise

hochgiftiger Substanzen ein enormes Gefährdungspotential darstellen. Hervorzuheben sind dabei chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW), kanzerogene Stoffe (z.B. (polyzyklische) aromatische Kohlenwasserstoffe) und Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Mercaptane) [13]. Hierbei ist anzumerken, dass FCKW vor allem ein globales Gefährdungspotential besitzt. Spurenstoffe sind ebenfalls für Geruchsbelästigungen in Folge von Deponiegasemissionen verantwortlich.

Brand- und Explosionsgefahr

Durch Vermischung von Deponiegasen mit Luft ist die Bildung explosiver Gemische leicht möglich (Anhang I). Bei unkontrolliertem Austritt durch den sich aufbauenden Gasdruck innerhalb einer Deponie, kann es lokal zu explosionsgefährdeten Bereichen kommen. Dies stellt insbesondere bei einer anthropogenen Nutzung der Flächen von Altstandorten ein beträchtliches Sicherheitsrisiko dar [14].

Verdrängung von Luft

Bei unkontrolliertem Austritt von Deponiegas kommt es zum Verdrängen von Luftsauerstoff. Insbesondere durch das Verdrängen der Bodenluft kann es zur Schädigung der Vegetation auf Rekultivierungsflächen ehemaliger Deponien führen.

2.3. Fazit

Aufgrund von wenig nachhaltiger Abfallentsorgung durch Deponierung in den vergangenen Jahrzehnten, existieren in Deutschland eine Vielzahl von Deponien, die als Altlasten zu betrachten sind. Das daraus entweichende Deponiegas stellt ein erhebliches lokales, wie auch globales Gefährdungspotential dar, wobei der Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt besonders hervorzuheben ist. Dabei existiert eine zeitliche Entkoppelung von Abfalleinlagerung und Schadstoffemissionen, die noch Jahrzehnte nach Schließung einer Deponie auftreten können. Trotz fortschrittlicher Gesetze, die Vorbehandlung von zu deponierenden Abfällen vorschreiben und so Emissionen zukünftig gelagerter Abfälle minimieren, fallen Deponiegase aus der „Blütezeit“ der Einlagerung unbehandelter Abfälle auch zukünftig an. Eine Deponiegasentsorgung ist deswegen zwingend notwendig, wobei die Kostenfrage auch entscheidende Rolle spielt. Eine weitere Problematik sind die von Deponie zu Deponie unterschiedliche, zeitlich abnehmende Menge an Gasen und der sinkende Methangehalt, die eine einheitliche Entsorgungstechnik über den gesamten Nachsorgezeitraum nicht möglich machen.

Dementsprechend sind in diesem Gebiet der Deponiegastechnik immer noch Innovationen notwendig, die Kosten sparen und eine möglichst komplette Deponiegasentsorgung über den gesamten Emissionszeitraum ermöglichen.

3. Deponiegasnutzung und Entsorgung – Stand der Technik

Energiehaltige Gase, wie Deponiegas, lassen sich anhand des Heizwertes in Schwach-, Mittel-, Stark- und Reichgase einordnen. In Abbildung 3 ist der Heizwert in Abhängigkeit des Methangehaltes dargestellt und der vorher genannten Einteilung zugeordnet.

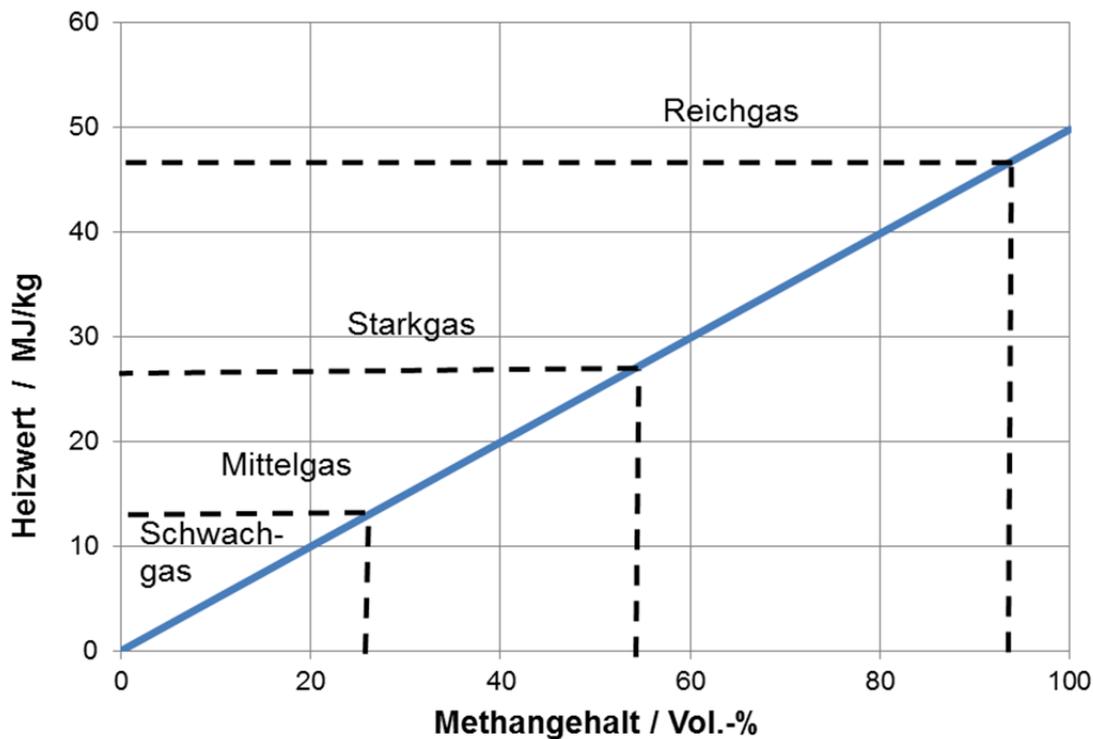


Abbildung 3: Einteilung methanhaltiger Gase anhand des Heizwertes (nach [15] und [16])

In Anlehnung an die unter Abschnitt 2.1. genannten Methangehalte des Deponiegases ist dieses eher dem Mittelgas zuzuordnen. Mit zunehmendem Alter der Deponie und dementsprechend sinkenden Methangehalten werden nur noch Qualitäten im Bereich des Schwachgases erreicht. Dieses Schwachgas stellt ein besonderes Entsorgungsproblem dar, da der Methangehalt eines stöchiometrischen Gemisches aus Deponiegas und Luft sich der unteren Explosionsgrenze und damit der Zündgrenze nähert. Schwachgase sind somit im Allgemeinen unter Umgebungsbedingungen nicht mehr brennbar. Dabei spielt auch der Gehalt an Kohlendioxid und die Luftzahl λ eine Rolle. Genauere Ausführungen sind in Anhang 1 zu finden.

3.1. Nutzung von Stark- und Mittelgasen

Die Energienutzung bei der Deponiegasentsorgung ist in der TA Siedlungsabfall vorgeschrieben. Die gewonnene Energie fällt dezentral an, was besondere Anforderungen an deren Nutzbarkeit stellt. Die wichtigsten Möglichkeiten der Deponiegasverstromung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Überblick über dezentrale Verstromung von energiereichen Gasen [17,18,20]

	Leistungsbereich	elektr. Wirkungsgrad
Gasmotor (Zündstrahl oder Ottomotor)	1 kW – 5 MW	25 – 42 %
Brennstoffzelle	1 – 250 kW	bis 47 %
Stirlingmotor	1 – 40 kW	10 – 30 %
Mikro-Gasturbine	25 – 500 kW	25 – 30 %

Bei Methangehalten > 35-40 Vol.-% im Deponiegas ist eine Verstromung in Gasmotoren möglich [19]. Gegebenfalls wird dieser in ein Blockheizkraftwerk integriert um den Gesamtwirkungsgrad zu steigern. Voraussetzung ist allerdings, dass ein Abnehmer für die Abwärme in vertretbarer Nähe zum Standort existiert. Auf Grund der ausgereiften Technik und des hohen Wirkungsgrades hat sich größtenteils der Gasmotor für die Verstromung von Deponiegasen durchgesetzt. Neben Gasmotoren ist auch eine Verstromung im Stirlingmotor oder in der Brennstoffzelle denkbar. Beide sind bisher nur in wenigen Fällen zur Anwendung gekommen. Letzterer wird auf Grund des hohen erreichbaren Wirkungsgrades jedoch ein großes Potential in der dezentralen Verstromung von energiereichen Gasen bescheinigt [20]. Die Mikro-Gasturbine besitzt vor allem bezüglich der Abgasemissionen Vorteile. Bei all diesen Techniken ist eine intensive Gasreinigung erforderlich, bei der korrosive Gase wie Schwefelwasserstoff und organische Halogenverbindungen sowie siliziumhaltige Spurenstoffe (z.B. Siloxane) entfernt werden müssen [21,22,23].

3.2. Entsorgung von Stark- und Mittelgasen

Bei Methangehalten kleiner 35 Vol.-% ist eine Verstromung der Deponiegase überaus schwierig und wird aktuell nicht durchgeführt. Auf Grund ihres Gefährdungspotentials ist es dennoch notwendig diese Gase zu behandeln. Obwohl eine energetische Nutzung der Deponiegase in der TAsi vorgeschrieben ist, wird an einigen Standorten auch bei höheren Methangehalten aus wirtschaftlichen Gründen eine einfache Entsorgung durchgeführt.

Stand der Technik ist die Verbrennung in Hochtemperaturfackeln. Ausgehend von sehr einfachen Brennern (offene Flamme), die gegenwärtige Emissionsstandards deutlich übertreffen, wurden Technologien hin zu geschlossenen Bauformen entwickelt, die auch heutige Abgasanforderungen erfüllen. Dabei spielen eine gezielte Steuerung der Temperatur über die Luftzufuhr und moderne Brennertechnik eine wesentliche Rolle. Die Wand der Fackel ist entsprechend gedämmt [19]. In der TA Luft ist eine Hochtemperaturverbrennung bei 1000 °C und 0,3 s Verweilzeit ab Flammenspitze vorgeschrieben [24], um sicher zu gehen, dass alle giftigen Spurenstoffe eliminiert werden (z. B. Dioxine). Die Abgasanforderungen (NO_x , CO ,...) sind höher als bei einer Nutzung im Gasmotor. In Abbildung 4 sind verschiedenen Fackeltypen dargestellt.

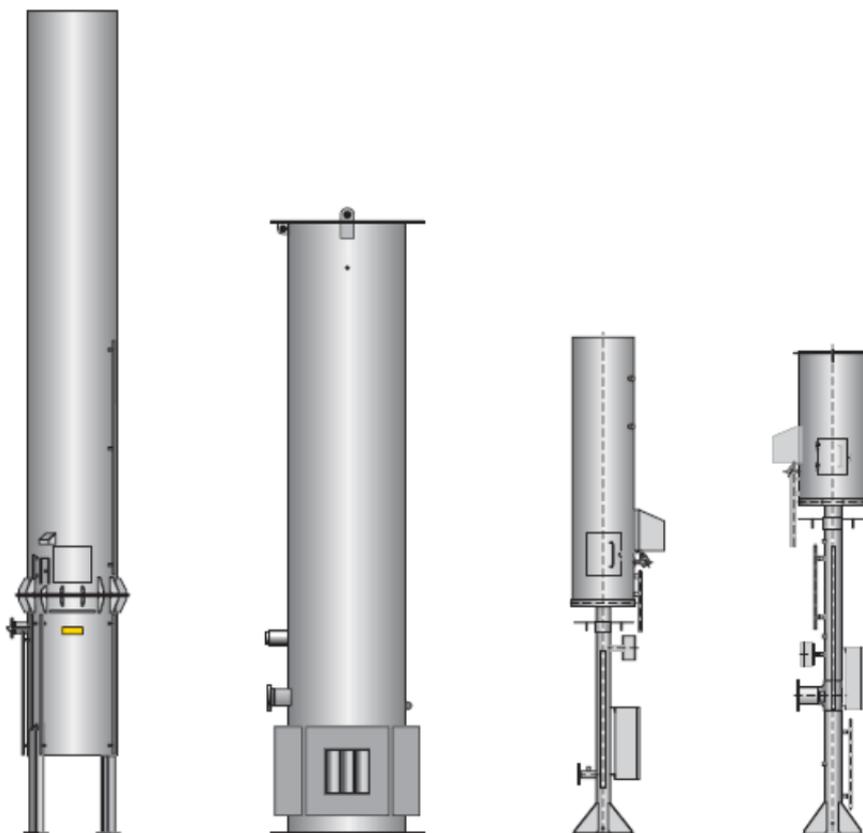


Abbildung 4: Fackeltypen: Hochtemperaturverbrennung mit Ventilator, Hoch- bzw. Mitteltemperaturverbrennung mit Naturzug, Mitteltemperaturverbrennung ohne Isolierung, offene Niedertemperaturverbrennung [19]

3.3. Entsorgung von Schwachgasen

Bei zu geringen Methangehalten (< ca. 25 Vol.-%) oder bei zu geringen Gasmengen wird der Betrieb von konventionellen Hochtemperaturfackeln schwierig. Gemische mit Verbrennungsluft liegen nahe oder unter der unteren Explosionsgrenze, und sind damit

unter Umgebungsbedingungen nicht mehr entflammbar bzw. die Verbrennung durch sehr niedrige Flammgeschwindigkeiten ist zu instabil. Es müssen spezielle Entsorgungstechniken für Schwachgase angewendet werden [19,25].

Wie schon erwähnt wird die Entsorgung von Schwachgasen in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Da seit Juni 2005 keine unbehandelten Abfälle mehr eingelagert werden dürfen [5], ist durch den stark verminderten Anteil an organischem Kohlenstoff, wenn überhaupt, nur mit der Entstehung von Schwachgasen zu rechnen.

Weiterhin existieren für bestehende Deponien und Altstandorte spezielle Absaugtechniken, bei denen durch erhöhten Unterdruck ein gezielter Lufteintrag erreicht wird (Übersaugung, Deponieaerobisierung). Dadurch wird eine schnellere Stabilisierung der Deponie in allen Bereichen, d.h. Sickerwasser, Deponiegas und Setzungsverhalten beabsichtigt. Durch den Sauerstoff wird der mikrobielle Abbau der organischen Substanzen größtenteils aerob erfolgen, was wesentlich schneller geschieht als der entsprechende anaerobe Stoffwechsel. Außerdem wird durch den Unterdruck im Deponiekörper die Migration des Methans und der auftretenden Spurenstoffe durch die Deponieabdeckschicht weitestgehend verhindert [26]. Das anfallende Deponiegas enthält einen erhöhten Anteil an Kohlendioxid und Stickstoff und nur noch geringe Anteile an Methan, es entsteht somit ein Schwachgas. Diese Technologie wird mit einer Entsorgungsmöglichkeit für Schwachgase gekoppelt [27,28].

Der technischen Herausforderung steht ein hoher Kostendruck gegenüber, da, wenn Emissionshandel unberücksichtigt bleibt, kaum wirtschaftliche Produktion von elektrischer Energie und Wärme zu erwarten ist. Aus einer großen Bandbreite an möglichen Verfahren und Konzepten sind bereits einige technisch erprobt und auf wenigen Deponien im Demonstrationsbetrieb. Trotz viel versprechender Lösungen konnte sich noch kein Verfahren etablieren, so dass die meisten Deponien noch ohne Möglichkeiten der Entsorgung von Schwachgasen sind.

3.3.1. Regenerative Thermisch Oxidation (RTO)

Die Grundlage dieser Verfahren stellt die Oxidation des Methans auch unterhalb der unteren Explosionsgrenze bei genügend hoher Temperatur (ca. 800 °C) dar [29,30]. Diese Reaktion läuft ohne sichtbare Flamme ab. Jedoch ist die Verbrennungsgeschwindigkeit (Flammgeschwindigkeit) eher gering. Durch den niedrigen Energiegehalt des Schwachgases kann die notwendige Verbrennungstemperatur für eine stabile Flammenausbreitung nicht erreicht werden.

Bei der regenerativen thermischen Oxidation existiert mindestens eine keramische Speichermasse, die auf Reaktionstemperatur vorgeheizt wird. Das Gemisch aus Deponiegas und Luft wird mit Umgebungstemperatur aufgegeben, erwärmt sich an den

heißen Speichermassen auf Reaktionstemperatur, und Methan wird zu den Verbrennungsprodukten Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. Durch den oben genannten Aspekt der niedrigen Verbrennungsgeschwindigkeit, kommt es zum Wandern der Reaktionszone in Richtung Austritt des Gases, was letztendlich zum Erliegen des Prozesses bei unterschreiten der Zündtemperatur führen würde. Diesem Effekt wird mit einer periodischen Umkehr der Strömungsrichtung entgegengewirkt. Die Reaktionszone kann dadurch in der thermischen Speichermasse gehalten werden. Insgesamt sind drei Technologien dieser Kategorie zuzuordnen und nachstehend beschrieben.

Depotherm-Reaktor

Der Depotherm Reaktor der Firma Roedinger BioEnergie GmbH enthält zwei keramische Speichermassen, wovon eine zum Starten der Anlage mit Hilfe von über eine elektrisch Heizung erhitztes Gas auf Betriebstemperatur ($> 800\text{ °C}$) erwärmt wird. Das Brenngas (Luft und Deponiegas) strömt auf diese erste Stufe und wird thermisch oxidiert. Der heiße Abgasstrom gelangt zur zweiten, kühlen Stufe und erwärmt diese. Während dieser Vorgänge kommt es durch Wandern der Oxidationszone in der ersten Stufe zu deren Erkalten. An dieser Stelle wird die Strömungsrichtung durch Betätigung der Umschaltklappen gewechselt und die aufgewärmte zweite Stufe dient als Oxidationszone.

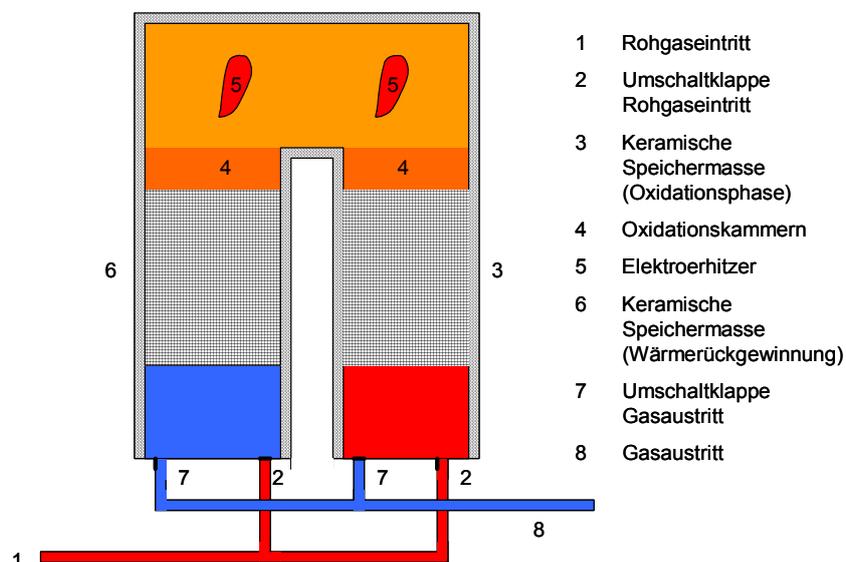


Abbildung 5: Schema des Depotherm Reaktors nach [31]

Die Temperaturen im Reaktor können zwischen 800 °C und 1050 °C variieren. Prinzipiell kann ein sehr weiter Bereich von Methankonzentrationen behandelt werden. Der Abgasstrom muss jedoch überstöchiometrich mit Luft verdünnt werden, um eine Überhitzung der Anlage zu verhindern. Von einem Anbieter dieser Technologie wird beispielsweise der Betriebsbereich mit 1 bis 100 Vol.-% Methan beziffert. Jedoch darf der Methangehalt im gemischten Brenngas (Luft und Deponiegas) 1 Vol.-% nicht übersteigen [32].

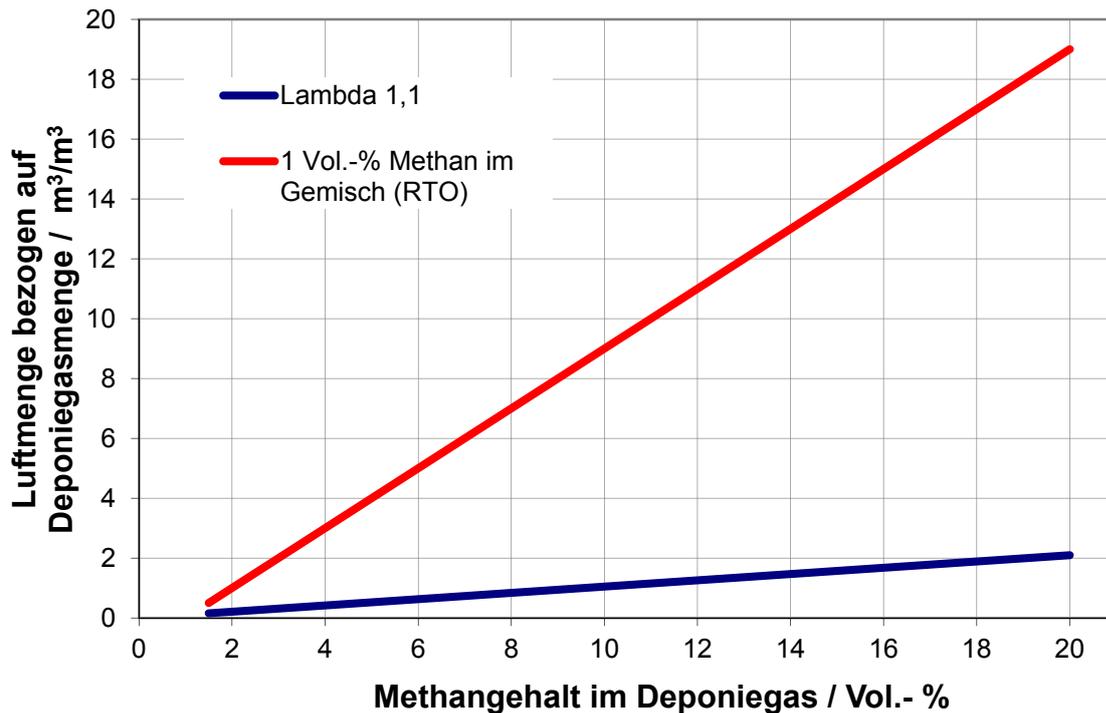


Abbildung 6: Luftmengen bei der Regenerativen Thermischen Oxidation im Vergleich zur Verbrennung mit $\lambda=1,1$

Nachteilig bei dieser Technologie ist der nicht zu vermeidende Schlupf bei jeder Umkehr der Strömungsrichtung. Methan und andere im Deponiegas enthaltenen Schadstoffe werden somit nicht vollständig umgesetzt. Weiterhin führt die notwendige Zumischung von Luft über die benötigte Menge hinaus, um den Methangehalt im Brenngas auf 1 Vol.-% zu vermindern, zu meist sehr hohen Gasdurchsätzen und damit bezüglich des Methangehalts überproportional großen Anlagen bei höheren Methananteilen im Deponiegas. Dies wird in Abbildung 6 durch einen Vergleich der zu fördernden Luftmenge, um das Brenngas auf 1 Vol.-% Methan zu verdünnen, und der Luftmenge für eine Verbrennung mit $\lambda=1,1$ verdeutlicht.

VocsiBox

Im Gegensatz zum Depotherm Reaktor besteht die VocsiBox der Firma Haase Energietechnik GmbH nur aus einem keramischen, nicht katalytisch aktiven Bett (Abbildung 7). Das Prinzip des Umschaltens der Strömungsrichtung ist identisch, so dass die Zone der flammlosen Verbrennung immer im Reaktor gehalten wird. Die Methankonzentration im Deponiegas wird mit 0,3 bis 1,5 Vol.-% Methan angegeben [2]. Nach entsprechender Umrechnung des Methangehaltes auf das Brenngas ergibt sich ein ähnlicher Betriebsbereich wie der des Depotherm Reaktors. Bei höheren Methangehalten

ist eine entsprechende Verdünnung mit Luft notwendig. Durch das ähnliche Prinzip besitzt die VocsiBox die gleichen Nachteile wie der Depotherm Reaktor.

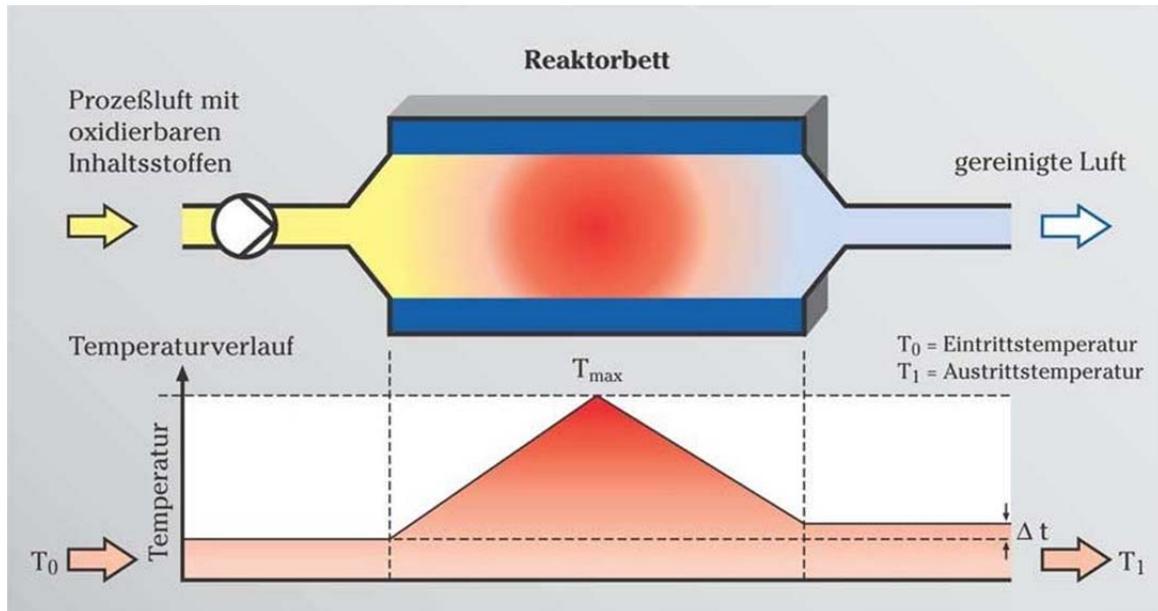


Abbildung 7: Prinzip der VocsiBox [33]

IC-Modul

Der regenerativen thermischen Oxidation wird auch das IC-Modul der Firma Pro2 zugeordnet [34]. Nähere Informationen waren jedoch nicht zugänglich, so dass davon auszugehen ist, dass die Wirkungsweise ähnlich der bereits beschriebenen zwei Verfahren ist.

3.3.2. Rekuperative Thermische Oxidation

Durch die Wärmeübertragung der heißen Abgase an das frische Brenngas werden in den meisten Fällen höhere Verbrennungstemperaturen als die entsprechende adiabatische Verbrennungstemperatur des kalten Frischgases erzielt. Solche Brenner werden im Allgemeinen als „super-adiabatisch“ bezeichnet.

Rekuperative Reaktoren unterscheiden sich von regenerativen Verfahren (siehe Abschnitt 3.3.1.) dadurch, dass keine Umkehrung der Strömungsrichtung erfolgt. Dabei wurde die Verbrennung in typischen Wärmeübertragerstrukturen durchgeführt. Zwei entsprechende Beispiele sind in Abbildung 8 aufgeführt.

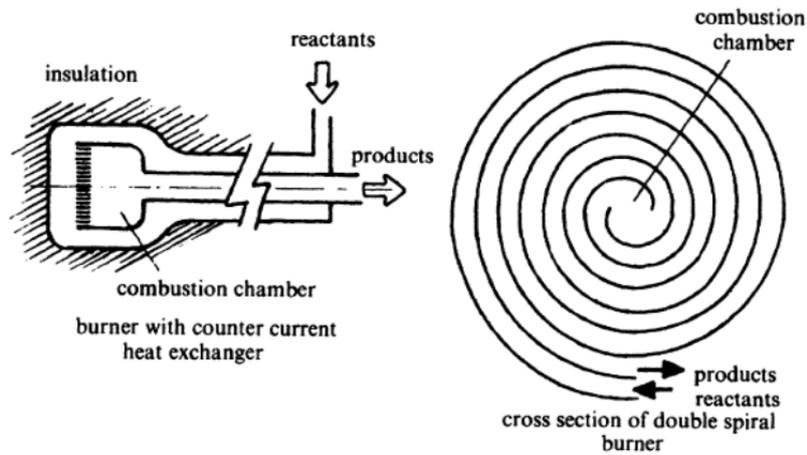


Abbildung 8: Beispiele für Brenner mit Wärmezirkulation [35]

Für den Doppelspiral-Brenner (Abbildung 8, rechts) konnte im Experiment bis zu einem minimalen Methangehalt von 1,6 Vol.-% eine stabile Verbrennung aufrechterhalten werden [35].

In Kombination mit der Verbrennung in porösen Medien, für sich genommen ebenfalls eine super-adiabatische Verbrennung [36], kommt dieses Konzept für die Oxidation von VOC's (Volatile Organic Components) zur Anwendung. Ein technisches Verfahren (Thermatrix[®], Abbildung 9) wird durch die Firma Linde am Markt angeboten [37].

Es zeichnet sich gegenüber anderen Verfahren zur VOC-Oxidation durch den stationären Betrieb aus. Als poröse Matrix wird eine Füllkörperschüttung verwendet. Je nach Ausführung wird eine typische Betriebstemperatur von ca. 1000 °C angegeben [38]. Der Energiegehalt des zu reinigenden Gases besitzt einen Wert von 453 bzw. 1112 kJ/m³, was einem Methangehalt von 1,26 bzw. 3,1 Vol.-% entsprechen würde. Da das Innenrohr in Stahl ausgeführt wird, ist eine Verlagerung der Oxidationsreaktion in diese Zone zwingend zu vermeiden [39]. Es dient somit nur zur Vorwärmung des Gemisches, was die Flexibilität des Verfahrens bezüglich energiereicherer Gase einschränkt bzw. eine überstöchiometrische Verdünnung mit Luft notwendig macht.

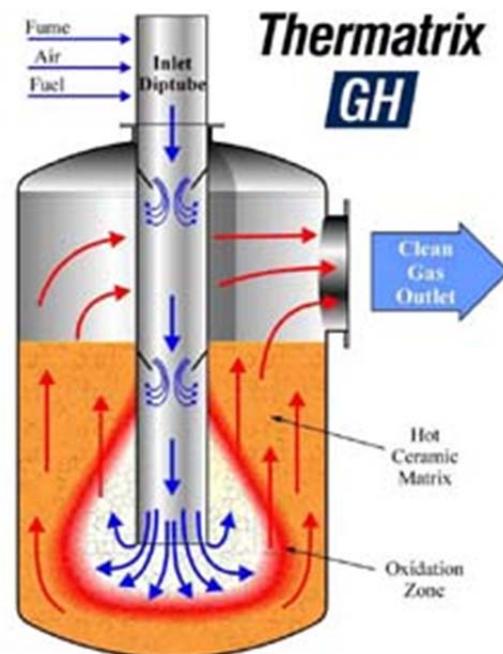


Abbildung 9: Thermatrix-Verfahren [37]

3.3.3. Spezielle Feuerungstechniken

Bei Brennern zur Entsorgung von Schwachgasen aus Deponien tritt ebenfalls teilweise eine flammlose Oxidation auf. In diesem Kapitel sind jedoch weitere Technologien zusammengefasst, die ohne eine Umkehrung der Strömungsrichtung auskommen.

Schwachgasfackel/ Thermisch Nachverbrennung

Das Merkmal der Schwachgasfackeln ist die Vorwärmung der Verbrennungsluft durch einen Abgas-Wärmeübertrager. Durch diese Maßnahme und eine sorgfältige Isolation der Fackel gelingt es, Gase mit minimalen Methangehalten von 10 Vol.-% zu verbrennen. Eine hoch entwickelte Steuerung gewährleistet einen stabilen Betrieb. Bei Unterschreitung der Methankonzentrationsgrenze kann optional mit Stützgas gearbeitet werden [31]. Ein Beispiel ist in Abbildung 10 dargestellt.

Somit kann mit diesem Verfahren nur ein Teilbereich der Schwachgasentsorgung abgedeckt werden oder es müssen mit dem Einsatz von Stützgas höhere Betriebskosten und Minderungen der Klimagas-Vermeidung in Kauf genommen werden.

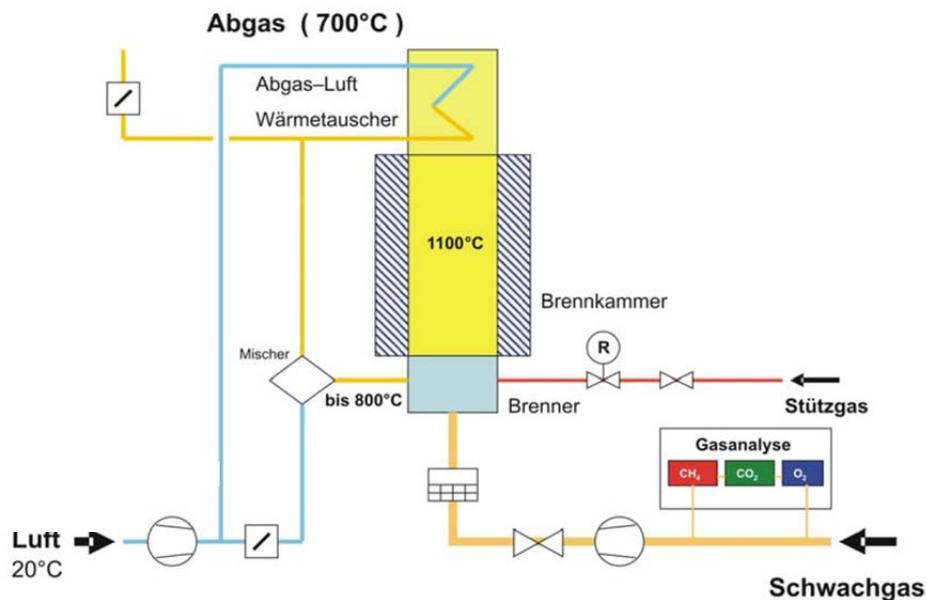


Abbildung 10: C-nox Schwachgasfackel [31]

FLOX-Brenner

Das wesentliche Merkmal der FLOX-Technologie ist die Rückführung bzw. Durchmischung des Abgases im Brennraum. Die Wirkungsweise beruht auf einem komplexen Zusammenspiel verschiedener Effekte, wie der hohen Zirkulation, der Rückführung der Verbrennungswärme und der Verdünnung des Brenngases mit Rauchgas (Abbildung 11). Ursprünglich wurde diese Technik für die Nutzung von Erdgas in Hochtemperaturanwendungen (z.B. Glasindustrie) entwickelt. Der entscheidende Vorteil war hierbei die massive Reduktion von Stickoxiden [40].

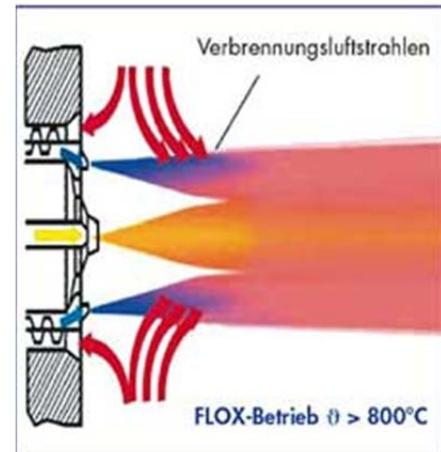


Abbildung 11: Prinzip des FLOX-Brenners [40]

Die Brennertechnik erwies sich aber auch für Schwachgase als geeignet, da durch die Rückführung von Abgas in den Brennraum die Betriebsstabilität erheblich verbessert wurde. Eine Pilotanlage auf einer Deponie wurde 2006 in Ponte Teresa (Schweiz) errichtet und erfolgreich in Betrieb genommen. Der Methangehalt lag bei 10 Vol.-%. Insgesamt wird ein Betriebsbereich von 5 – 20 Vol.-% Methangehalt angegeben [41]. Problematisch könnten sich veränderte Strömungsverhältnisse auswirken, da die Brennergeometrie eventuell angepasst werden muss um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten [42].

Stationäre Wirbelschichtfeuerung

Die Wirbelschichtfeuerung für Schwachgase wird bei einer Temperatur von ca. 850 °C betrieben. Durch die Verwirbelung mit Verbrennungsprodukten kann die Temperatur der Reaktionszone (Wirbelbett) auf dem erforderlichen Niveau gehalten werden. Die Schadstoffausstöße (CO , NO_x) sind extrem niedrig und erfüllen die Anforderungen der 17. BImSchV. Ein Schema ist in Abbildung 12 dargestellt.

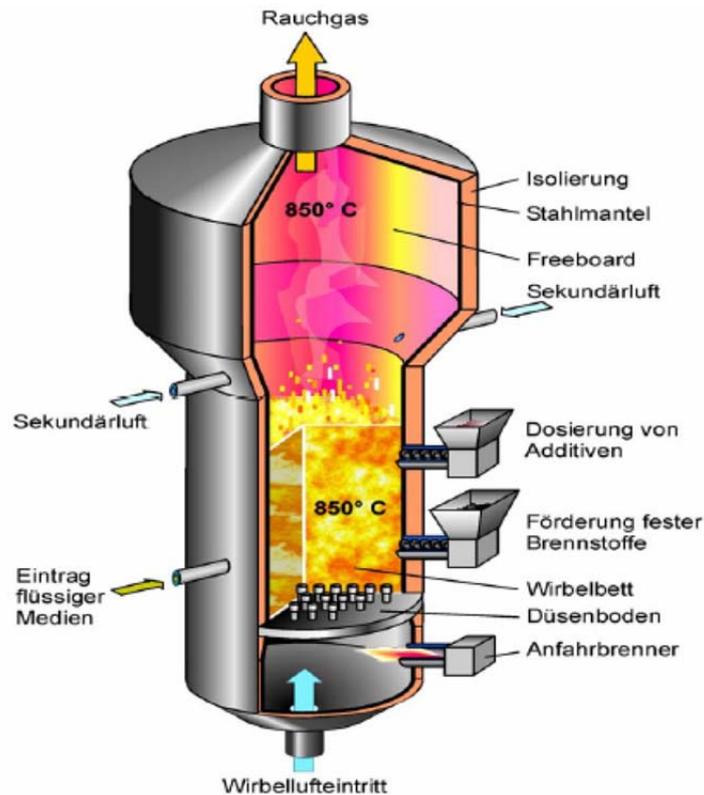


Abbildung 12: Schema der Deponiegasverbrennung in der stationären Wirbelschichtfackel [43]

Die Grenzen des Prozesses bezüglich des Methangehaltes ergeben sich aus der Wärmebilanz, d.h. die Reaktionstemperatur von 850 °C muss durch den Energiegehalt des Deponiegases aufrechterhalten werden. Mit einer Vorwärmung der Verbrennungsluft auf 400 °C und des Deponiegases auf 300 °C kann die Anlage ab einem Methangehalt von 5 – 6 Vol.-% im Deponiegas stabil betrieben werden [43]. Die einzuhaltende Betriebstemperatur von 850 °C, um die thermische Materialbelastung so gering wie möglich zu halten [44], und die hohen Sauerstoffgehalte im Abgas (ca. 13 Vol.-% [43]), lassen den Schluss zu, dass bei höheren Methangehalten im Deponiegas mit extremen Luftüberschuss analog der Regenerativen Thermischen Oxidation gearbeitet werden muss (siehe Abbildung 6). Dies bedingt eine größere Anlage verglichen mit einer annähernd stöchiometrischen Verbrennung und damit höhere Investitions- und Betriebskosten (Energiebedarf der Förderaggregate). Eine erste Pilotanlage wurde 2004 auf einer Deponie in Mecklenburg-Vorpommern errichtet und in Betrieb genommen. Die Betriebserfahrung beträgt mindestens 4 Jahre (26000 h), in welcher eine stabile Entsorgung von Deponiegasen mit 8,4 – 41 Vol.-% Methan, bis auf zeitweilige Unterbrechung wegen zu geringer Deponiegasmengen, gewährleistet wurde [45].

Porenbrenner

Die Porenbrenner-Technologie verwendet als Brennraum poröse Materialien, wie z.B. keramische Schäume. Durch den intensiven Wärmetransport im inerten Material herrscht, außer im Bereich der Oxidationsfront, annähernd die gleiche Temperatur in Gasphase und Feststoff. Durch den Wärmetransport im porösen Material kann so eine verbesserte Flammenstabilität erreicht werden. Dies qualifiziert diese Technologie für die Verbrennung von Schwachgasen. AL-HAMAMRE et al. [46] beschreibt experimentelle Untersuchungen und numerische Modellierungen an Deponie-Modellgasen. In einem Testbrenner mit zwei Leistungsstufen (5 kW und 10 kW) wurde die Grenz-Methankonzentration bis zum „ausblasen“ des Brenners mit 22 Vol.-% Methan bei Kohlendioxid als Inertgas (ohne Vorheizung, $P_{th} = 5$ kW) und 14 Vol.-% Methan bei Stickstoff (Vorwärmung auf 200 °C, $P_{th} = 5$ kW) als Inertgas angegeben. Die Differenz ist in der unterschiedlichen Wärmekapazität der beiden Inertgase und der Vorwärmung begründet. In einer späteren Arbeit von VOSS et al. [47] wird von einer stationären Umsetzung von Schwachgas mit einem minimalen Methangehalt von 6 Vol.-% in CO₂ in einem geschwindigkeitsstabilisierten Porenbrenner berichtet. Die Vorwärmung betrug 500 °C bei einer thermischen Leistung von 3,2 kW. Von einer Anwendung in technischem Maßstab auf Deponien ist nichts bekannt.

Lambda CHC

Das Verfahren der Lambda Gastechnik GmbH (Abbildung 13) besitzt ein Drahtgewebe, auf dem die eigentliche Verbrennung bei 1100 bis 1200 °C stattfindet. Voraussetzung ist eine nahezu ideale Durchmischung des Deponiegases mit der Verbrennungsluft, was durch entsprechende Bauteile (Venturi-Düse) realisiert wird. Weiterhin setzt ein Diffusor die Geschwindigkeit des Gases herab und verteilt dieses gleichmäßig über den Querschnitt hin zum Drahtnetz. Es können mit dieser Technik Deponiegase mit Methangehalten von 12 bis 65 Vol.-% und Gasmengen von 17 bis 170 m³/h entsorgt werden. Die Anlage besitzt einen Leistungsregelbereich von 1:10, was durch die Drehzahl des Verbrennungsluft-Gebläses realisiert wird [48]. Eine entsprechende Referenzanlage befindet sich auf der Deponie in Nördlingen [31].

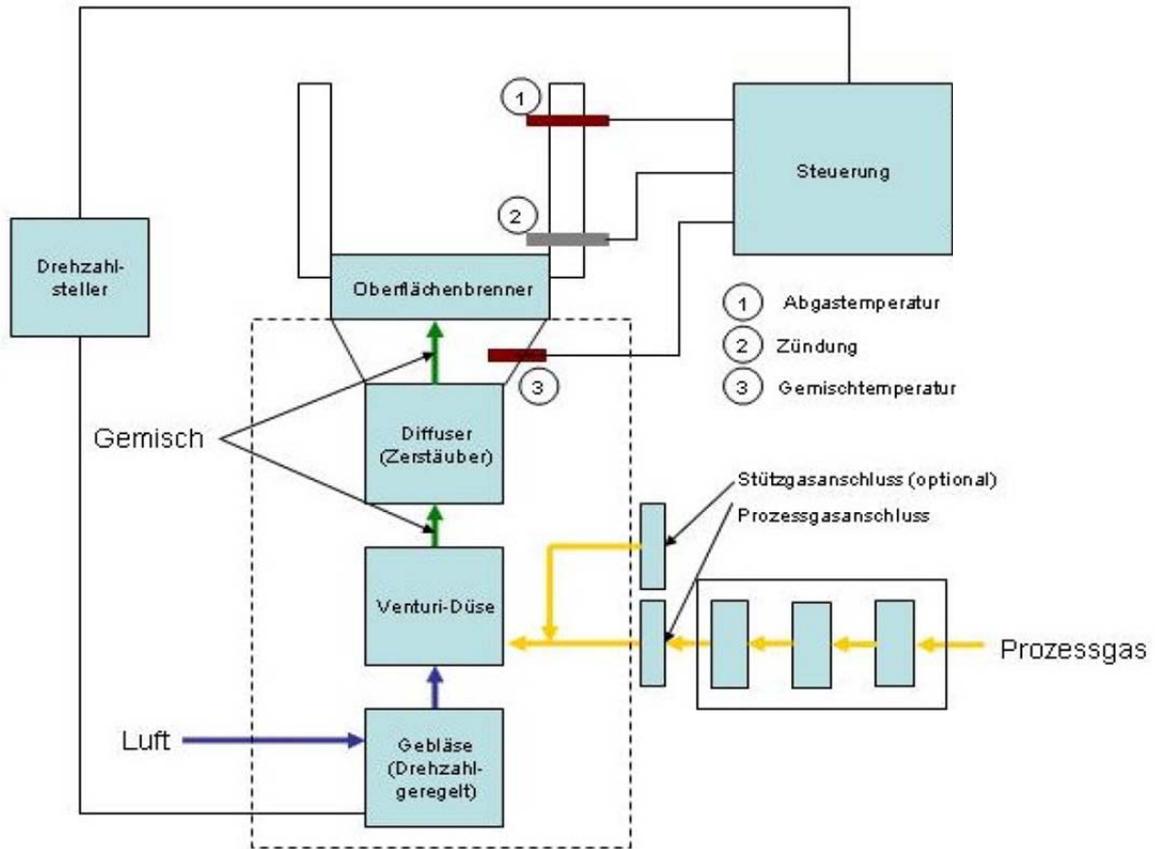


Abbildung 13: Schema der Lambda CHC-Technologie [31]

3.3.4. Biologische Methanoxidation

Die Existenz von methanabbauenden Bakterien, welche eine ubiquitäre Verbreitung haben, ist schon seit langem bekannt. Dementsprechend bietet es sich an, diese Mikroorganismen technisch zu nutzen, indem ein optimaler Besiedelungsraum bereitgestellt und vom methanbelasteten Gasstrom passiert wird. Als Trägermaterial werden im Allgemeinen Kompost- bzw. Humusfraktionen verwendet [49].

Die biologische Methanoxidation lässt sich unter Laborbedingungen sehr gut darstellen, unterliegt aber in der Praxis einer Vielzahl von Einflussgrößen, vor allem Witterungsbedingungen (z.B. Temperatur), die die Leistung der Bakterien erheblich schmälern können. Bei der biologischen Behandlung von Deponiegasen kann eine Einteilung in Biofilter und Oxidation in Deponie-Abdeckschichten getroffen werden.

Erfolgreich sind Biofilter vor allem bei der Desodorierung der Deponierestgase und unterliegen keiner Emissionsbegrenzung (TA Luft). Jedoch ist der Erfolg bei der Methanoxidation unter Praxisbedingungen fraglich. Teilweise findet keine nennenswerte Umsetzung des Methans statt [33]. Weiterhin sind relativ lange Verweilzeiten des Gases für nahezu vollständigen Methanabbau und damit große Filtervolumina erforderlich [2].

Eine Alternative zum klassischen Biofilter ist das Verwenden einer optimierten permeablen Methanoxidationsschicht anstatt einer Abdeckschicht. Der Vorteil ist der vernachlässigbare Betriebsaufwand und das Erfassen nahezu allen Methans, das im Deponiekörper entsteht. Es ist jedoch zu beachten, dass die jahreszeitlichen und witterungsbedingten Schwankungen noch stärkeren Einfluss ausüben als bei kompakten Biofiltern und außerdem die Zugänglichkeit für Sauerstoff stark eingeschränkt ist. Ein entscheidender Nachteil ist die kaum mögliche Beurteilung der Leistung einer solchen Schicht im praktischen Betrieb. Für die weitere Verbesserung des Verfahrens existiert das Verbundprojekt „MiMethox“ (Laufzeit 2006-2012), was in [50] näher beschrieben ist.

3.3.5. Katalytische Verfahren

Die katalytische Aktivität zur Oxidation von flüchtigen organischen Substanzen ist für viele Stoffe allgemein bekannt. Neben unedlen Übergangsmetallen, wie beispielsweise Chrom, Vanadium und Mangan, zeichnen sich vor allem die Edelmetalle Platin und Palladium durch hohe Umsatzraten aus [51]. Aber auch keramische Phasen, wie Hexaaluminate [52] und Perowskite [53] sind als katalytisch wirksam bekannt.

Durch den Effekt des Katalysators kann die Umsetzung schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden.

Katalytische Nachverbrennung

Für Industrieabgase, z.B. lösungsmittelbeladene Abluft, ist die katalytische Nachverbrennung Stand der Technik. Die Arbeitstemperatur bzw. die Anspringtemperatur des Katalysators liegt in Abhängigkeit von der Art des Kohlenwasserstoffes meist bei Werten $> 100 - 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei für Methan im Allgemeinen die höchsten Temperaturen erforderlich sind. Diese Temperatur ist deutlich niedriger, als für die rein thermische Oxidation erforderlich, da durch die katalytischen Effekte die Aktivierungsenergie der Reaktion vermindert wird. In der Praxis muss das zu behandelnde Gas auf die entsprechende Anspringtemperatur des Katalysators durch einen Abgaswärmeübertrager oder mit externer Energiequelle gebracht werden. Problematisch ist unter Umständen die relativ hohe Anfälligkeit, vor allem der Edelmetallkatalysatoren, gegenüber typischen Katalysatorgiften (z.B. Schwefel). Im entsprechenden Fall muss z.B. ein Adsorber dem Reaktor vorgeschaltet werden. Weiterhin ergeben sich auf Grund der oft wertvollen Metalle des Katalysators erheblich höhere Investitionskosten als bei nichtkatalytischen Verfahren.

Ein weiterer Nachteil ist das starke Nachlassen der Aktivität mit steigender Temperatur. Dies ist in der Versinterung der Oberfläche, dem Absinken der Metalldispersität und eventueller Abdampfung der aktiven Komponenten begründet [51]. Da Oxidationen stark exotherm sind, wird im Allgemeinen eine Temperaturerhöhung über die Länge des Reaktors (bei nahezu adiabatischer Ausführung) feststellbar sein. Bei zu hohen

Energiegehaltem des Brenngases kommt es demnach zu Temperaturen, die den Katalysator schädigen. Adiabatische Temperaturerhöhungen können im Anwendungsgebiet größer als 800 °C sein (Anhang II). Im Bereich der Schwachgase aus Deponien ist dabei für herkömmliche Edelmetall-Katalysatoren die Einsatzgrenze schnell erreicht. Beispielsweise Palladiummonoxid, welches bei Temperaturen über 600 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre aus Palladium gebildet wird [54], besitzt einen Schmelzpunkt von 860 °C und damit auch eine erhöhte Flüchtigkeit und Agglomerationsneigung bei annähernd so hohen Temperaturen. Weiterhin verringert sich mit zunehmender Temperatur die innere, katalytisch aktive Oberfläche des Trägermaterials.

Katalysatoren auf Basis von Metalloxiden und Perowskiten/ Hexaaluminaten weisen eine höhere Stabilität auf, sind aber auch weniger aktiv, d.h. die Temperatur für vergleichbare Umsatzraten ist größer.

Wabekatalysator aus Calciumaluminat

Um relativ anfällige Edelmetall-Katalysatoren zu umgehen, existiert die Möglichkeit katalytisch aktive Oxide verschiedener Übergangsmetallen einzusetzen. Ein entsprechender experimentell untersuchter Ansatz der Firma Pro2 des Instituts für Energetik (IFE) und der uve GmbH war die Behandlung mittels temperaturbeständiger keramischer Wabekatalysatoren auf Basis von mit Übergangsmetallen dotierten Calciumaluminaten. Die Verbrennungsluft wird über einen Abgaswärmeübertrager vorgewärmt. Es wird eine erforderliche Mindesttemperatur von 800 °C für die komplette Umsetzung des Methans angegeben. Ein autothermer Betrieb wird angestrebt. Bei zu geringem Energiegehalt kann dies durch den Abgaswärmeübertrager erreicht werden. Die Regelung der Betriebstemperatur erfolgt über die Höhe des Luftüberschusses. Zum Starten der Anlage dient eine Vorheizung des Reaktors mit Propangasbrenner auf Reaktionstemperatur, bei der das Brenngas aufgegeben wird.

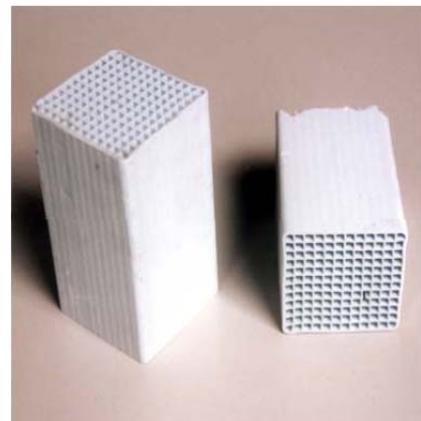


Abbildung 14: Calciumaluminat-Wabekörper

In einer Pilotanlage auf der Deponie „Langenbrücker Straße“ (Dresden) [55] und „Oher Tanne“ (Reinbek) [27] konnten mit dieser Technologie Tests an realen Deponiegasen durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass Methan und andere Schadstoffe vollständig oxidiert werden. Stabilität wurde jedoch nur bei hohen Methangehalten von 17,7 Vol.-% im Deponiegas [55] oder 10 Vol.-% und hoher Vorwärmtemperatur erreicht. Die Maximaltemperaturen im Reaktor beliefen sich auf Werte zwischen 1100 °C und 1350 °C. Bei geringeren Methangehalten als 10 Vol.-% konnte die Reaktionszone trotz

Luftvorwärmung nicht mehr im Reaktor gehalten werden. Es erfolgte eine Wanderung Richtung Reaktoraustritt, die letztendlich zum Erliegen der Reaktion führte. Die Wabenkörper zeigten bei den entsprechenden thermischen Belastungen nur eine geringe mechanische Stabilität. Insgesamt sind nur Messdaten für kurze Versuchszeiträume dokumentiert, was eine Bewertung der Betriebsstabilität über längere Zeiträume unmöglich macht. Es ist trotz Katalysators wahrscheinlich, dass auf Grund der hohen Temperaturen die rein thermische Oxidation in der Gasphase eine wesentliche Rolle bei diesem Prozess spielt.

3.4. Fazit

Bei der Nutzung und Entsorgung von Deponiegasen ist vor allem der Bereich der Schwachgase (Methangehalt < 25 Vol.-%) Gegenstand von Entwicklung und Erprobung verschiedenster Technologien, wohingegen sich für Stark- und Mittulgase die Verbrennung in Fackelanlagen oder die Verstromung etabliert haben. Für Schwachgase sind biologische Reinigungstechniken als auch spezielle Brennertechniken und katalytische Verfahren in der Erprobung. Größtenteils handelt es sich um Anpassungen schon bekannter Technologien an die Deponiegase. So sind vor allem katalytische Verfahren als auch die regenerative thermische Oxidation (RTO) vor allem bei der Behandlung organisch beladener Abluft im Einsatz, die meist geringere Energiegehalte besitzt als Deponiegas. Andere Verfahren, wie der Porenbrenner, die Wirbelschichtverbrennung und der Flox-Brenner wurden ursprünglich für energiereichere Gase konzipiert. Die Anpassung an die Deponie-schwachgase bringt somit entsprechende Herausforderungen und Probleme mit sich.

4. Innovationsbedarf für die Entsorgung von Schwachgasen und Beitrag dieser Arbeit

4.1. Bewertung des Standes der Technik

Für die Entsorgung von Schwachgasen ist es nicht möglich, ein spezielles Verfahren als optimal herauszustellen. Es muss jede Deponie als eigenständiger Fall betrachtet werden, da untereinander wesentliche Unterschiede zwischen Art und Menge der eingelagerten Abfälle, Deponiegasprognosen, Infrastruktur der Deponien, momentane Methangehalte, Deponiegasanfall und notwendige Investitionskosten existieren.

Die ökonomische Bewertung ist durch fehlende Informationen zu den Kosten der jeweiligen Verfahren nicht möglich. Es konnte als Anhaltspunkt lediglich auf eine Fallstudie von SCHNAPPKE und STACHOWITZ [34] zurückgegriffen werden.

Aus diesem Grund sind nur die ermittelten Vor- und Nachteile der Verfahren zur Schwachgasentsorgung zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der existierenden Verfahren zur Schwachgasentsorgung [34,55]

	Bereich Methangehalt im Deponiegas	Vorteile	Nachteile
Regenerative Thermische Oxidation (RTO) (Depotherm, VocsiBox, IC-Modul)	> ca. 1 Vol.-%	<ul style="list-style-type: none"> - breiter Bereich bzgl. Methangehalt - vergleichsweise geringe Kosten [34] 	<ul style="list-style-type: none"> - Methanschleupf durch periodische Strömungsumkehr - Verdünnung mit Luft auf ca. 1 % CH₄ im Reaktor → hoher Luftstrom
Schwachgasfackel (C-Nox)	> 10 Vol.-%	stabile Entsorgung	nur Teilbereich des Schwachgasbereichs
Flox-Brenner	5 – 20 Vol.-%	niedriger Methangehalt	bei veränderlichen Durchsatz, Anpassung der Brennergeometrie erforderlich
Stationäre Wirbelschicht	> 5-6 Vol.-%	stabile Entsorgung über weiten Methangehaltsbereich	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Kosten [34] - wahrscheinlich hoher Luftüberschuss
Porenbrenner	> 6 Vol.-%	Einfache Technik (ähnlich einer Fackel)	Vorwärmung bis auf 500 °C erforderlich
Lambda-CHC	12 – 65 Vol.-%	Stabile Entsorgung über weiten Methangehaltsbereich	Nicht einsetzbar bei sehr geringen Methankonzentrationen
Biofilter	n. r.	<ul style="list-style-type: none"> - Kosten - Methankonzentration besitzt keine untere Grenze 	<ul style="list-style-type: none"> - sehr große Filtervolumina erforderlich - witterungsabhängig - teilweise keine Methanoxidation in der Praxis feststellbar
Methanoxidation in Abdeckschichten	n. r.	<ul style="list-style-type: none"> -Methankonzentration besitzt keine untere Grenze - Verhindern der Methanmigration 	<ul style="list-style-type: none"> - Verfahren befindet sich noch in der Entwicklung und Erprobung - witterungsabhängig - oberflächenbezogene Methanbelastung ist begrenzt
Katalytische Nachverbrennung (Waabenkatalysator Pro2/IfE/uve)	> 17 Vol.-% (> 10 Vol.-% mit Vorwärmung der Gase)	<ul style="list-style-type: none"> - einfache Technik (ähnlich einer Fackel) - geringe Kosten bei Einsatz keramischer Katalysatoreinsätze [55] 	<ul style="list-style-type: none"> - kaum systematisch erprobt - Instabilität bei zu geringen Methangehalt - mechanisch instabile Keramik

4.2. Innovationsanforderungen

Ausgehend von den existierenden Technologien zur Entsorgung von schwachmethanhaltigen Gasen lassen sich Anforderungen für ein Verfahren mit entsprechendem Innovationscharakter definieren. Durch entscheidende Vorteile gegenüber existierenden Technologien lässt sich eine hohe Akzeptanz am Markt erwarten. Erst durch die Verfügbarkeit einer Technologie mit entsprechender Leistung bei minimalen Kosten als der Stand der Technik, wird eine Umsetzung der restlosen Entsorgung jeglicher Deponiegase (Abschnitt 2) durch entsprechende Vorschriften durch den Gesetzgeber ermöglicht.

Dabei sind von Interesse:

- **Entsorgungssicherheit:** Das Verfahren sollte Schwachgase bis zu einem möglichst niedrigen Methangehalt sicher kontinuierlich entsorgen. Schlupfgase gilt es zu vermeiden.
- **Flexibilität:** Mit zunehmender Standzeit einer Deponie verringert sich sowohl der Methangehalt als auch die anfallende Deponiemenge. Weiterhin unterliegen beide Größen witterungs- und jahreszeitbedingten Schwankungen. Demnach sollte eine Anlage einen großen Bereich der möglichen Schwankungen abdecken können, was die Standzeit erhöht und nachträgliche Investitionen in Anlagenanpassungen minimiert.
- **Wartungsaufwand:** Durch einen minimalen Einsatz bewegter Teile und einen möglichst geringen Regelaufwand werden die Verfügbarkeit erhöht und die Betriebskosten gesenkt. Die Anlage sollte mannlos gefahren werden können. Alle heißen Teile müssen eine ausreichende thermomechanische Stabilität aufweisen.
- **Investitionskosten:** Geringe Investitionskosten werden begünstigt, in dem möglichst am Deponiestandort bereits vorhandene Anlagenteile (z.B. die Fackel) weiter genutzt werden. Durch möglichst geringe Luftüberschüsse werden das Volumen und damit auch die Kosten für Reaktor, Förderaggregate und eventuelle Wärmeübertrager zur Luftvorwärmung klein gehalten.
- **Betriebskosten:** Der Einsatz von Fremdenergie zur Vorwärmung oder von Erdgas als Stützgas ist ökonomisch wie ökologisch nachteilig.
- **Explosionsschutz:** Das Deponiegas wird vor dem Eintritt in den Reaktor mit der Verbrennungsluft gemischt. Alle Anlagenteile sollten daher, wenn möglich, sicher unterhalb der Explosionsgrenze betrieben werden oder, falls nicht ausführbar, mit entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen versehen werden (Flammensperre).

4.3. Beitrag dieser Arbeit

Um die Entsorgung von schwachmethanhaltigen Gasen um eine weitere Möglichkeit, die den entscheidenden Innovationsanforderungen Rechnung trägt, zu erweitern, wurde zunächst eine Evaluierung verschiedener Konzepte, die teilweise dem Stand der Technik entsprechen, vorangestellt. Dabei scheint die katalytische Umsetzung des Methans das größte Entwicklungspotential aufzuweisen. Durch einen aktiven Katalysator sollte die Oxidation auf einem geringeren Temperaturniveau als bei einer rein thermischen Umsetzung beginnen (Herabsetzung der Aktivierungsenergie), was durch den niedrigen Energiegehalt des Schwachgases von Vorteil ist. Durch die anfängliche Wärmefreisetzung der katalytisch initiierten Reaktion soll ein Überschreiten der Mindesttemperatur für die Verbrennung (bzw. thermische Oxidation) erfolgen. Weiterhin wird durch eine gesteigerte Oxidationsgeschwindigkeit ein stabiler Betrieb bei geringeren Methangehalten als bei einer rein thermischen Umsetzung in porösen Strukturen erhofft.

Katalytisch aktive Materialien für die Oxidation von Kohlewasserstoffen sind hinlänglich bekannt und werden vielfältig technisch angewendet. Besonderheiten der katalytischen Deponiegasverbrennung sind jedoch die sehr hohen Temperaturen (bis ca. 1200 °C) sowie die Beladung des Gases mit Schadstoffen und Stäuben. Ziel muss es demnach sein, einen hochpermeablen Katalysator zu entwickeln, der eine höhere thermomechanische Stabilität als die bisher untersuchten Wabenkörper besitzt (siehe Abschnitt 3.3.5). Weiterhin ist eine ausreichende Aktivität bei den zu erwarteten Temperaturen notwendig. Als Ansatz für diese Problemstellungen wird die Funktionalisierung von thermomechanisch stabilen Trägern gewählt. Geeignet dafür sind offenzellige Schaumkeramiken aus Siliciumcarbid (SiC), vorzugsweise gesintertes Siliciumcarbid (SSiC). Die Funktionalisierung erfolgt über eine Beschichtung mit dem schon als Wabenkörper in Hochtemperatur-Anwendungen eingesetztem Calciumaluminat (Abschnitt 3.3.5.) und Dotierung von entsprechend als katalytisch aktiv bekannten Metalloxiden. Die Umsetzung konzentriert sich hierbei auf einen klassischen Strömungsrohrbetrieb (adiabatisch).

Da eine Vorwärmung des Brenngases oder der Verbrennungsluft in jedem Fall einen positiven Effekt auf die Stabilität der Oxidation bzw. Verbrennung besitzt, ist dessen möglichst effiziente Realisierung ebenfalls ein aussichtsreicher Weg. Ein externer Wärmeübertrager bringt jedoch einen erhöhten Investitionsaufwand mit sich. Ebenfalls negativ zu bewerten ist der erhöhte Wartungsaufwand und die zunehmende Komplexität. Die Vorwärmung der Verbrennungsluft ist weiterhin durch die Zündtemperaturen des Brenngases limitiert, um unkontrollierte Oxidationsvorgänge sicher auszuschließen.

Eine entsprechende Möglichkeit die Nachteile zu umgehen, ist die Entwicklung eines Oxidationsreaktors mit interner Abgaswärmerückgewinnung. Dieses Prinzip der rekuperativen Gegenstrom-Reaktoren zur Oxidation von energiearmen Gasen wurde

zuerst von WEINBERG et al. [56] entwickelt und experimentell demonstriert. Ziel für diese Arbeit war es ferner, eine entsprechende Weiterentwicklung für die speziellen Anforderungen bezüglich der Deponie-Schwachgase durchzuführen und zu bewerten. Als aussichtsreich wurde eine Kombination dieses Prinzips mit dem des Porenbrenners angesehen. Dieser zeichnet sich außer der besseren Stabilisierung (Abschnitt 3.3.3.) durch geringe Emissionen an NO_x und geringe CO-Emissionen bei ausreichender Verweilzeit im heißen porösen Medium aus [57, Kap. 8]. Besondere Herausforderungen für die Kombination mit einem Rekuperator ergaben sich sowohl bei den thermomechanischen Anforderungen an das Material als auch für die Auslegung und Skalierbarkeit des Reaktors.

4.4. Fazit

Bei der Entsorgung von Deponiegasen mit einem geringeren Methangehalt als 12 Vol.-% existieren funktionale Lösungen, die jedoch jeweils gewisse Nachteile aufweisen, so dass noch kein Verfahren flächendeckend eingesetzt wird. Es besteht demnach die Notwendigkeit, die Grundlagen für ein Verfahren zu schaffen, das flexibel für ein breites Spektrum an Deponieschwachgasen verwendet werden kann und die Nachteile der bereits existierenden Verfahren nicht mehr aufweist.

Darauf aufbauend verfolgt diese Arbeit das Ziel, über eine katalytische Funktionalisierung poröser Medien oder über eine interne Rekuperation, Möglichkeiten zu finden, Schwachgase mit einem niedrigeren Methangehalt als 12 Vol.-% sicher zu entsorgen.

5. Wissenschaftliche Grundlagen der Verbrennung in porösen Strukturen

5.1. Einleitung

Verbrennung in porösen Medien bietet in einigen Anwendungsbereichen der Verbrennungstechnik entscheidende Vorteile. Auf Grund der höheren Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes gegenüber Gasen ist die effektive Reaktionsrate größer als bei freien Flammen. Eine gezielte Konstruktion ermöglicht eine genaue Kontrolle der Lage der Oxidationszone. Die Oberfläche des porösen Mediums kann einen sehr hohen Teil der Wärmeleistung als Strahlung an die Umgebung abgeben. Ein Nachteil besteht u. a. im erhöhten Druckverlust.

Die Materialien für die allgemein verwendeten porösen Medien sind auf Grund der hohen Temperaturen ausschließlich Keramiken, wie z.B. Siliziumcarbit, Aluminiumoxid und Zirconiumoxid. Diese sind sowohl als Füllkörperschüttung (Kugeln oder Formkörper), strukturierte Packungen und monolithische Keramikschaumkörper ausgeführt. Dabei bestimmen sowohl die Struktur als auch das Material die Wärmetransporteigenschaften und damit die Einsatzcharakteristika. Im Allgemeinen besitzen Schüttungen höhere Druckverluste als Packungen oder Keramikschaume.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Möglichkeiten zur Schwachgasentsorgung ist die grundlegende physikalische Beschreibung der Vorgänge bei der Verbrennung in porösen Medien elementar. So ist an sich auch die katalytisch unterstützte Oxidation durch den festen Katalysator ein Prozess in einem porösen Medium. Für die interne Rekuperation bringen die Verwendung von inerten Schüttungen oder Schaumstrukturen entscheidende Vorteile durch die Intensivierung des Wärmetransports.

Obwohl poröse Medien auch die Durchmischung von Fluiden verbessern, liegt im Weiteren der Fokus ausschließlich auf den vorgemischten Systemen.

5.2. Erhöhung der Flammgeschwindigkeit

Die laminare Flammgeschwindigkeit ist eine wichtige Größe zur Beurteilung einer stabilen Verbrennung. Sie entspricht der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront im freien Raum. Für den eindimensionalen Fall und eine globale Kinetik ist eine analytische Lösung (Gleichung 1) entsprechend der Thermischen Theorie der laminaren Flammgeschwindigkeiten nach MALLARD und LECHATALIER möglich.

$$s_L = \sqrt{\frac{a}{\tau_{\text{Verbrennung}}}} \quad \text{mit} \quad a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (1)$$

In porösen Medien entspricht die Flammgeschwindigkeit der Strömungsgeschwindigkeit der Brenngase, bei der die Flamme stabil an einem definierten Ort bleibt. Sie ist jedoch äquivalent der laminaren Flammgeschwindigkeiten von freien Flammen. Die Flammgeschwindigkeit ist dabei auch vom porösen Medium (Struktur, Material) abhängig. Materialien, wie sie für poröse Medien zum Einsatz kommen, besitzen im Allgemeinen viel höhere Wärmeleitfähigkeiten als typische Gase in Verbrennungsprozessen. Wärmeleitung in porösen Medien findet dementsprechend hauptsächlich in der festen Phase statt [90]. Durch die große Oberfläche ist die Wärmeübertragung zwischen Gas und Feststoff sehr intensiv, so dass in den meisten Regionen des Brennraumes eine pseudohomogene Betrachtungsweise (gleiche Temperaturen für Gas und Feststoff) möglich ist. Im Hinblick auf Gleichung 1 bedeutet das eine signifikante Steigerung der Flammgeschwindigkeit durch die Veränderung der ausschlaggebenden Temperaturleitfähigkeit und damit des maximalen Durchsatzes pro Anströmfläche um ca. das Fünffache [58,69].

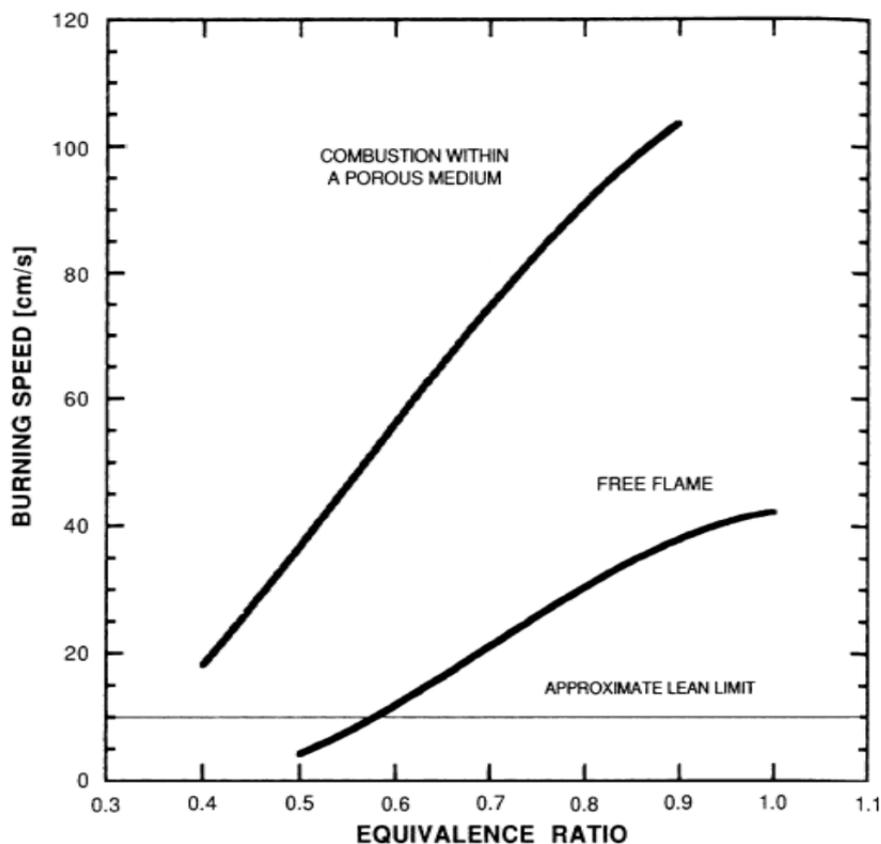


Abbildung 15: Vergleich der Flammgeschwindigkeiten in porösen Medien und in freien Flammen bei variierten Äquivalenzverhältnis (Daten durch numerische Simulationen gewonnenen) [58]

5.3. Superadiabatische Verbrennung

Bei Temperaturen oberhalb der adiabatischen Verbrennungstemperatur spricht man von superadiabatischer Verbrennung oder Verbrennung mit Enthalpieüberschuss („excess enthalpy combustion“). Dieses Prinzip wurde als erstes von HARDESTY und WEINBERG [56] beschrieben und von TAKENO und SATO [67] auf poröse Strukturen angewendet.

Bei getrennter Betrachtung von Feststoff und Gas (heterogen) wird das Gas an dem heißen Feststoff erwärmt. Durch die hohe Oberfläche in porösen Medien sind entsprechende Prozesse sehr intensiv und die Aufheizung bzw. Abkühlung erfolgt in kleinen Zeitskalen bezüglich der erzwungenen Konvektion. Wenn die Zündtemperatur des Gemisches erreicht wird, setzt die Verbrennungsreaktion ein und die entsprechende Verbrennungswärme wird im Gas freigesetzt. Es kommt zu einer zusätzlichen Erwärmung des Gases durch die chemischen Reaktionen. Wenn die Gastemperatur die Feststofftemperatur überschreitet, kehrt sich die Richtung des Wärmeüberganges zwischen Gas und porösen Medium um und die Flamme wird gekühlt. Durch die Vorwärmung des Gases am porösen Medium bis zum Start der Verbrennungsreaktion können höhere Temperaturen als die adiabatische Verbrennungstemperatur erreicht werden, was schematisch in Abbildung 16 dargestellt ist. Ein Teil der Verbrennungsenergie wird über Wärmetransport im porösen Medium in die Vorwärmzone geleitet und somit im Kreislauf geführt (Q_R). Entsprechend ist die Enthalpie des Gases in Bereichen direkt nach der Verbrennung bzw. in der Verbrennungszone H_m^I höher als die zu erzielende Enthalpie H_f am Brennerausgang zuzüglich des Energieverlustes Q_L .

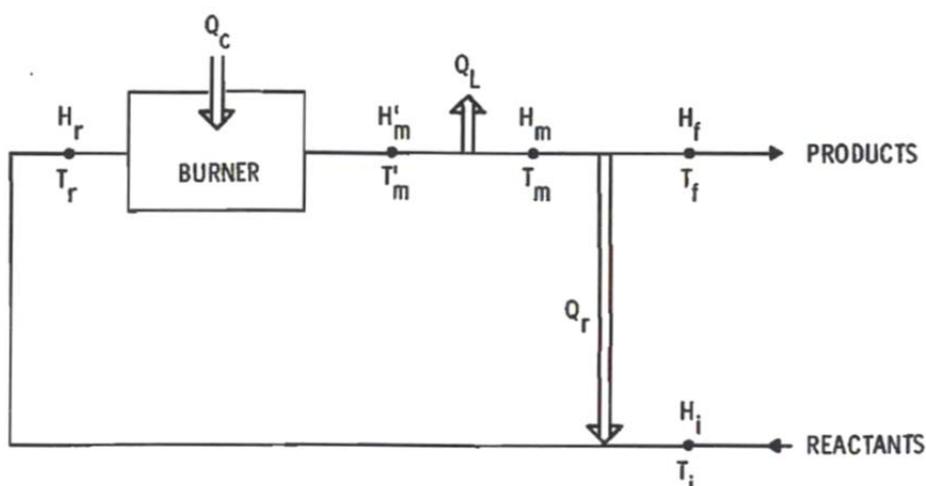


Abbildung 16: Idealisiertes Schema der Enthalpie-Überschuss-Verbrennung [56]

Diese Betrachtungsweise kann ebenfalls zur Erklärung der verbesserten Flammstabilitäten in porösen Medien dienen. Somit führen im Wesentlichen zwei Effekte zu diesbezüglichen Vorteilen gegenüber freien Flammen. Zum einen steigt die laminare Flammgeschwindigkeit durch Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten auf Grund der durch den Enthalpieüberschuss hervorgerufenen erhöhten Temperatur in der Oxidationszone. Zum anderen führt die durch den Feststoff maßgeblich geprägte hohe effektive Wärmeleitfähigkeit ebenfalls dazu, dass höhere Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zur laminaren freien Flammgeschwindigkeit möglich sind.

5.4. Stabilisierung der Verbrennung

Bezüglich der Stabilisierung kann zwischen zwei unterschiedlichen Zielsetzungen unterschieden werden. Ein Bestreben ist, das schnelle Durchschlagen der Flamme Richtung Brennereingang zu vermeiden. Auf Grund erhöhter Flammgeschwindigkeiten in porösen Medien ist dieser Vorgang schwieriger zu realisieren als bei freien Flammen. Üblicherweise wird dies durch Flammensperren realisiert, in der die Flamme thermisch an festen kühleren Oberflächen gequenchet wird und erlischt. Das Abfließen dieses Effektes ist neben der laminaren Flammgeschwindigkeit von der Oberfläche des porösen Mediums abhängig und damit vom charakteristischen Durchmesser der Partikel bzw. der Poren. Als Kenngröße dient die folgendermaßen berechnete Peclet Zahl:

$$Pe = \frac{s_L \cdot d_m \cdot c_p \cdot \rho}{\lambda_G} \quad \text{mit } d_m \approx \frac{d_p}{2,77} \text{ (für Kugelschüttungen)} \quad (2)$$

BABKIN et al. [59] geben eine kritische Peclet-Zahl von 65 für die Stabilisierung der Flamme an. Bei höheren Werten kommt es zur schnellen Flammenausbreitung bzw. zum Zurückschlagen.

Neben der Stabilisierung zur Vermeidung des Rückschlagens der Flamme ist bei der Verbrennung in porösen Medien auch eine Stabilisierung der Oxidationszone an einer definierten Stelle der festen Matrix von Interesse. Dabei existieren folgende Strategien:

Stabilisierung durch Wärmeübertragung

Entscheidend für dieses Konzept ist es, dass die Temperatur des porösen Mediums und des vorgemischten Gas vor der beabsichtigten Verbrennungszone niedrig gehalten wird.

TRIMIS et al. [60] entwickelten ein Konzept zur Stabilisierung der Verbrennungszone durch Wärmeübertragung mittels gleichzeitiger Verwendung unterschiedlicher poröser Medien. Ein entsprechender, über die Peclet-Zahl stabilisierter, Brenner besteht aus einem Bereich unterkritischer Peclet-Zahl (kleine Partikel bzw. Poren) und einem Bereich überkritischer

Peclet Zahl. Die Verbrennungszone stabilisiert sich idealerweise an der Grenze beider Schichten.

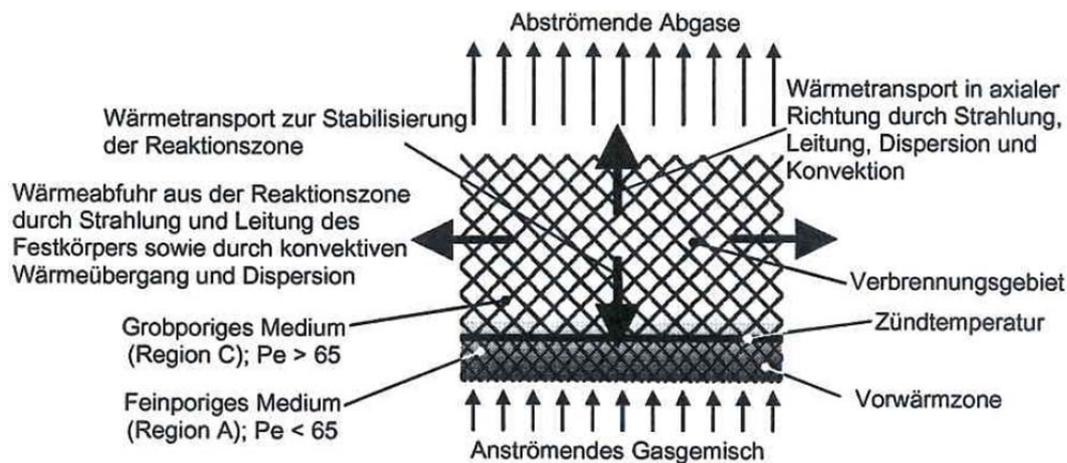


Abbildung 17: Wärmeströme und Flammenstabilisierung in einem 2-Zonen-Brenner (aus [61] nach [62])

Auch wenn das Durchschlagen der Flamme verhindert werden kann, ist es möglich, dass die Verbrennungszone vergleichsweise langsam auch in Zonen mit unterkritischer Peclet-Zahl „wandern“ kann [35]. Der entscheidende Vorgang ist hierbei nicht das schnelle Ausbreiten der Flammenfront in der Gasphase sondern die Aufheizung des porösen Mediums in entsprechender Zone. Dies ist der Fall bei relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten und gut wärmeleitfähigem Material in der Vorwärmzone mit entsprechend intensiver Wärmeübertragung zwischen fester und fluider Phase. Die porösen Medien der unterschiedlichen Schichten müssen sich in effektiver Wärmeleitfähigkeit, Wärmeübertragung zwischen Feststoff und Gas und optischer Extinktion deutlich unterscheiden. Die besseren Bedingungen sollten in der oberen Zone (Verbrennungszone) vorherrschen, so dass sich die Flammenfront an der Zonengrenze stabilisiert. In der unteren Zone kann sich unter Betriebsbedingungen keine Flamme ausbreiten, da durch die kleinen Poren der Wärmeaustausch zwischen fester Phase und Gas entsprechend größer ist und das Gas kühl gehalten wird. Der wesentliche Vorteil dieses Aufbaus ist die genau einstellbare Lage der Verbrennungsfront über einen sehr weiten Lastbereich (20:1) [107]. Dieser Brenneraufbau wurde auf Grund seiner günstigen Eigenschaften von vielen Forschergruppen experimentell und in numerischen Studien untersucht und weiterentwickelt (siehe dazu [35]).

Die Kühlung des Gases in der untersten Schicht durch hohe Oberflächen des porösen Mediums kann durch das Einbringen von Kühlschlangen in dieser Region noch verstärkt werden. Entsprechende Untersuchungen wurden von HOWELL und ELZEY [63] durchgeführt.

Eine Stabilisierung durch Wärmeübertragung erfolgt auch bei Oberflächenbrennern. Dafür sind sehr kleine Porendurchmesser auf der Oberfläche des porösen Mediums notwendig (ca. 0,3 mm), um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern. Jedoch wird das Gas im porösen Medium vorgewärmt wodurch eine höhere laminare Flammgeschwindigkeit in der Gasphase über dem porösen Medium erreicht wird. Durch den sehr geringen bzw. nicht vorhandenen Abstand der Flamme zur Oberfläche wird Wärme zurück zum porösen Medium übertragen. Die heiße Oberfläche trägt zu einem hohen Strahlungswirkungsgrad des Brenners bei. Durch die große Porosität sind eine Gleichverteilung der Strömungsgeschwindigkeit und damit eine planare Flammenfront gegeben [64].

▪ Geschwindigkeitsstabilisierung

Die Stabilisierung über die Strömungsgeschwindigkeit erfolgt über dieselben Prinzipien wie in den vorangegangenen Abschnitten. Die Verbrennungsfront ist an der Stelle stabil, an der die Strömungsgeschwindigkeit der eigentlichen effektiven Flammgeschwindigkeit entspricht. Diese kann durch die Brennergeometrie entlang der Strömungsrichtung variiert und die Lage der Verbrennungszone damit kontrolliert werden. Vor der stabilen Verbrennungszone liegt die Strömungsgeschwindigkeit oberhalb der entsprechenden effektiven Flammgeschwindigkeit im porösen Medium und danach entsprechend darunter. Beispiele für solche Brenner sind radiale bzw. sphärische Brenner [107] und Brenner mit sich veränderndem freiem Strömungsquerschnitt im Rohr. Dies kann durch konische Einsätze oder Durchmesserergrößerung erreicht werden.

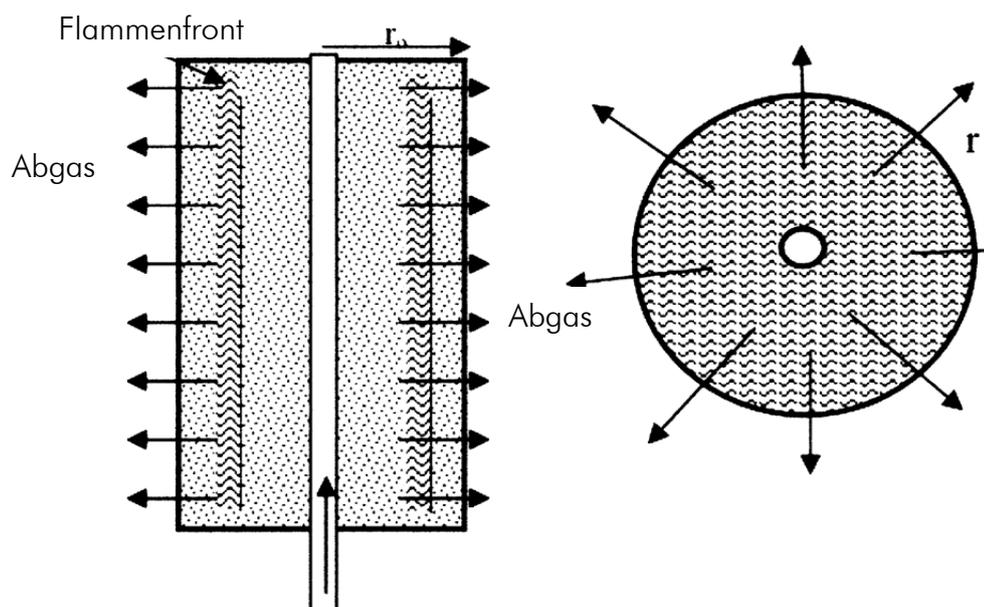


Abbildung 18: Radialer und sphärischer Brenner (aus [35] nach [107])

Seit längerem bekannt ist auch eine Stabilisierung durch eine plötzliche Querschnittserweiterung, und einer damit einhergehenden Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit.

CATAPAN et al. [65,66] gelang eine Stabilisierung durch die Anströmung des porösen Mediums über ein oder mehrere Düsen. Es bildete sich analog einer freien Flamme eine stabile konische Flammenfront oberhalb der Einlassdüse im porösen Medium aus. Weitere Ausführungen zu genauen Mechanismen dieser Stabilisierungsform in porösen Medien sind nicht bekannt. Es ist zu vermuten, dass eine Strömungsgeschwindigkeitsstabilisierung durch die Querschnittsvergrößerung und verstärkte Wärmeübertragung entgegen der Strömungsrichtung in den schlecht durchströmten Randbereichen eine Rolle spielen.

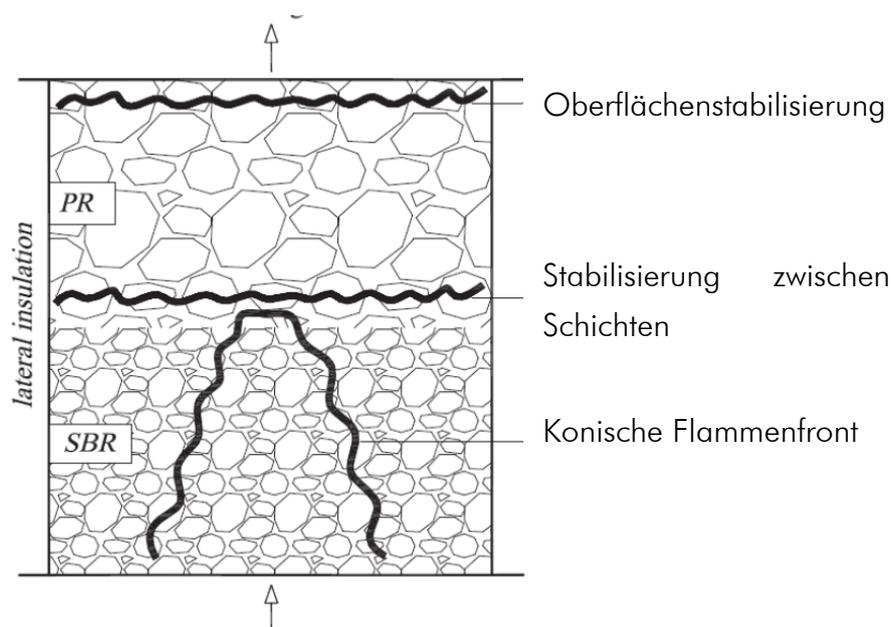


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Stabilisierung mit konischer Flammenfront (Düse mit $d=16$ mm in der Rohrmitte) [66]

5.5. Modellierung der Verbrennung in porösen Strukturen

5.5.1. Stand der Wissenschaft

Mit dem Beginn der Beschreibung des Prinzips der super-adiabatischen Flamme in porösen Strukturen [67] bestand die Bestrebung durch Modellierung der Verbrennungsprozesse zusätzliche Informationen zu erhalten und die wesentlichen Effekte besser beschreiben und begründen zu können. In der Literatur sind vor allem 1D Modelle zu finden, da entweder in früheren Arbeiten die Rechenleistung die Komplexität begrenzte oder eine mehrdimensionale Betrachtungsweise für Studien zu chemischen Mechanismen oder physikalischer Parameter und Effekte nicht notwendig waren [68]. Weiterhin sind für

klassische Porenbrenner die seitlichen Wärmeverluste durch ausreichende Isolation meist vernachlässigbar, sodass kaum radiale Gradienten auftreten, was eine 1D-Modellierung ermöglicht [69,70,139]. Als Brenngaskomponente wird in den meisten Fällen Methan betrachtet.

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Modellierung verwendeten hauptsächlich globale Kinetiken und quasihomogene Modelle mit idealem Wärmeübergang zwischen Gasphase und porösem Medium, was zu temperaturhomogenen Modellen führt. Später wurde entweder mit realem Wärmeübergang, der die wahren maximalen Temperaturen besser beschreibt, oder detaillierteren Reaktionsmechanismen zur genaueren Wiedergabe der Flammenstruktur und der CO und NO_x-Emissionen gearbeitet [68]. Weiterhin wurde der Modellierung der Wärmestrahlung besondere Beachtung geschenkt, vor allem wenn dies als gewünschte Form der Wärmeübertragung angelegt war.

Ein weiterer Fortschritt in der Modellierung gelang ZHOU und PEREIRA im Jahr 1997 mit der Verwendung eines detaillierten Mechanismus (27 Stoffe, 73 Reaktionen) in einem temperaturinhomogenen Modell [68,71]. Die quasihomogene Betrachtungsweise bezüglich der Verteilung von fester Phase und fluider Phase in einem Kontrollvolumen wurde beibehalten. Diese prinzipielle Herangehensweise wird auch aktuell als Standardfall in der Modellierung von Prozessen in porösen Strukturen verwendet.

Für die 2D Modellierung wurde auch zu späteren Zeitpunkten noch mit dem temperaturhomogenen Ansatz gearbeitet, da dieser entsprechend weniger Rechenleistung beansprucht [46].

Die Einbeziehung der Strahlungswärmeübertragung wird je nach Autor und Zweck der Untersuchung durch verschiedene Modelle realisiert. Die einfachste Form, Addition einer Strahlungswärmeleitfähigkeit zur effektiven Wärmeleitfähigkeit der festen Phase (Roseland-Modell), kommt z.B. in [136,137,70,72,73,74] zur Anwendung. Bedingung dafür ist die hinreichende optische Dicke [112], wie sie in den meisten porösen Medien erfüllt ist. Dieses Modell ist jedoch ungeeignet für die Modellierung der Wärmestrahlung in Randbereichen, da dort die Annahme der hinreichenden optischen Dicke nicht mehr zulässig ist. Dies gilt insbesondere für Brenner, mit wesentlicher Wärmeabgabe über Wärmestrahlung z.B. über die Stirnseite. Entsprechend geeignetere Modelle beinhalten eine eigene Erhaltungsgleichung für den Strahlungstransport. Weit verbreitet ist dabei das P_N-Modell (siehe Abschnitt 5.7.4.), [69,75]. Weiter angewendete Methoden sind die „collapsed dimension“-Methoden [76]. Voraussetzung ist die Kenntnis der Strahlungsparameter wie Extinktionskoeffizient, Scattering Albedo und Adsorptionskoeffizient, wofür für Festbetten nur eine kleine Datenbasis in der Literatur zu finden ist. Von BARRA und ELLZEY [69] konnte nachgewiesen werden, dass für Schwachgase (Äquivalenzwert $\varphi = 0,55$) die

Wärmeleitung in der festen Matrix entscheidender als die Wärmeleitung durch Strahlung ist. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der niedrigen Verbrennungstemperatur.

Mit Hilfe der Lattice-Boltzmann-Methode konnte die Verbrennung, im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen mit Quasi-Kontinuum, in realen offenzelligen Schaumstrukturen simuliert werden [77]. Die MBMRA-Methode (mesh based microstructure representation algorithm) basiert auf der gleichzeitigen Generierung von Rechengitter und detaillierter poröser Struktur und verfolgt damit ebenfalls nicht den Quasi-Kontinuums Ansatz. [68]

5.5.2. Erhaltungsgleichungen

Die Formulierung der Erhaltungsgleichungen erfolgt für den zweidimensionalen axial-symmetrischen stationären Fall im Zylinderkoordinatensystem [115], da die Gleichungen in dieser Form für die Modellierung des rekuperativen Oxidationsreaktors bzw. in der eindimensionalen Form für die katalytisch gestützte Oxidation in porösen Strukturen verwendet werden.

Masseerhaltung (Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho \cdot w_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho \cdot w_r) + \frac{\rho \cdot w_r}{r} = 0 \quad (3)$$

Der instationäre Term sowie ein Quellterm werden nicht benötigt. Die Gleichung berücksichtigt den axialen sowie radialen Transport.

Impulserhaltung

Die entsprechende Impulserhaltungsgleichung in axialer Richtung lautet

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho w_x w_y) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho w_x w_y) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial w_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{w}) \right) \right] + \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial w_x}{\partial r} + \frac{\partial w_r}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{mit } \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\mu}{\alpha} w_x + C_2 \frac{1}{2} \rho |w| w_x \quad (5)$$

zur Implementierung des spezifischen Druckverlustes des porösen Mediums und in radialer Richtung

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho w_x w_y) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho w_x w_y) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \eta \left(\frac{\partial w_r}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \eta \left(2 \frac{\partial w_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{w}) \right) \right] \\ - 2\eta \frac{w_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\eta}{r} (\nabla \cdot \vec{w}) + \rho \frac{w_x^2}{r} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{mit} \quad \frac{\partial p}{\partial r} = \left(\frac{\eta}{K} w_r + \beta \rho |w| w_r \right) \quad (7)$$

$$\text{und} \quad \nabla \cdot \vec{w} = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r}{r}. \quad (8)$$

Die Permeabilität K und der Inertialkoeffizient β werden vom porösen Medium bestimmt.

Energieerhaltung

Im Falle der temperaturinhomogenen Betrachtungsweise werden die Enthalpiebilanzen für die Gasphase und das poröse Medium separat gelöst und sind über den jeweiligen Term des Wärmeübergangs miteinander verknüpft.

Die Energiebilanz der Gasphase gestaltet sich demnach wie folgt:

$$\nabla \cdot (\vec{w} (\rho \cdot E + p)) = \nabla \cdot \left(\lambda_g \cdot \nabla T - \sum_i h_i \cdot \vec{J}_i + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{w}) \right) - \sum \frac{h_i^0}{M_i} R_i - S_V \cdot \alpha \cdot (T_G - T_S) \quad (9)$$

$$\text{mit} \quad E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{w^2}{2} \quad (10), \quad h = \sum_i h_i \cdot Y_i \quad (11) \quad \text{und} \quad \vec{J}_i = D_{eff} \cdot \nabla Y_i. \quad (12)$$

Für die feste Phase wird die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{0,eff} \frac{\partial T_S}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{0,eff} \cdot \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial T_S}{\partial r} \right) \right) = S_V \cdot \alpha \cdot (T_G - T_S) \quad (13)$$

aufgestellt. Ungeachtet des temperaturinhomogenen Ansatzes zwischen Gas und Festkörper wird der Reaktionsraum als Quasi-Kontinuum für jede Phase betrachtet.

Stoffhaltung

Die Stoffhaltungsgleichung für jede Komponente i lautet:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{w} Y_i) = -\nabla \cdot (-\rho \cdot D_{eff} \cdot \nabla Y_i) + R_i \quad (14)$$

Die Stoffänderungsgeschwindigkeit R_i in $\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$ wird aus den kinetischen Gleichungen berechnet:

$$R_i = M_i \cdot \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (15)$$

$$r_j = \Gamma \cdot k \cdot \left(\nu_{i,j,\text{Prod}} - \nu_{i,j,\text{Edukt}} \right) \cdot \prod_i c_i^{\nu_{i,j,\text{Prod}} - \nu_{i,j,\text{Edukt}}} \quad (16)$$

Der Faktor Γ beinhaltet den Effekt weiterer Spezies, die nicht in der stöchiometrischen Gleichung enthalten sind („Third body“), mit $\Gamma = \sum_i^N \gamma_{i,j} c_i$, wobei $\gamma_{i,j}$ die Effizienz des jeweiligen Stoffes i darstellt. Dies sind häufig Inertgase wie Stickstoff und Kohlendioxid.

5.6. Strukturelle Charakterisierung der verwendeten porösen Medien

5.6.1. Offenporige keramische Schäume

Keramische Schäume können vielfältige Strukturen besitzen und aus verschiedenen oxidischen oder carbidischen Materialien hergestellt werden. Man unterscheidet weiterhin zwischen offenporigen und geschlossenporigen Schäumen. Im Folgenden wird auf offenporige Schäume aus Siliciumcarbid (SiC), insbesondere auf gesintertes Siliciumcarbid (SSiC) Bezug genommen. Dieses Material besitzt für den Einsatz in Verbrennungsreaktoren günstige anwendungstechnische Eigenschaften:

- hohe Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{SiC} \approx 60 - 120 \text{ W/m}^2/\text{K}$ [78, Kap. 3.3]),
- geringe Wärmedehnung,
- hohe Temperaturbeständigkeit in oxidierenden Atmosphären durch Bildung einer stabilen SiO_2 -Schutzschicht (bis zu $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [78, Kap. 3.3]), Wasserdampf und Säuren können die Beständigkeit bis auf Temperaturen von $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ herabsetzen und
- hohe chemische Stabilität (säurebeständig, oxidationsbeständig).

Die Struktur offenporiger Schäume ist aus Zellen (fluide Phase) aufgebaut, die durch Fenster miteinander verbunden sind. Die keramische Phase kann durch Stege beschrieben werden, die an Knotenpunkten zusammenlaufen [79]. Somit wird, trotz einer gewissen zufälligen Schwankungsbreite der Zellgrößen eine regelmäßige Struktur ausgebildet.

Als Grundgrößen der Charakterisierung können die Stegdicke und die Größe der Zellen und Fenster angesehen werden. Viele andere Eigenschaften, wie Oberfläche, Porosität oder Permeabilität hängen direkt davon ab.

Die wichtigste Größe zur Charakterisierung der Zellgröße ist die Porendichte in ppi (Pores per Inch). Diese beschreibt die zählbaren Poren auf einer Schnittfläche über eine standardisierte Länge von einem Inch. Trotz der weiten Verbreitung existiert zahlreiche Kritik an dieser Größe, da z. B. nicht unterschieden wird, ob es sich bei der gezählten Pore um ein Fenster oder eine Zelle handelt. Weiterhin besteht eine gewisse Streubreite je nach Position der ausgezählten Strecke auf der Schnittfläche [80].

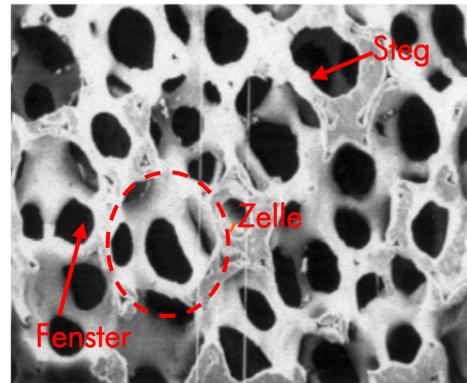


Abbildung 20: Porenstruktur
30 ppi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [79]

Demgegenüber ist auch mit Hilfe der Analyse von Querschnittsbildern die Ermittlung von Porengrößenverteilungen möglich. Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung struktureller Größen bieten porometrische sowie porisometrische Methoden oder die Computertomographie [80].

Für die Berechnung von weiteren Größen, die vor allem für Wärme- und Stoffübergangparameter sowie Druckverlust eine Rolle spielen, kommt der charakteristische Länge bzw. dem hydraulischen Durchmesser eine entscheidende Rolle zu. Die Art der Berechnung dieser Strukturparameter wird oft durch deren beabsichtigte Verwendung in weiteren Korrelationsgleichungen bestimmt.

SCHLEGEL et al. [81] definieren den hydraulischen Durchmesser für keramische Schwammstrukturen nach der klassischen Definition für Schüttungen [82]:

$$d_H = \frac{\text{Freies Volumen}}{\text{Benetzte Oberfläche}} = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{S_V}. \quad (17)$$

Hierfür ist jedoch die Kenntnis der spezifischen geometrischen Oberfläche notwendig.

Da es sich bei der Durchströmung von offenporigen Schaumkeramiken prinzipiell um eine Umströmung der Stege handelt, kann auch die Stegdicke als hydraulischer Durchmesser fungieren. Ein entsprechendes Modell nach GIBSON und ASHBY vereinfacht die Struktur der Schaumkeramiken auf ein Polyhedron mit 24 Knotenpunkten, die in Form von 6 Flächen mit 4 Kanten und 8 Flächen mit 6 Kanten verbunden sind. Daraus ergeben sich insgesamt 36 Kanten für eine Grundstruktur der Schaumkeramik, die gleichzeitig die Stege darstellen. Mit Hilfe der Porosität ε und der Porendichte n_{ppi} kann mit diesem Modell die Dicke der Stege als hydraulischer Durchmesser errechnet werden [83]

$$d_H = d_{Steg} = l_{Steg} \cdot \sqrt{(1-\varepsilon) \frac{1}{1,06}}, \quad (18)$$

$$\text{mit} \quad l_{Steg} = \frac{0,0196}{n_{ppi}}. \quad (19)$$

Weiterhin kann als charakteristische Länge für weiterführende Berechnungen der mittlere Porendurchmesser d_p dienen [84,85].

RICHARDSON et al. verfolgen außerdem den Ansatz, den Kehrwert der geometrischen spezifischen Oberfläche als charakteristische Länge zu verwenden [86].

Für die Abschätzung der geometrischen Oberfläche der Schaumkeramiken existieren ebenfalls mehrere Ansätze. Basierend auf dem Modell des hydraulischen Durchmessers

lässt sich die spezifische Oberfläche S_V unter Kenntnis der Porengröße d_p nach RICHARDSON wie folgt berechnen [87]:

$$S_V = \frac{4 \cdot \varepsilon}{d_p}. \quad (20)$$

Mit dem Modell einer Kelvin Packung für die Hohlräume ergibt sich für die Oberfläche folgende Gleichung [88]:

$$S_V = \frac{4,82}{d_F + d_{Steg}} \cdot \sqrt{1 - \varepsilon}. \quad (21)$$

Weiterhin existiert eine Korrelation mit der Porendichte, basierend auf einer digitalen Auswertung metallographischer Anschliffbilder des Fraunhofer Instituts für Keramische Technologie und Sinterwerkstoffe (IKTS) [89] (Gleichung 22).

$$S_V = 35,7 \cdot n_{ppi}^{1,1461} \quad (22)$$

Diese Gleichung wurde im Zusammenhang mit der Anwendung von SSiC Schaumkeramiken in volumetrischen Solarreceivern entwickelt und wird auch in dieser Arbeit verwendet, da die gleichen Schäume vom selben Institut zur Verfügung gestellt wurden.

5.6.2. Schüttungen

Die wichtigste Größe als Grundlage für strömungsmechanische Berechnungen stellt der repräsentative Durchmesser des Partikels dar. Bei kugelförmigem Schüttgut entspricht dieser dem Durchmesser der Kugel. Für Abweichungen von dieser Form wird ein entsprechender Äquivalentdurchmesser auf Basis der gleichen Oberfläche Partikel-Kugel berechnet (Sauter-Durchmesser),

$$d_{s,A} = 6 \cdot \frac{V_p}{S_p} \quad (23)$$

bzw. auf Basis gleichen Volumens Partikel-Kugel berechnet:

$$d_{s,V} = \sqrt[3]{V_p \cdot \frac{6}{\pi}}. \quad (24)$$

Für Wärmeübertragungsprobleme an nicht kugelförmigen Einzelkörpern wird von SCHLÜNDER und TSOTSAS [90] die charakteristische Länge der Form:

$$l = \frac{A_p}{U_s} \quad (25)$$

verwendet, wobei U_s der Umfang des Schattenrisses in Strömungsrichtung ist.

Die spezifische geometrische Oberfläche einer Schüttung errechnet sich aus der spezifischen Oberfläche der Einzelpartikel unter Berücksichtigung der Porosität [91] mit

$$S_v = (1 - \varepsilon) \cdot \frac{6}{d_{s,A}} \quad (26)$$

Bezüglich der Porosität in Systemen mit Fluiden und festen Medien wird zwischen der Porosität des Einzelkörpers (Mikroporosität) und dem Leerraumanteil der Schüttung unterschieden. Im Folgenden wird letzteres unter dem Begriff Porosität verstanden.

Alle wichtigen Eigenschaften der Schüttung als Ganzes werden von deren Porosität beeinflusst. Für regelmäßige Kugelschüttungen lässt sich die Porosität in einem unendlich breiten Bett ε_∞ (ohne Wandeinfluss) theoretisch oder über empirische Korrelationen errechnen [90,91]. Oft beruht die Angabe der Porosität einer Schüttung, insbesondere bei nicht-kugelförmigen Formkörpern, jedoch auf Messungen. In endlichen Betten ist eine Abnahme der Porosität in Wandnähe zu beobachten, was zur so genannten Randgängigkeit, der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit nahe der Rohrwand, führt. Mit sinkendem Verhältnis D/d_p nimmt die Bedeutung dieses Effektes zu. Weiterhin spielt die Porositätsverteilung für die Beschreibung der Wärmeleitung bzw. Wärmeübertragung im Randbereich zwischen Wand und Schüttung eine entscheidende Rolle. Die von GIESE [92] entwickelte monotone Exponentialfunktion für Kugelschüttungen bietet eine Berechnungsmöglichkeit der Porosität in Wandnähe:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_\infty \cdot \left(1 + A \cdot e^{\left[-B \frac{R-r}{d_p} \right]} \right) \quad (27)$$

Für Kugelschüttungen ergeben sich die Parameter $A=1,36$ und $B=5,0$. Für zylindrische Körper sind diese Parameter nach WINTERBERG und TSOTSAS [93] wie folgt angegeben:

$$A = \frac{0,65}{\varepsilon_{Z,\infty}} - 1 \quad , \quad B = 6,0 \quad (28)$$

Dabei ist in diesem Fall der Partikeldurchmesser

$$d_p = d_z \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{2 \cdot d_z / l_z}} \quad (29)$$

Um diese Berechnungsgleichungen auch für Raschigringe anwenden zu können, sind an dieser Stelle entsprechende eigene Modifikationen notwendig. Dies basiert auf der Grundlage, dass die Porosität ε_i , die durch den Hohlraum im Zylinder verursacht wird, nicht von der Nähe zur Wand abhängt. Die übrige Porosität ε_z entspricht der einer Schüttung aus Vollzylindern, deren Verteilung in Wandnähe sich nach oben beschriebener Vorschrift berechnen lässt.

Die entsprechende Porosität $\varepsilon_{z,\infty}$ ohne Wandeinfluss (Vollzylinder) ergibt sich aus der gegebenen Porosität der Schüttung der Füllkörper ε_∞ nach folgender Gleichung:

$$\varepsilon_{z,\infty} = 1 - \frac{V_Z}{V_{Ring}} \cdot (1 - \varepsilon_\infty) = 1 - \frac{d_a^2}{d_a^2 - d_i^2} \cdot (1 - \varepsilon_\infty). \quad (30)$$

Mit Hilfe von Gleichung 27 und Gleichung 28 kann nun die Funktion $\varepsilon_z(r)$ aufgestellt werden:

$$\varepsilon_z(r) = \left(1 - \frac{d_a^2}{d_a^2 - d_i^2} \cdot (1 - \varepsilon_\infty) \right) \cdot \left(1 + A \cdot e^{\left[-B \frac{R-r}{d_p} \right]} \right), \quad (31)$$

$$\text{mit } A = \frac{0,65}{1 - \frac{d_a^2}{d_a^2 - d_i^2} \cdot (1 - \varepsilon_\infty)} - 1 \quad \text{und } B = 6,0.$$

Durch Umstellen von Gleichung 30 und Ersetzen der Porosität ε_∞ durch die Funktion $\varepsilon_z(r)$, erhält man die letztendliche Funktion $\varepsilon(r)$, die den radialen Porositätsverlauf in einer Schüttung aus Raschig-Ringen beschreibt:

$$\varepsilon(r) = 1 - (1 - \varepsilon_z(r)) \cdot \frac{d_a^2 - d_i^2}{d_a^2}. \quad (32)$$

Die resultierende Porositätsverteilung ist vergleichend für Vollzylinder und Raschigringe in Abbildung 21 über den auf den Partikeldurchmesser bezogenen Wandabstand (r/d_p) dargestellt.

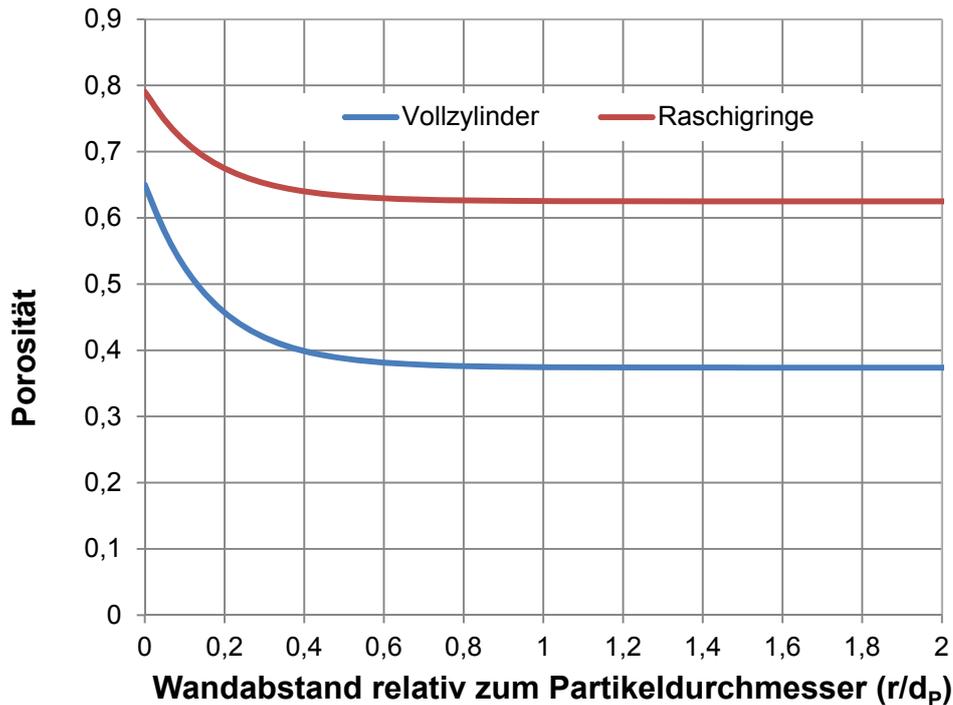


Abbildung 21: Theoretische Porositätsverteilung für Vollzylinder ($d_A=l=15$ mm) und Raschigringe ($d_A=l=15$ mm; $d_i=9,5$ mm)

Obwohl die wenigen vorhandenen gemessene Verläufe für Raschigringe (z. B. in [90]) im Randbereich eher sinusförmigen Schwankungen entsprechen, stellt die in Gleichung 30 bis Gleichung 32 aufgestellte Funktion einen brauchbaren Mittelwert dar, der vor allem die geringere Porositätssteigerung der Raschigring-Schüttung gegenüber Vollkörper-Schüttungen (Kugel, Zylinder) wiedergibt.

5.7. Stoff-, Energie- und Impulstransportparameter in porösen Medien

5.7.1. Dimensionslose Kennzahlen

Eine wichtige dimensionslose Größe für die Charakterisierung der Strömung in porösen Medien stellt die Reynolds-Zahl dar:

$$\text{Re} = \frac{w_0 \cdot \rho_F \cdot l}{\eta_F} \quad (33)$$

Je nach Verwendung, kann die Ermittlung der charakteristischen Länge l variieren. Die Reynoldszahl Re in porösen Strukturen wird mit der Leerrohrgeschwindigkeit w_0 gebildet.

Für Schüttungen wird die charakteristische Länge (charakteristischer Partikeldurchmesser) für die Reynoldszahlberechnung je nach Zusammenhang (Kapitel 5.7.4.) berechnet.

Für Schäume kommt hierfür oft der mittlere Porendurchmesser zum Einsatz. Ein Übergang vom laminaren zum turbulenten Strömungsregime erfolgt für Schaumkeramiken nach HALL und HIATT [94] ab einer Reynoldszahl $Re_p=150$, wobei der Porendurchmesser als charakteristische Länge betrachtet wird. SEGUIN e. a. [95] konnten jedoch experimentell bis zu einer Reynoldszahl (Re_p) von ca. 900 keine komplette turbulente Strömung detektieren. Dabei gilt zu beachten, dass die Turbulenz, neben der Reynoldszahl, auch von der Oberflächenrauigkeit abhängt. Aus diesem Grund sind Vergleiche experimenteller Ergebnisse untereinander schwierig. Prinzipiell ist jedoch festzustellen, dass bei keramischen Schäumen die Turbulenz stärker unterdrückt wird als in vergleichbaren Schüttungen [96]. Dabei erhöht die Porendichte (d. h. Verringerung der Porengröße) den laminaren Bereich, wobei zu beachten ist, dass es sich um eine Porengrößenverteilung handelt und im Grenzbereich bzgl. Reynoldszahl in kleinen Poren laminare Strömung vorherrschen kann während in großen Poren schon turbulente Strömung vorliegt.

Die Prandlzahl, berechnet aus kinematischer Viskosität bezogen auf die Temperaturleitfähigkeit (Gleichung 36), gibt das Verhältnis der Ausbreitung der Temperaturgrenzschicht gegenüber der Viskositätsgrenzschicht wieder und ist damit nur vom fluiden Medium und den Bedingungen (T , p) abhängig.

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda_f} \quad (34)$$

Die Peclet-Zahl für den Stofftransport beschreibt im eigentlichen Sinne das Verhältnis von Konvektionsströmung zur molekularen Diffusion:

$$Pe_{m,0} = \frac{w_0 \cdot d_h}{D_m} \quad (35)$$

Für poröse Systeme wird der verringerte freie Querschnitt über die Porosität mit einem effektiven molaren Diffusionskoeffizienten

$$D'_m = D_m \cdot (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) \quad (36)$$

berücksichtigt, woraus unter Anwendung von Gleichung 35 eine effektive Pecletzahl $Pe_{m,0}'$ errechnet werden kann [97].

Für Wärmetransportphänomene ergibt das Produkt von Reynolds- und Prandlzahl die diesbezügliche Pecletzahl:

$$Pe = Re \cdot Pr = \frac{w_0 \cdot \rho \cdot d_h \cdot c_p}{\lambda_f} \quad (37)$$

Die Nusselt-Zahl

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda_f} \quad (38)$$

ist Grundlage für die Beschreibung des Wärmeübergangs an der Grenzschicht zwischen zwei Phasen, so zwischen fester poröser Matrix und dem diese durchströmenden Gas, wobei für poröse Strukturen der hydraulische Durchmesser d_h die charakteristische Länge l darstellt. Über die Nusselt-Zahl, die über empirische Korrelationen errechnet wird, kann der Wärmeübergangskoeffizient α bestimmt werden.

5.7.2. Druckverlust in porösen Strukturen

Für die technische Anwendung von keramischen Schäumen und Schüttungen kommt dem Druckverlust eine entscheidende Bedeutung zu, da damit direkt Kosten für die Förderung des Fluids verbunden sind (Energiebedarf, Aggregatgrößen). Weiterhin ist ein entsprechender funktioneller Zusammenhang für die Impulsbilanz in numerischen Modellen notwendig.

Der Druckverlust poröser Medien wird im Allgemeinen durch eine Form der Darcy-Gleichung beschrieben. Für poröse Medien, speziell keramische Schäume, hat sich für die Forchheimer-Gleichung, eine Erweiterung der Darcy-Gleichung, bewährt, die auch für die Berechnung von Schüttungen angewendet wird [89], [87]:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\eta}{K} \cdot w_0 + \frac{\rho_F \cdot F}{\sqrt{K}} \cdot |w_0| \cdot w_0 \quad (39)$$

Dabei stellt der Koeffizient K die spezifische Permeabilität in m^2 und F den Forchheimer-Koeffizienten dar. Das Verhältnis F/\sqrt{K} ist der Inertialkoeffizient β in m^{-1} . Die Leerrohrgeschwindigkeit wird, im Gegensatz zur Darcy-Gleichung, im zweiten Term im Quadrat berücksichtigt, was der Formkraft auf das Fluid durch feste Hindernisse Rechnung trägt. Für die entsprechenden Parameter existieren für Schüttgüter meist Berechnungsmethoden anhand von Formfaktoren. Von BRAUER [98] wurde eine entsprechende Korrelation der Faktoren der Forchheimer-Gleichung für Raschigringe aufgestellt:

$$K = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_e^2}{150 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad , \quad \beta = 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_e} \quad (40)$$

Der hydraulische Durchmesser wurde folgendermaßen angepasst:

$$d_e = \frac{6}{S_{V,Z}} \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{1 + \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\varepsilon_i} + \frac{1}{3} \cdot \varepsilon_i} \right)^{1,9}, \quad (41)$$

wobei ε_i die innere Porosität des Raschigrings darstellt.

Für keramische Schäume müssen diese Größen jedoch experimentell bestimmt werden [89]. Dies geschieht durch die Aufnahme von Druckverlusten in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und anschließender Regression zur Ermittlung der Koeffizienten K und β der Forchheimer-Gleichung. Im Zuge der Bearbeitung des Themas wurden umfangreiche Daten vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS-Dresden) zur Verfügung gestellt (Anhang II).

5.7.3. Stofftransportparameter

Stofftransport erfolgt bei der Durchströmung von porösen Strukturen, abgesehen von der erzwungenen Strömung, durch Dispersion auf Grund von Verwirbelungen und Quervermischungen. Die molekulare Diffusion spielt im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Über Korrelationsgleichungen werden effektive Dispersionskoeffizienten D_{eff} als Funktion der Peclet-Zahl ermittelt und in das Fick'sche Gesetz zur Beschreibung des resultierenden Stoffstroms eingesetzt. Die allgemeine Formulierung des Dispersionskoeffizienten ist in folgender Gleichung aufgeführt [99]:

$$D_{\text{eff}} = D_m' + \frac{Pe_{m,0}}{K_{\text{Disp}}} \cdot D_m'. \quad (42)$$

In zylindrischen Koordinaten wird zwischen axialer und radialer Dispersion unterschieden, was sich in unterschiedlichen Werten des Koeffizienten K_{Disp} widerspiegelt.

Axiale Dispersion

Die Mehrzahl der Autoren verwendet für Festbetten den Wert $K_{\text{ox}}=2$ für den Koeffizienten K_{Disp} in Gleichung 42, da dieser experimentell sehr gut belegt ist und auch auf theoretischen Weg hergeleitet werden kann. Der Einfluss der Porositätsverteilung (Randeffekte) wird in Gleichung 42 analog zu der Arbeit von WINTERBERG [100] nur über den effektiven molekularen Diffusionskoeffizienten D_m' berücksichtigt.

Für Schaumkeramiken werden z.B. in [101,102,103] Korrelationsformeln ermittelt. Von STEVEN et al. [103] konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die axiale Dispersion keinen Einfluss auf die Verbrennung in porösen Strukturen ausübt.

Radiale Dispersion

Schüttung:

Umfangreiche Betrachtungen zur Berechnung der radialen Dispersion werden von SCHLÜNDER und TSOTSAS zusammengefasst [90].

In Wandnähe ist durch die zwangsläufige Schüttungsauflockerung jedoch mit größeren Abweichungen zu rechnen. An dieser Stelle bietet sich eine ortsabhängige Berechnung nach dem $\Lambda_r(r)$ Modell an. Gleichung 43 wird demnach in Abhängigkeit von der radialen Koordinate r aufgestellt [100].

$$D_{eff}(r) = D_m'(r) + K_1 \cdot Pe_{m,0} \cdot \frac{w_{0,c}}{w_0} \cdot f(R-r) \cdot D_m'(r) \quad (43)$$

Die Konstante $K_1 = 1/8$ für Kugelschüttungen ist theoretisch, wie auch experimentell, gut belegt. Für abweichende Formen werden von TSOTSAS [99] verschiedene Werte vorgeschlagen. Für Raschig-Ringe ergibt sich folgende Korrelation:

$$K_1 = \frac{1,75 \cdot \Delta\psi_1 + 3,46 \cdot (1 - \Delta\psi_1) \cdot (l/d_a)^{2/3}}{8} \quad , \quad (44)$$

$$\text{mit } \Delta\psi_1 = \left[1 + \frac{1 - \psi_1}{\psi_1} \cdot \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^2 \right]^{-1} \quad (45)$$

$$\text{und } \psi_1 = 0,39 + 0,02 \cdot \left[\left(\frac{l}{d_a} \right) - 0,85 \right]^{4/3} \quad (46)$$

Der Dämpfungsparameter $f(R-r)$ wird auf Vorschlag von WINTERBERG [100] auf Grund fehlender Datenbasis analog den der kugelförmigen Partikeln berechnet (Gleichung 47). Der eingesetzte Partikeldurchmesser entspricht dem einer volumengleichen Kugel $d_{s,v}$.

$$f(R-r) = \left[\frac{(R-r)}{\left(0,44 + 4 \cdot e^{-\frac{Re_0}{70}} \right) \cdot d_{s,v}} \right]^2 \quad (47)$$

$$\text{für } \left(0,44 + 4 \cdot e^{-\frac{Re_0}{70}} \right) \cdot d_{s,v} \geq (R-r) \quad .$$

Für alle anderen möglichen Bereiche besitzt der Dämpfungsparameter den Wert 1. Die dimensionslosen Kennzahlen Re und $Pe_{m,0}$ werden mit der mittleren Leerrohrgeschwindigkeit u_0 berechnet und sind somit über die radiale Koordinate r konstant. Das Verhältnis $u_{0,c}/u_0$ wird anhand von simulierten Strömungsprofilen ohne Oxidationsreaktion errechnet [99].

Schaumkeramik:

Für Schaumkeramiken existieren verschiedene experimentelle Messungen, die in Korrelationsgleichungen für den effektiven Dispersionskoeffizienten resultieren [101], [102]. Dabei wurde sich auf die für Schüttungen gültigen Gesetzmäßigkeiten und Gleichungen gestützt und über numerische Methoden, entsprechende Parameter für Schaumkeramiken angepasst. Im Folgenden wird die Korrelationsgleichung nach PERAIRA [102] verwendet (Gleichung 48), da diese im relevanten Reynolds-Bereich Gültigkeit besitzt.

$$D_{r,eff} = D_m + \frac{63}{320} \sqrt{2 \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot Pe_{m,0} \cdot D_m \quad (48)$$

5.7.4. Wärmetransportparameter

Wärmetransport in durchströmten Festbetten, und demnach auch in keramischen Schäumen, geschieht durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung. Durch den isotropischen Charakter zufälliger Schüttungen sind diese Effekte in allen Richtungen gleich. Weiterhin findet ein Wärmeaustausch zwischen fester Phase und fluider Phase statt. Primär wird der jeweilige Wärmestrom durch die Stoffeigenschaften und die Beschaffenheit der porösen Struktur bestimmt. Eine orts aufgelöste Modellierung für poröse Medien, insbesondere mit komplexer chemischer Kinetik, ist jedoch sehr anspruchsvoll und erfordert einen enormen Rechenaufwand. Aus diesem Grund findet sie z. Z. hauptsächlich nur bei der Betrachtung einzelner Partikel oder kleinen Ausschnitten von porösen Modellstrukturen Anwendung (z.B. [103]). Dies kann unter anderen zur numerischen Bestimmung effektiver Transportparameter oder zu deren Validierung genutzt werden (z.B. [104]). Rekonstruierte reale Schaumstrukturen dienen bisher nur zu Berechnungen zum Strömungsbild bzw. zum Druckverlust mit Hilfe von CFD-Codes. Die Modellierung von Wärmetransportvorgängen in solchen realen Strukturen und der Vergleich mit messbaren, bzw. aus Korrelationen hervorgegangenen globalen Parametern, wie Wärmeübergangskoeffizienten Fluid-Feststoff und effektive Wärmeleitfähigkeiten, sind Gegenstand aktueller Arbeiten, um die Vorgänge in porösen Systemen noch weiter zu verstehen [105].

Bei größeren Geometrien wird deshalb ein ortshomogener Ansatz verwendet, welcher effektive Transportparameter erforderlich macht. Für die Modellierung thermischer und

thermochemischer Prozesse ist die Kenntnis entsprechender Wärmetransportparameter zwingend notwendig. Die Berechnung basiert auf, aus entsprechenden Experimenten gewonnenen, empirischen Gleichungen. Dabei ist die Datenbasis für Schüttungen umfangreicher als für Schaumkeramiken, die erst in jüngerer Forschung eine Rolle spielen.

Für die getrennte Modellierung von Transportvorgängen der festen und der fluiden Phase, insbesondere für Verbrennungsprozesse in porösen Materialien, muss für jede Phase eine eigene Energiebilanz aufgestellt werden. Die Vereinfachung der Temperaturhomogenität wird aufgegeben. Es ist demnach speziell für die Wärmetransportvorgänge der Austausch zwischen den beiden Phasen mit zu berücksichtigen. Dementsprechend bleibt die Wärmeleitfähigkeit als effektive Größe nur für die Wärmeleitung und die Strahlung des Feststoffes erhalten. Hinzu kommt der Wärmeübergangskoeffizient als Parameter der Enthalpiebilanz. In diesen Fall werden die Konduktion und die Strahlung der festen Phase und die Konvektion (erzwungene) inklusive der Dispersionseffekte, der fluiden Phase zugeordnet [106,107].

Der Wärmetransport durch Konvektion der Gase auf Grund der erzwungenen Durchmischung in der Schüttung, wird durch einen effektiven Dispersionskoeffizienten berücksichtigt.

Im Weiteren soll die Wärmeleitfähigkeit ohne Durchströmung näher betrachtet werden. Wärmetransport findet in Form von Wärmeleitung im Feststoff und in den fluidgefüllten Hohlräumen sowie durch Wärmestrahlung statt. Vor allem bei empirisch geprägten Korrelationen sind diese drei Effekte oft nicht losgelöst voneinander behandelt. Für Schüttungen wird anhand der Literatur ein passender Satz an Gleichungen ausgewählt und geprüft. Bei Schaumkeramiken sind in der Literatur weitaus weniger Daten vorhanden, weswegen hier durch zusätzliche Messungen ein Beitrag geliefert wird.

Effektive Ruhewärmeleitfähigkeit in Schüttungen:

Für die Berechnungen der effektiven Wärmeleitfähigkeit von nichtdurchströmter Schüttungen existiert eine Vielzahl von Arbeiten. Mit Hilfe von unterschiedlichen Modellvorstellungen wurden entsprechende Lösungswege erarbeitet. Weit verbreitet ist das von ZEHNER, SCHLÜNDER und BAUER erarbeitete Modell [108,109,110]. Dies wurde von SCHLÜNDER und TSOTSAS [90] eingehend diskutiert und anhand von weitreichenden Literaturdaten weiter verifiziert. Grundlage ist die Annahme von parallelen Wärmestromlinien für die Einheitszelle, was streng genommen nur bei gleichen Wärmeleitfähigkeiten von Fluid und Partikel gilt. Auf

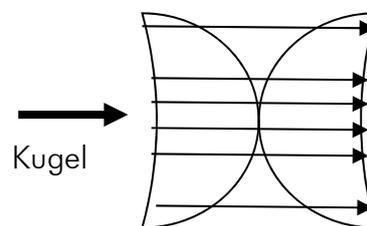


Abbildung 22: Einheitszelle Modell paralleler Wärmestromlinien nach [108]

Basis dieser Zelle wird die effektive Wärmeleitfähigkeit für die poröse Struktur berechnet. Das Modell zeichnet sich durch Flexibilität und zuverlässige Wiedergabe vorhandener Messwerte aus. Durch Einführung von Formfaktoren ist es auch auf binäre Kugelschüttungen, gebrochenes Gut, Zylinder und Raschig-Ringe anwendbar [90].

Die Berechnung der Ruhewärmeleitfähigkeit von Schüttungen erfolgt nach der Berechnungsvorschrift nach SCHLÜNDER und TSOTSAS [90], die auch in den VDI-Wärmeatlas [99, Kap. 8] Eingang gefunden hat. Die einzelnen Gleichungen sind an entsprechender Stelle zu finden.

Die Annahme, die für gemäßigte Drücke und nicht zu kleine Partikel gerechtfertigt ist, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle viel kleiner als der Abstand der Partikel ist, begründet die Vernachlässigung des Knudsen-Bereichs in der Wärmeübertragung durch Wärmeleitung im Spalt zwischen zwei Festkörpern.

Der in den Gleichungen integrierte Verformungsfaktor B nach Gleichung 49, dient dabei der Berücksichtigung nichtkugelförmiger Partikel und der teilweisen Kompensation der Modellannahme paralleler Wärmestromlinien [90]. Der empirische Formfaktor C_f berücksichtigt hierbei die Form der Partikel.

$$B = C_f \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10/9} \quad (49)$$

$$\text{Kugel: } C_f = 1,25 \quad ; \quad \text{Zylinder: } C_f = 2,50 \quad ; \quad \text{Raschig-Ringe: } C_f = 2,5 \cdot \left[1 + \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^2 \right]$$

Weitere Berechnungsmethoden für die Wärmeleitfähigkeit in nichtdurchströmten Schüttungen ohne Berücksichtigung der Strahlung sind in [113] und [111] gegeben.

Die Berücksichtigung der Strahlungswärme über die Strahlungswärmeleitfähigkeit λ_{rad} in der verwendeten Berechnungsvorschrift nach SCHLÜNDER und TSOTSAS, basiert auf dem Roseland-Modell, womit der Wärmetransport über eine dem Fourier'schen Gesetz analogen Form beschrieben wird [112]:

$$\dot{q}_{rad} = - \frac{4\sigma}{3 \cdot \beta_R} \cdot \frac{d(n^2 \cdot T^4)}{dz} \quad (50)$$

Als Voraussetzung sind nicht zu großen Temperaturgradienten zu nennen, um die stark von der Temperatur abhängige Strahlungswärmeleitfähigkeit einzuführen:

$$\dot{q}_{rad} = \lambda_{rad}(T^3) \cdot \frac{dT}{dz} \quad (51)$$

Für Schüttungen wird angelehnt an die Wärmestrahlung in einem Spalt eine Beziehung des Damköhler-Typs verwendet [90]:

$$\lambda_{rad} = 4 \cdot \sigma_s \cdot F \cdot T^3 \cdot x_{rad} \quad , \quad \text{mit} \quad F = \frac{1}{\frac{2}{\varepsilon_p} - 1} \quad . \quad (52)$$

Die geometrische Abmessung x_{rad} entspricht für monodisperse Schüttungen dem Partikeldurchmesser bzw. für nicht-kugelförmige Partikel dem repräsentativen Durchmesser (Sauter –Durchmesser). Der Faktor F berücksichtigt den Gesamtemissionsgrad der Partikel ε_p (Spektraler Emissionsgrad).

VISKANTA [113] gibt für die Strahlungswärmeleitfähigkeit in Kugelschüttungen folgende Gleichung an:

$$\frac{\lambda_{rad}}{\lambda_f} = 0,707 \cdot \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f} \right)^{1,11} \cdot \left[\frac{4 \cdot \sigma_s \cdot T^3 \cdot d_p}{2 \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_p} - 1 \right) + \frac{1}{F_{12}} \lambda_s} \right]^{0,96} \quad . \quad (53)$$

Ein weiteres Modell, was für die Beschreibung der Wärmestrahlung in porösen Medien zur Anwendung kommt, ist das P₁-Modell, was die niedrigste Ordnung des „spherical harmonic“ Modells darstellt. Die grundlegenden Gleichungen, für graue Strahler (keine Abhängigkeiten von der Wellenlänge), sind die Beschreibung des Gradienten des Wärmestroms über der optischen Dicke als Koordinate (z.B. x-Richtung: $\tau = x \cdot \beta$)

$$\nabla_{\tau} \cdot \dot{q}_{rad} = (1 - \omega) \cdot (4\pi \cdot I_b - G) \quad (54)$$

und des Gradienten der einfallenden Strahlung G [112]

$$\nabla_{\tau} \cdot G = -(3 - A_1 \cdot \omega) \cdot \dot{q}_{rad} \quad . \quad (55)$$

Für isotropische Streuung nimmt der Faktor A_1 den Wert 0 an.

Die Strahlungseigenschaften wie Optische Dicke τ bzw. Extinktionskoeffizient, die Albedo ω und der lineare anisotrope Phasenfunktionskoeffizient A_1 können nach der correlated-scattering Theorie nach KAMIUTO [111,114] aus Parametern der Schüttung (Partikeldurchmesser, Porosität) berechnet werden.

$$\beta = (2\gamma_2 - 1) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{1,5}{d_p} \quad \text{mit:} \quad \gamma_2 = 1 + 1,5(1 - \varepsilon) - 0,75 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \quad (56)$$

Die Albedo ω ist gleich der hemisphärischen Reflektion einer Kugel $\rho_s(T)$ und $A_1 = -\frac{4}{9}$.

Unter der Annahme dass die Intensität G gleich der Intensität eines Schwarzen Körpers ist, erhält man:

$$G = 4 \cdot n^2 \cdot \sigma_s \cdot T^4 . \quad (57)$$

Nach Differentiation nach der optischen Dicke τ und Einsetzen in Gleichung 55, ergibt sich eine Transportgleichung der Strahlungswärme nach dem Modell nach ROSELAND, wobei sich für nicht-brechende Medien ($n=1$) folgende Gleichung für die Strahlungswärmeleitfähigkeit ableitet [115].

$$\lambda_{rad} = \frac{16}{\beta(3 - A_1 \cdot \omega)} \cdot \sigma_s \cdot T^3 \quad (58)$$

Im Unterschied zu den Modellen nach VISKANTA und SCHLÜNDER/Tsotsas, die parallele Platten als Grundvorstellung verwenden, basiert die Ableitung der Strahlungswärmeleitfähigkeit aus dem P_1 -Modell auf der Vorstellung, einer Wärmestrahlung durch einen mit festen Partikeln gefüllten Raum. Abbildung 23 gibt einen Überblick über die aufgeführten Ansätze der Strahlungswärmeleitfähigkeit für Schüttungen aus Raschig-Ringen.

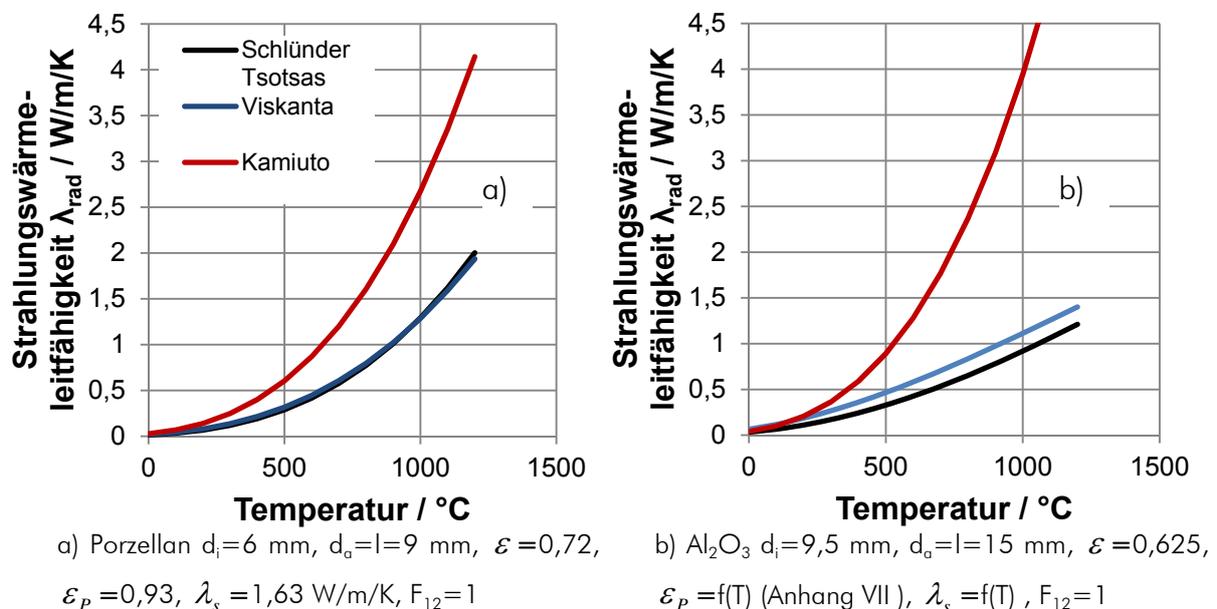


Abbildung 23: Modellvergleich Strahlungswärmeleitfähigkeit der Raschigringe

Die berechnete Strahlungswärmeleitfähigkeit nach KAMIUTO (Gleichung 58) liegt höher als bei den beiden weiteren Modellen, wobei das Modell nach SCHLÜNDER und TSOTSAS für

Fall a) eine recht gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten besitzt [90]. Ein weiterer Nachteil ist die fehlende Beachtung der Temperaturabhängigkeit der Strahlungseigenschaften, wie sie in den Modellen basierend auf parallele Platten über den Emissionsfaktor berücksichtigt wird. Die hohe Differenz zwischen den experimentell verwendeten Partikelgrößen zur Ermittlung von Gleichung 56 [114] und den für die Arbeit relevanten Partikelgrößen in Abbildung 23, ist ein weiteres Argument gegen die Verwendung von Gleichung 58.

Effektive Ruhewärmeleitfähigkeit in Schaumkeramiken

Für Schaumkeramiken ist im Vergleich zu Schüttungen die Datenlage ungleich schwieriger. Weiterhin muss beim Vergleich verschiedener Messungen unterschiedlicher Autoren berücksichtigt werden, dass trotz gleicher Strukturparameter (Zelldichte, Porosität) und Material, durchaus weitere Unterschiede (z.B. herstellungsbedingt) auftreten können. Die Bestimmung der Wärmetransporteigenschaften basiert in den allermeisten Fällen auf experimentellen Ergebnissen. Zunehmend kommt aber auch die Simulation des Wärmetransports an hochaufgelösten Gittern von Modellstrukturen zum Einsatz [116].

Für die effektive Wärmeleitfähigkeit ergeben sich zwei experimentelle Ansätze:

- zum einen kann die effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur durch Plattenmessverfahren direkt bestimmt werden,
- zum anderen können die effektive Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur des festen Materials und die Wärmestrahlungsparameter separat bestimmt werden. Unter Voraussetzung hinreichender optischer Dicke, ergibt sich die temperaturabhängige effektive Wärmeleitfähigkeit aus der Addition mit der berechneten Strahlungswärmeleitfähigkeit (Roseland-Modell), oder die Wärmestrahlung wird über eine separate Transportgleichung in die Modellierung eingegliedert (z.B. P₁-Modell).

Für ausgewählte SSiC-Schäume, wurde in [80, Part 4.3] die temperaturabhängige effektive Wärmeleitfähigkeit in einem Plattenmessverfahren bis 500 °C bestimmt und Korrelationsgleichungen erstellt. Diese wurden mehrfach von anderen Autoren zur Berechnung von Temperaturverteilungen verwendet (z.B. [46] und [117]).

Tabelle 3: Korrelationsgleichungen für die effektive Ruhewärmeleitfähigkeit von SSiC-Schaumkeramik nach [80], Porosität 76 %

10 ppi SSiC	$\lambda_{\text{eff}} = -0,56 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,0 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
20 ppi SSiC	$\lambda_{\text{eff}} = -0,2 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T$
45 ppi SSiC	$\lambda_{\text{eff}} = 1,2 + 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$

Messungen bei höherer Porosität (81 %) zeigten jedoch eine erheblich höhere Wärmeleitfähigkeit, die so nicht zu erwarten war [80].

In der vorliegenden Arbeit wird sich auf beide Varianten der Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit gestützt. Experimentelle Daten wurden in begrenztem Umfang gewonnen und unter zu Hilfenahme von weiteren Daten aus der Literatur ausgewertet. Auf Grund von Messunsicherheiten, die nur durch eine aufwendige systematische Arbeit mit den verschiedenen Methoden behoben werden können, kann es sich nur um eine erste Annäherung handeln.

Ruhewärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur

Zur Ermittlung der Ruhewärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur wurden im Zuge dieser Arbeit Messungen mit der Hot-Disk Methode (Anhang III) durchgeführt. Es zeigte sich dabei eine extreme Abhängigkeit zum einem von der Bearbeitung der Messflächen und zum anderen von der Sensorgröße. Mit einer optimalen Konfiguration, Sensorradius von 14,61 mm und einer nachträglich angeschliffenen Probe (Kantenlänge des Würfels 120 mm), konnten folgende Werte gemessen werden [118]:

Tabelle 4: Messergebnisse Hot-Disk (Raumtemperatur); Sensor Nr. 4922; R=14,61 mm; angeschliffen

Porendichte	10 ppi	20 ppi	30 ppi
Porosität	90,75 %	90,65 %	90,85 %
$\lambda_{\text{eff},0}$ (liegende Zelle)	3,09 W/m/K	3,3 W/m/K	2,99 W/m/K
$\lambda_{\text{eff},0}$ (stehende Zelle)	2,49 W/m/K	2,88 W/m/K	2,99 W/m/K

Die Proben wurden vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) zur Verfügung gestellt.

Herstellungsbedingt besitzen die vermessenen SSiC Schaumkeramiken eine geringfügig anisotrope Struktur, bei der die einzelnen Zellen in eine Raumrichtung leicht gestreckt sind. In Richtung der betrachteten Wärmeleitung kann daher zwischen stehender Zelle (parallel zur Streckungsrichtung) und liegender Zelle (orthogonal zur Streckungsrichtung) unterschieden werden. Für die höchste vermessene Porendichte (30 ppi) war dies jedoch in den Messwerten nicht sichtbar. Bei geringeren Porendichten lag die Wärmeleitfähigkeit für die stehenden Zellen immer unterhalb der liegenden Zellen. Eine Erklärung dafür kann eine möglicherweise geringere mittlere Stegdicke in Richtung der Streckung sein. Die Vermessung der Kontaktflächen mit Hilfe der Software PoreScan am IKTS für eine Probe

10 ppi) zeigt die Anisotropie der verwendeten Keramiksäume. Es konnte eine relative Kontaktfläche von 7,6 % in Richtung stehender Zelle und 15,1 % in Richtung liegender Zelle ermittelt werden. Damit steht für die Wärmeleitung in Richtung liegender Zelle ein größerer Querschnitt an Feststoff zur Verfügung was dementsprechend zu höheren effektiven Wärmeleitfähigkeiten führt.

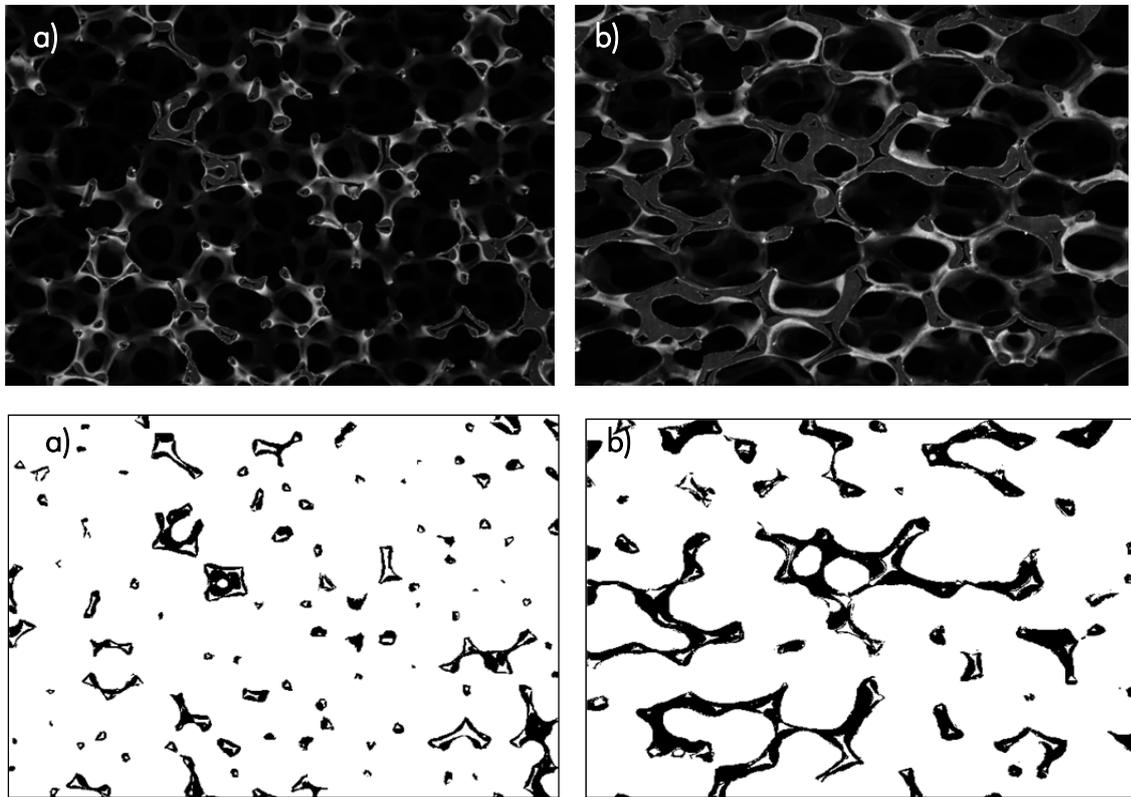


Abbildung 24: Aufnahme der angeschliffenen Schnittflächen (oben) und durch Bildbearbeitung extrahierte Kontaktflächen (unten) in Richtung stehender (a) und liegender Zelle (b)

Die effektive Ruhewärmeleitfähigkeit ist u. a. von der Wärmeleitfähigkeit des reinen Feststoffes abhängig. Deren Temperaturabhängigkeit findet so Eingang in die entsprechenden Modelle für die Wärmeübertragung in porösen Medien. In der Literatur sind Messungen an anderen Siliciumcarbiden (OB-SiC [119]) bzw. anderen Keramiksäumen zu finden, die für die Anpassung der Krischer-Gleichung [90] verwendet wurden. Dieses Modell basiert auf eine Aufteilung zwischen seriell und parallel verschalteten Wärmeleitfähigkeits-Widerständen von Fluid und Feststoff:

$$\lambda_{eff,S} = b \cdot \lambda_{seriell} + (1-b) \cdot \lambda_{parallel} \quad , \quad (59)$$

$$\lambda_{\text{seriell}} = \frac{1}{\varepsilon / \lambda_f + (1 - \varepsilon) / \lambda_s} \quad , \quad (60) \quad \lambda_{\text{parallel}} = \varepsilon \cdot \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad . \quad (61)$$

Von DIETRICH wurde der Parameter b , der Anteil des entsprechenden seriellen Widerstands, für Keramikschaume auf 0,51 bestimmt.

Mit Hilfe einer empirischen Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit [120] des reinen SSiC:

$$\lambda_s = \left[24,84917 + A \cdot e^{\left(\frac{-T-22,69}{363,587} \right)} \right] \frac{W}{m \cdot K} \quad , \quad \text{mit } A=180 \quad , \quad (62)$$

konnte mit oben beschriebenem Modell die effektive Wärmeleitfähigkeit nachgerechnet werden. Dabei zeigte sich, dass diese berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit höher als der Messwert liegt. Da jedoch die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes SSiC in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen stark variieren kann ($\lambda_{s,SSiC}=60-120$ W/m/K [78]), ist die Abweichung hauptsächlich in der Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes zu suchen. Daraufhin erfolgte eine Anpassung des Parameters A in Gleichung 62 für die Messdaten des 30 ppi Schaums.

Tabelle 5: Anpassung des Parameter A an Messdaten der Hot-Disc-Messung für 30 ppi

Parameter A	Wärmeleitfähigkeit
Parameter A = 180	$\lambda_{\text{eff},s} = 4,54$ W/m/K
	$\lambda_s = 100,6$ W/m/K
Messdaten	$\lambda_{\text{eff},s} = 2,99$ W/m/K
Anpassung von A an Messdaten: A=98,5	$\lambda_s = 66,2$ W/m/K

Eine ähnliche Vorgehensweise ist in [119] für OBSiC Keramikschaume zu finden. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit des SSiC befindet sich noch im realistischen Rahmen. Für die geringeren Porendichten mit anisotropischen Strukturen wurde die Wichtung von parallel und seriell angeordneten Widerstände angepasst (Parameter b), wobei b den Anteil der seriellen Widerstände angibt. Für die Modellierung ergeben sich demnach folgende Parameter für Gleichung 59:

Tabelle 6: Angepasste Parameter b (Gleichung 59) für vermessene Proben

30 ppi	20 ppi		10 ppi	
Isotrop	liegende Z.	stehende Z.	liegende Z.	stehende Z.
b = 0,51	b = 0,48	B = 0,54	b = 0,51	b = 0,6

Strahlungswärmeleitfähigkeit

Die Strahlungseigenschaften der offenzelligen Schaumkeramiken hängen sowohl vom Material bzw. dessen optischer Eigenschaften (Emmisivität, Absorptionsvermögen, Reflexionsvermögen, Streuung etc.) als auch von strukturellen Eigenschaften ab. Da keine Möglichkeit, besteht den Materialeinfluss analog zur Ruhewärmeleitfähigkeit zu eliminieren, ist eine Vermessung des zu charakterisierenden Schaummaterials meist unumgänglich. Im Allgemeinen werden der Extinktionskoeffizient und die Albedo als Messergebnisse angegeben. Für verschiedene Siliciumcarbide existieren in der Literatur folgende Ergebnisse (Tabelle 7). Weiterhin konnten HSU UND HOWELL [121] eine Korrelationsgleichung erstellen:

$$\beta = \frac{\Psi}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon) \quad \text{mit } \Psi = 4,2 \text{ für OB SiC} \quad (63)$$

Für die vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologie und Systeme (IKTS) bereitgestellten Schaumkeramiken wurden Messungen der Strahlungseigenschaften in Auftrag gegeben [132]. Unter Annahme einer isotropen Streuung konnten experimentell (FTIR-Spektrometer mit externer Ulbrichtkugel) der spektrale Extinktionskoeffizient bestimmt werden, wobei jedoch der Fehler für, die über das Roseland-Modell errechenbare Strahlungswärmeleitfähigkeit mit 50-55 % angegeben wird.

Tabelle 7: Strahlungseigenschaften verschiedener offenzelliger Schaumkeramiken

Quelle	Material	Porendichte	Porosität	Spektraler Extinktionskoeffizient	Albedo
Howell [121]	OB SiC	10 ppi 20 ppi	80 %	835 1/m	
VISKANTA [122]	SSiC	10 ppi 20 ppi	81-88 %	100±7,7 1/m 175 1/m	0,69-0,7
Korrelation nach HSU UND HOWELL [121]	SSiC	10 ppi 20 ppi 30 ppi	89,6 %		-
ZAE [132]	SSiC	20 ppi	89,6 %	329 1/m ±40%	-

Die entsprechende Strahlungswärmeleitfähigkeit für das Roseland Modell kann aus der Extinktion nach Gleichung 58 berechnet werden. Für die Auswahl für Modellrechnungen sind in Abbildung 25 Strahlungswärmeleitfähigkeiten auf Basis unterschiedlicher Messdaten bzw. Modelle der Extinktion dargestellt.

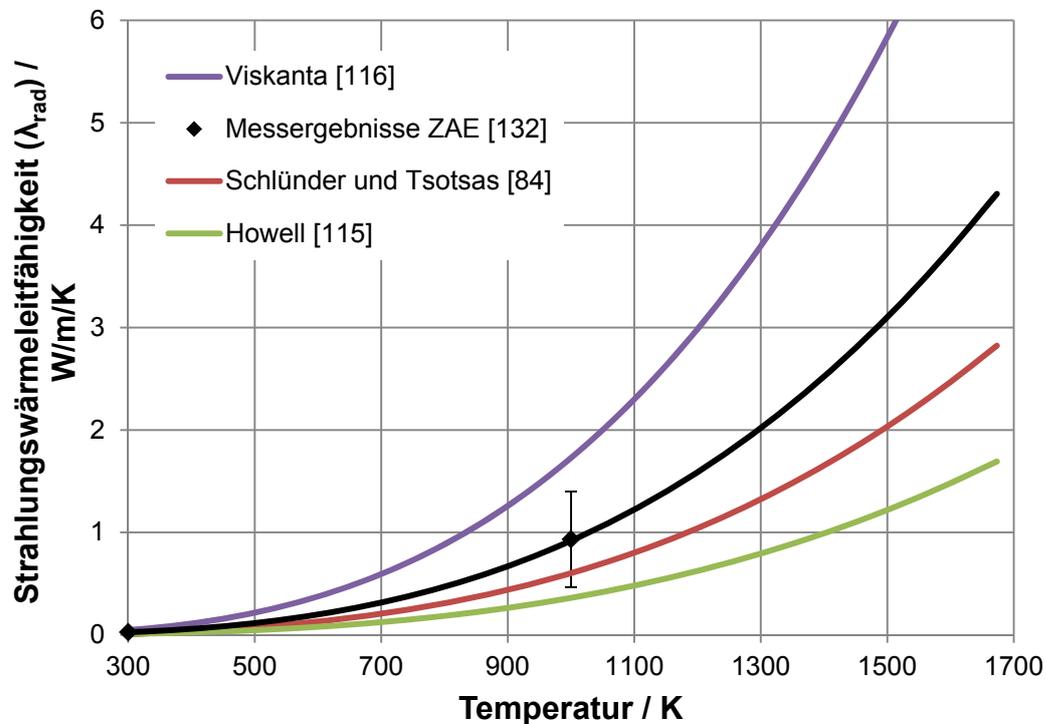


Abbildung 25: Vergleich Strahlungswärmeleitfähigkeit von Schaumkeramiken (20 ppi, SSiC)

Im weiter oben behandelten Modell für Schüttungen nach SCHLÜNDER und TSOTSAS [90] (Gleichung 52), wird der mittlere Porendurchmesser (hydraulischer Durchmesser nach Gleichung 17) als charakteristische Länge x_{rad} eingesetzt. Für die auf die gemessene Extinktion an SSiC-Schäumen basierende Kurve wird an einem Punkt die resultierende Unsicherheit der Messung der Extinktion als Fehlerbalken dargestellt.

Da nur für eine Zelldichte (20 ppi) die Extinktion vermessen werden konnte, bietet sich trotz großem Messfehler, als Modell für die weitere Arbeit die Berechnung der Strahlungswärmeleitfähigkeit nach SCHLÜNDER und TSOTSAS (Gleichung 52) an.

Resultierende temperaturabhängige Ruhewärmeleitfähigkeit

Die resultierende Ruhewärmeleitfähigkeit mit dem Roseland Modell errechnet sich durch Addition der Strahlungswärmeleitfähigkeit und der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes:

$$\lambda_{\text{eff},0} = \lambda_{\text{eff},S} + \lambda_{\text{rad}} \quad . \quad (64)$$

Zur Abschätzung der Genauigkeit des erstellten Modells für die Berechnung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten, dienten in Auftrag gegebene Messungen an SSiC-Schaumkeramiken in einer Plattenmessapparatur (PMA2) am Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik der TU Bergakademie Freiberg. Vermessen wurden, den Mustern für die Hot-Disc-Methode analoge Proben, mit 20 ppi und 30 ppi Porendichte, jeweils in Richtung stehende Zelle. Der Temperaturbereich betrug in etwa 300 – 1000 °C (Heiztemperatur). Eine nähere Beschreibung der Methode ist in Anhang IV zu finden.

Es zeigte sich der erwartete Verlauf mit einem Minimum, auf Grund der konträr verlaufenden Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des SiC und der durch Strahlung übertragenen Wärme. Die Messung verläuft in einer Aufheiz- und einer Abkühlphase in denen Idealerweise die gleiche effektive Wärmeleitfähigkeit erwartet wird. Für die SSiC Proben konnte jedoch ein erheblicher Unterschied festgestellt werden (Anhang IV), wobei die Wärmeleitfähigkeit in der Abkühlphase unter der Wärmeleitfähigkeit der Aufheizphase lag. Weiterhin konnte eine Veränderung in der Farbe und weise Ablagerungen in der Messapparatur beobachtet werden. Somit ist das Ablaufen einer teilweisen Oxidation des SiC zu SiO_2 mit wesentlich schlechterer Wärmeleitfähigkeit erklärbar. Für den technischen Einsatz der SSiC-Schaumkeramiken ist demnach eine zusätzliche Behandlung zur Stabilisierung notwendig [123]. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Modifizierung die Wärmeleitfähigkeit nicht substanziell verändern wird, da es sich nur um die Oberfläche handelt. Im Weiteren wird nur auf die Messwerte der Wärmeleitfähigkeit während des Aufheizens zurückgegriffen.

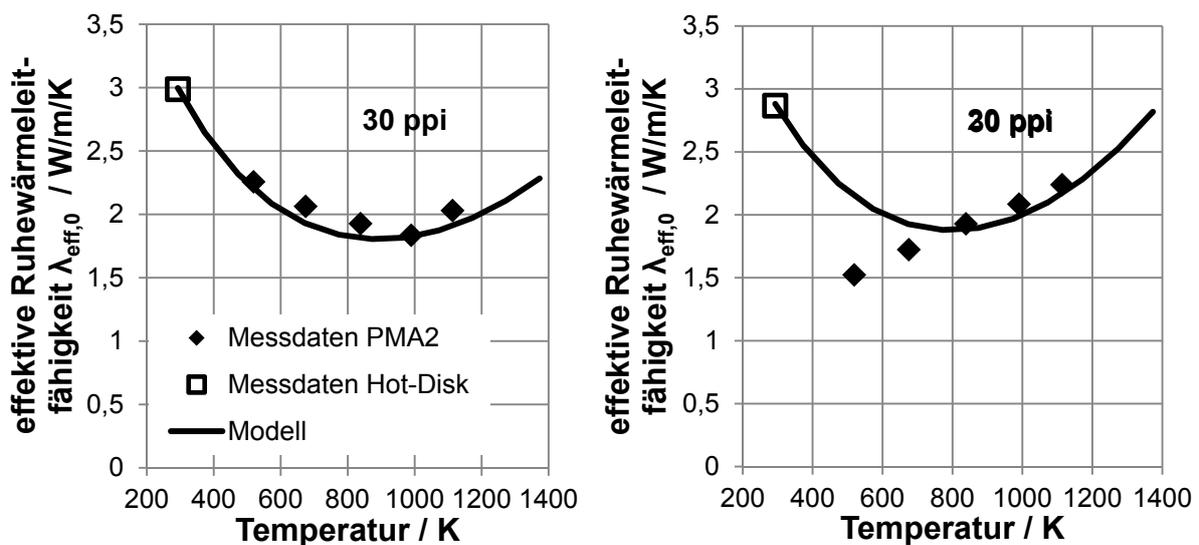


Abbildung 26: Vergleich der berechneten temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten und den mit Hilfe der Plattenmessapparatur PMA2 ermittelten Werte

Der Vergleich zwischen den berechneten Wärmeleitfähigkeiten und den Messdaten der PMA2 für die untersuchten Keramikschaume, zeigen eine gute Übereinstimmung. Einzig bei relativ geringen Temperaturen für 20 ppi kam es zu größeren Abweichungen. Diese sind höchstwahrscheinlich auf vermehrte Unsicherheiten der Messung in diesen niedrigen Temperaturbereich zurückzuführen. Weiterhin ist zu bedenken, dass die Plattenmessapparatur für maximal 2 W/m/K Wärmeleitfähigkeit ausgelegt wurde. Insgesamt bestätigen die Messungen jedoch das zuvor erstellte Modell deutlich, so dass dieses für Reaktormodellierungen verwendet werden kann.

Konvektion

Für homogene Kontinuumsmodelle wird der Wärmetransport auf Grund von axialer und radialer Dispersion in die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit integriert, in dem über Korrelationsgleichungen (ähnlich Gleichung 42) eine koordinatenabhängige Wärmeleitfähigkeit durch Konvektion ($\lambda_{ax,kon}$ bzw. $\lambda_{r,kon}$) ermittelt und zu der Ruwärmeleitfähigkeit addiert wird.

Für heterogene Modelle mit separater Wärmebilanz für fluide und feste Phase ist der disperse Wärmetransport an den Stofftransport durch Dispersion über die Enthalpie gekoppelt. Der spezifische Wärmestrom als Term der Energieerhaltungsgleichung für die Gasphase ergibt sich demnach wie folgt:

$$\dot{q}_{kon} = \nabla \left(D_{eff} \cdot \rho \cdot \sum_i (h_i \nabla Y_i) \right) \quad (65)$$

Wärmeübergang Fluid-Feststoff

Für die Modellierung im heterogenen Kontinuumsmodell erfolgt die Kopplung zwischen Energieerhaltungsgleichung der Gasphase und der festen Phase über einen Wärmeübergangsterm. Der volumenbezogene Wärmestrom in Richtung der festen Phase

$$\dot{q}_{wü} = -S_v \cdot \alpha \cdot (T_s - T_f) \quad (66)$$

hängt, neben der spezifischen geometrischen Oberfläche der porösen Struktur und dem Temperaturgradienten, vor allem vom entsprechenden Wärmeübergangskoeffizienten ab. Dieser kann über die Nusselt-Zahl berechnet werden.

Schüttung

Die Berechnung nach [90] erfolgt aus der Nusselt-Zahl für die Umströmung eines Einzelkorns:

$$Nu = f_a \cdot Nu_{EK} \quad (\text{Raschig-Ringe } f_a = 2,1). \quad (67)$$

Nu_{EK} wird nach GNIELINSKI aus einem laminaren und turbulenten Anteil zusammengesetzt:

$$Nu_{EK} = Nu_{\min} + \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2} \quad (Nu_{\min} = 2) \quad (68)$$

mit

$$Nu_{\text{lam}} = 0,664 \cdot Re_0^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (69)$$

und

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (70)$$

Als charakteristische Länge l wird dabei der Sauter-Durchmesser $d_{s,A}$ verwendet.

Schaumkeramik

Für Schaumkeramiken existieren mehrere Korrelationen für die Nusseltzahl [89,124,125,126]. Diese basieren auf experimentellen Messungen unterschiedlicher transienter Verfahren und weisen teils erhebliche Unterschiede auf. Für die vorliegende Arbeit wurde im weiteren Verlauf ein Modell nach [80, Part 4.3] ausgewählt, welches für die zu erwartenden Reynoldszahlen Gültigkeit besitzt:

$$Nu = 4,8 \cdot n_{ppi}^{1,1} \cdot Re^{0,62} \quad (71)$$

5.8. Fazit

Für die Verbrennung bzw. Oxidation in porösen Medien sind die wesentlichen Effekte bekannt und wissenschaftlich gut durchdrungen. Auf dem Bereich der Modellierung kann als Standardfall die Verwendung eines detaillierten bzw. reduzierten Reaktionsmechanismus auf ein pseudohomogenes Kontinuum mit temperaturheterogener Betrachtungsweise angesehen werden.

Für Schüttungen existieren sehr gut validierte Korrelationsgleichungen für die relevanten Transportparameter. Die vorhandenen Gesetzmäßigkeiten zur Berücksichtigung der Randgängigkeit konnten auf Raschig-Ringe übertragen werden. Die Beschreibung der Strahlungswärme nach dem Roseland-Modell wird als hinreichend genau erachtet.

Auf dem Gebiet der effektiven Wärmeleitfähigkeit von offenzelligen Keramiksäumen besteht auf Grund der wenigen verfügbaren Publikationen nach wie vor Forschungsbedarf. Mit der Vermessung von drei SSiC Säumen mittels Hot-Disk-Methode und Plattenmessverfahren konnte ein Beitrag hierfür geleistet werden. Ferner kann diese Größe in später verwendete CFD-Modelle implementiert werden.

6. Thermisch-katalytische Oxidation in funktionalisierten Schaumkeramiken

Die Oxidation in porösen Strukturen ist für eine stabilere Verbrennung ein geeignetes Mittel. Es besteht weiterhin die Möglichkeit durch eine katalytische Beschichtung einen zusätzlich stabilisierenden Effekt zu erreichen. Einer Realisierung muss die Entwicklung eines bestmöglichen hochtemperaturstabilen Katalysatorbausteins vorausgehen, da je nach Gaszusammensetzung und Luftüberschuss mit adiabatischen Temperaturerhöhungen von 800 -1300 K gerechnet wird. Eine geeignete Matrix, sowohl als poröses Medium als auch als Katalysatorträger, sind auf Grund ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften offenzellige SSiC-Schaumkeramiken. Versuche im Labormaßstab, sowie mit entsprechenden kinetischen Parametern des Katalysators durchgeführte Modellberechnungen eines rohrförmigen Brenners, sollen zur Abschätzung der Potentiale dieses Ansatzes dienen.

6.1. Entwicklung und Testung eines hochtemperaturfesten Katalysators

Da SSiC selbst nicht katalytisch aktiv ist und eine sehr geringe innere Oberfläche besitzt, muss dieser thermisch-mechanisch geeignete Träger über eine Beschichtung mit einem poröseren Material funktionalisiert werden.

Das verwendete Katalysatorsystem besteht aus den Komponenten

- Träger (Offenzellige Schaumkeramik),
- Beschichtung (Calciumaluminat)
- und Dotierung (Metalloxid).

Die Calciumaluminatschicht ist durch eine Mullit-Zwischenschicht vom Träger getrennt um unerwünschte Feststoffreaktionen zu vermeiden. Durch Variation dieser drei Materialien, bzw. deren Modifikation durch Temperaturbehandlung, ergibt sich unter den vorgegebenen Randbedingungen ein Parameterfeld, aus dem das für die Anwendung optimale Katalysatorsystem (Träger-Beschichtung-Dotierung) gefunden werden sollte.

Die Katalysatormuster wurden am Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) hergestellt. Es erfolgten katalytische Aktivitätsmessungen und damit eine Untersuchung des Einflusses der Herstellungsbedingungen. Die Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) ist dafür eine geeignet effektive Methode um mit vergleichsweise geringem Aufwand eine hohe Ergebnisdichte zu erzielen. Für die Untersuchungen wurde ein entsprechender Teststand im Labormaßstab errichtet (Anhang V).

Die Bedingungen für die Aktivitätsmessungen wurden wie folgt ausgewählt:

- Raumgeschwindigkeit (Space Velocity) 400 h^{-1} ; Verweilzeit 10,2 s (bezogen auf Normzustand der Gase),
- Aufheizgeschwindigkeit 1 K/min,
- 2,5 Vol.-% Methan (4 % im Deponiegas); $\lambda = 1,5$,
- Reaktionszone: 3 Katalysatorbausteine (ca. 25 ml) und
- Strömungsgeschwindigkeit 0,01 m/s i.N..

Voruntersuchungen zeigten, dass unter diesen Bedingungen die Unterschiede in der Aktivität maximal sichtbar werden.

Katalysatormuster

Durch Variation der Rezeptur und der Herstellungsbedingungen konnten verschiedene Katalysatormuster erzeugt werden. Neben der Findung des optimalen Katalysators diente das Screening weiterhin der Untersuchung des Einflusses einzelner Katalysatorparameter auf die primären Eigenschaften (z.B. spezifische Oberfläche) und deren Auswirkung auf die Aktivität. Unter den untersuchten Calciumaluminaten stellte sich Calciumhexaaluminat nach Rezeptur des Fraunhofer IKTS (CA6-IKTS) als günstigste Beschichtung heraus. Die Dotierung wurde nach dem Tränkverfahren mit Mangannitrat vorgenommen. Durch Calcination wandelt sich dieses in entsprechendes Manganoxid um.

Darüber hinaus wurden mit der Beschichtung CA6

- die Sintertemperatur der Beschichtung und
- die Calzinierungstemperatur der mit Dotierlösung getränkten Katalysatoren

jeweils im Bereich von 900 bis 1300 °C untersucht.

Reaktionen

Für die Beurteilung der Katalysatoraktivität wurde ein baugleiches inertes SSiC-Muster ohne katalytische Aktivität als Referenzprobe herangezogen. Dabei konnte eine rein thermische Methanoxidation in der Gasphase festgestellt werden, die sich nicht nur auf den Katalysatorbaustein beschränkt und bei Temperaturen ab 750-800 °C im gesamten beheizten Reaktorrohr abläuft. Bei höheren Temperaturen bestimmt diese auf Grund der größeren Temperaturabhängigkeit die Reaktion, und damit den Umsatz.

Ergebnisse

Die durch die Versuche mit Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) erhaltenen Temperatur-Umsatz-Kurven sind immer im Vergleich zur entsprechenden Kurve der rein thermischen Reaktion zu betrachten. Je weiter die entsprechenden Messwerte für die Katalysatoren davon abweichen, desto höher ist die katalytische Aktivität einzuordnen. Ergänzend dazu, wurde die benötigte Reaktionstemperatur für einen Umsatz von 10 % (T_{10}) als Maß für die Starttemperatur der Reaktion bestimmt. Der Umsatz von 10 % ist insofern charakteristisch, da bei einigen weniger aktiven Katalysatoren bei höheren Umsätzen (z.B. 50 % $\rightarrow T_{50}$ -Wert) die Überlagerung mit der thermischen Reaktion zu starken Verfälschungen der Aussagen bezüglich der Aktivität führen würde.

Die spezifische Oberfläche der Beschichtung wird bei CA6 (IKTS) maßgeblich von der Sintertemperatur beeinflusst. In Abbildung 28 ist erkennbar, dass dies sich auch auf die Aktivität der dotierten Muster auswirkt. Die Variation der Calciniertemperatur brachte vergleichbare Zusammenhänge. Alle getesteten Muster sind anhand der T_{10} -Temperatur in Tabelle 8 und Abbildung 27 charakterisiert.

Tabelle 8: Verbesserte Katalysatoren (Calciumaluminatschicht CA6 (IKTS))

Katalysator	A	B	C	D	E	F	G	H	J
Dotierung	-	Mn	Mn	-	Mn	Mn	-	Mn	Mn
Sintertemperatur in °C	900	900	900	1200	1200	1200	1300	1300	1300
Calciniertem- peratur in °C	-	900	1200	-	900	1200	-	900	1200
T_{10} in °C	580	434	482	639	437	491	716	504	551

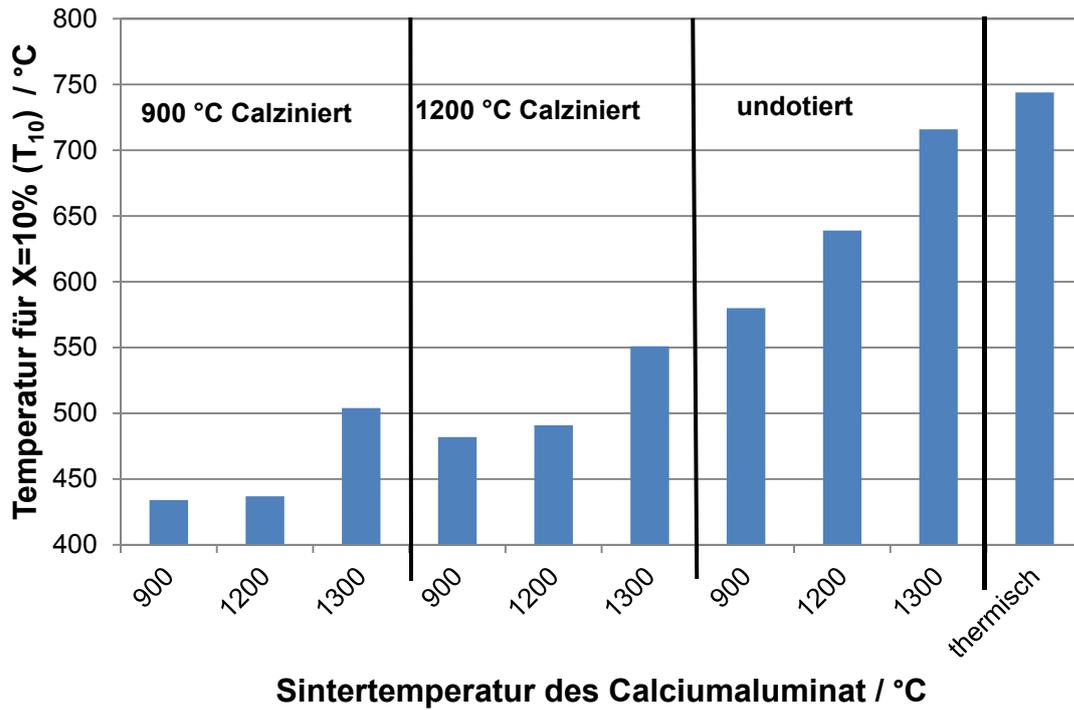


Abbildung 27: T_{10} -Temperaturen verbesserter Katalysatoren (Calciumaluminat CA6 (IKTS))

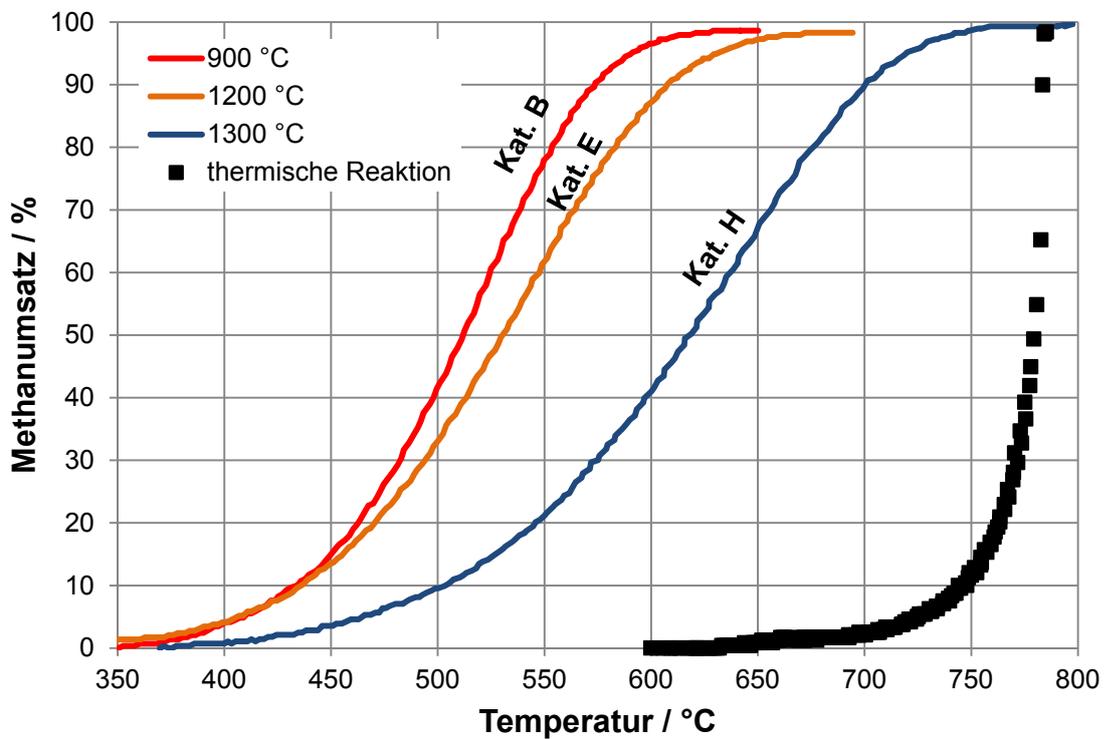


Abbildung 28: Einfluss der Sintertemperatur auf den Methanumsatz (Mn-Dotierung, 900 °C Calcinierungstemperatur)

Anhand der vorliegenden Ergebnisse der Aktivitäts- und Stabilitätsmessungen kann ein Katalysatorsystem für den weiteren Einsatz ausgewählt werden. Dabei muss nicht nur die Aktivität der Katalysatoren, sondern auch die Bedingungen in der Anlage berücksichtigt werden. Niedrige Sinter- und Calcinierungstemperaturen erweisen sich als günstig für die Aktivität. Da jedoch die zu erwartende Anlagentemperatur höher als 900 °C ist, erfolgt so eine Nachsinterung in der Anlage zu Lasten der Aktivität. Der Kompromiss besteht in vergleichsweise moderaten Herstellungstemperaturen (Sinterung und Calcinierung) von 1200 °C, die noch eine relativ hohe Aktivität gewährleisten.

Die optimale Katalysatorkonfiguration ist demnach folgende:

- Träger: SSiC, Porengröße 20 ppi mit Mullit-Zwischenschicht
- Beschichtung: CA6 (IKTS), Sintertemperatur 1200 °C
- Dotierung: Manganoxid, Calcinierungstemperatur 1200 °C

Weitergehende Charakterisierung:

Um die beobachteten Effekte aufzuklären, werden einzelne Muster weitergehend charakterisiert. Dabei steht im Fokus, dass sowohl die Sintertemperatur (Vergleich Katalysator B und E, Abbildung 28, Tabelle 8) als auch die Calcinierungstemperatur (Vergleich Katalysator E und F) die Aktivität beeinflussen, wobei der Einfluss der Calcinierungstemperatur im untersuchten Bereich 900 – 1200 °C wesentlich größer ist.

Bezüglich der Sintertemperatur ist im Allgemeinen davon auszugehen, dass sich höhere Temperaturen negativ auf die Oberfläche eines Katalysators auswirken. Eine gängige Untersuchungsmethodik ist dabei die Messung der Stickstoff-Physisorption zur Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche. Für die reinen Calciumaluminat in Pulverform können folgende Werte gemessen werden.

Tabelle 9: BET-Oberfläche der reinen Calciumaluminat in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur	900 °C	1200 °C	1300 °C
BET-Oberfläche	105 m ² /g	42 m ² /g	14 m ² /g

Entsprechend gestalten sich auch die BET-Messungen für die kompletten Katalysatoren.

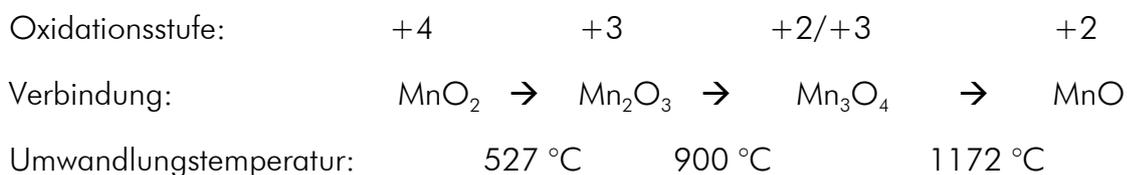
Tabelle 10: BET-Oberflächen der Katalysatoren B und F

Katalysator	B	F
Sinter- und Calciniertemperatur	900 °C	1200 °C
BET-Oberfläche	9 m ² /g	3 m ² /g

Die Oberflächen liegen um etwa eine Größenordnung unter denen des reinen Calciumaluminates, da diese hier auf die Gesamtmasse (Beschichtung und Träger) bezogen werden. Der Temperatureinfluss und das Verhältnis der Oberflächen der unterschiedlichen Proben zueinander sind jedoch sichtbar. Die Auswirkung auf die Aktivität (bei gleicher Calciniertemperatur) ist, wie in Abbildung 28 dargestellt, im Temperaturbereich von 900 °C – 1200 °C relativ gering.

Bezüglich der Calciniertemperatur ist, unter Umständen, eine Überlagerung des Einflusses der Sintertemperatur unvermeidbar. Es ist davon auszugehen, dass sich bei höheren Temperaturen bei der Calciniertemperatur, verglichen mit der vorangegangenen Sinterung, die Eigenschaften des Materials Richtung höherer Sintertemperatur verändern. Aus diesem Grund ist bei den untersuchten Mustern nur ein direkter Vergleich ab Sintertemperaturen von 1200 °C möglich. Es zeigt sich hier bzgl. der T_{10} – Temperatur, wie schon erwähnt, ein höherer Einfluss als bei der Variation der Sintertemperatur.

Zur Erklärung werden im Folgenden die Oxidationsstufen des Mangans betrachtet. Mögliche Oxidationsstufen in oxidisch gebundener Form sind +2, +3, +4, und +7. Das Vorliegen ist von der Temperatur abhängig. Ausgehend von Braunstein (MnO_2) lässt sich folgende Reihe jeweils unter Abspaltung von Sauerstoff aufstellen [54]:



Es kann also vermutet werden, dass sich die Oxidationsstufe des Mangans bei 900 °C Calciniertemperatur von der bei 1200 °C Calciniertemperatur unterscheidet.

Von CRACIUN [127] und RAMESH [128] wurden die verschiedenen Oxidationsstufen des Mangans auf ihre katalytische Aktivität an Hand der CO-Oxidation untersucht. Dabei stellte ersterer folgende Reihe der Aktivität auf:



Die Ergebnisse von RAMESH sind leicht abweichend, die Stellung von Mn_2O_3 und MnO_2 ist jeweils vertauscht. Im Hinblick auf die im Zuge dieser Arbeit untersuchte Methanoxidation bedeutet dies, dass die Oxidationsstufen des Mangans einen wesentlichen Einfluss auf die Aktivität besitzen.

Unklar ist jedoch, ob nach Erreichen der Calciniertemperatur auch unter langsamer Abkühlung (Analog der Herstellungsprozedur des Katalysators) die Oxidationsstufe der Maximaltemperatur beibehalten wird oder ob das Mangan bei niedrigeren Temperaturen wieder aufoxidiert. Aus diesem Grund wurde Mangannitrat (Precursor) ohne Trägermaterial bei verschiedenen Temperaturen calciniert und anschließend per Röntgendiffraktometrie (XRD) die Phasen des Mangans und damit die Oxidationsstufen bestimmt. Leider war mit dem vorhandenen XRD-Gerät eine quantitative Bestimmung nicht möglich, da die eingesetzte Cobalt-Röntgenröhre Fluoreszenz des Mangans verursacht, was in ein stark erhöhtes Hintergrundrauschen des Messsignals resultiert.

Tabelle 11: XRD-Analyse der calcinierten Mangannitrate (qualitativ)

Calciniertemperatur	400 °C	600 °C	900 °C	1000 °C
Vorherrschende Manganphase	MnO_2 Pyrolusit	Mn_2O_3 Bixbit	Mn_2O_3 Bixbit	Mn_2O Bixbit (≈ 32 Ma.-%) Mn_3O_4 Hausmanit (≈ 68 Ma.-%)

Aus oben genannten Grund können die Manganphasen am Katalysator nicht bestimmt werden, so dass der direkte Nachweis für die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Mangans bei den zwei für den Katalysator untersuchten Calciniertemperaturen nicht erbracht werden konnte. Indirekt jedoch kann gezeigt werden, dass die Manganspezies den wesentlichen Einfluss auf die Aktivität ausüben und der Einfluss der Herstellungstemperatur hauptsächlich darauf zurückzuführen ist und weniger auf die abnehmende Oberfläche mit steigender Temperatur.

6.2. Simulationsrechnung zur Erstellung von Kennlinien zum stabilen Betrieb

Für den technischen Betrieb des Oxidationsreaktors ist anzustreben, das Deponiegas ohne oder mit nur geringer Vorwärmung, die durch einen Abgas-Verbrennungsluft Wärmetauscher realisiert wird, auf den aufgeheizten Katalysatorbaustein zu geben. Die Temperatur des Brenngases ist dementsprechend weit unter der Anspringttemperatur, sowohl der thermischen als auch der katalytischen Reaktion. Durch den Kontakt mit dem

heißen keramischen Material sowie durch axialen Wärmetransport entgegen der Strömungsrichtung (Wärmeleitung im Keramikschaum, Wärmestrahlung) heizt sich das Gas im vorgewärmten Reaktor auf Anspringtemperatur auf. Durch die einsetzende Reaktion wird Wärme freigesetzt, die den Wärmebedarf deckt und zu einer weiteren Aufheizung der Katalysatorbausteine führt. Voraussetzung für einen stabilen, d.h. stationären Zustand ist, dass Gleichgewicht in einem Bilanzraum zwischen der pro Zeiteinheit freigesetzten Reaktionswärme und der Summe der ein- und austretende Wärmeströme besteht. Das Gleichgewicht wird gestört, wenn der axiale Wärmerücktransport nicht mehr für die nötige Erwärmung des kalten Reaktionsgases ausreicht. Dies ist bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten und zu niedrigen Methangehalten der Fall und zeigt sich im „Wandern“ der Reaktionszone in Strömungsrichtung und letztendlich im Erkalten des Reaktors, was mit dem „Einfrieren“ der Reaktion einhergeht.

Die Wärmebilanz wird hier für einen pseudohomogenen zylindrischen Reaktionsraum betrachtet. Demzufolge dient ein Kreisring mit differenziell kleiner Länge und differenziell kleiner radialer Ausdehnung als Bilanzelement. Folgende Wärmeströme besitzen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität:

- Wärmeleitung in Strömungsrichtung,
- Wärmeleitung und Strahlung entgegen der Strömungsrichtung (axial) auf Grund des Temperaturgradienten,
- Wärmeleitung und Strahlung in radialer Richtung durch Wärmeverluste über die Reaktorwand (nur bei nicht adiabatisch) und
- Reaktion innerhalb des Volumenelementes als Wärmequelle.

Die Wärmeströme sind schematisch in nachfolgender Abbildung dargestellt.

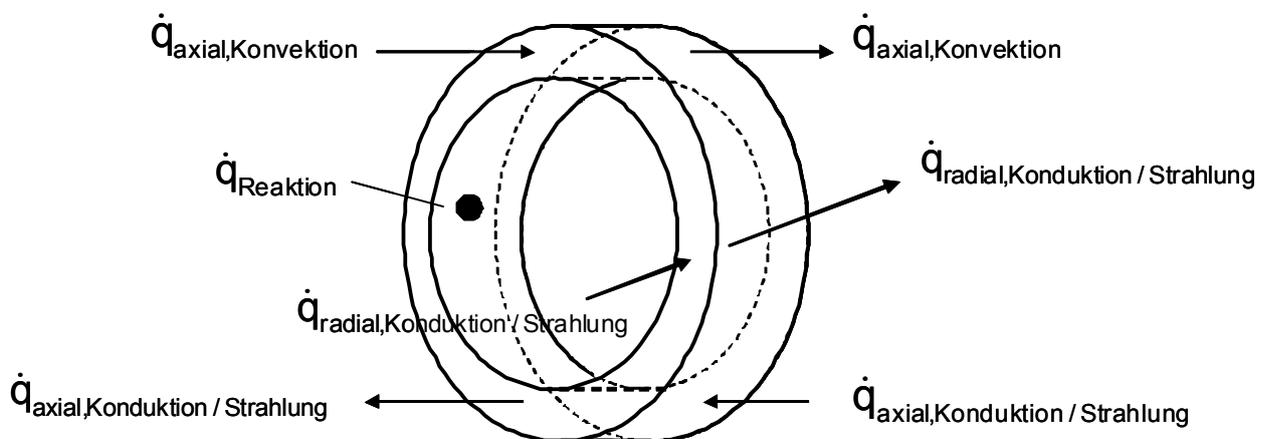


Abbildung 29: Schema der Wärmeströme am differenziellen Volumenelement (Kreisring)

Unter Betrachtung der Bilanzelemente der Vorwärmzone und der Reaktionszone, in denen alle relevanten Prozesse ablaufen, lassen sich drei Fälle bezüglich der Stabilität benennen.

- 1) Stabiler Zustand: Die Wärmeströme im Bilanzelement befinden sich im Gleichgewicht so dass keine zeitliche Änderung der Temperatur auftritt. Die Position der Reaktionszone unterliegt somit ebenfalls keiner zeitlichen Änderung.
- 2) Instabiler Zustand: Die Temperatur des Bilanzelements sinkt. Die Reaktionszone verschiebt sich kontinuierlich in Richtung Reaktoraustritt.
- 3) Instabiler Zustand: Die Temperatur des Bilanzelements steigt. Die Reaktionszone verschiebt sich entgegen der Konvektionsströmung in Richtung Reaktoreingang.

Das Ziel der Modellierung der thermisch-katalytischen Oxidation von schwachmethanhaltigen Gasen war es, Kennlinien bzw. Grenzwerte für einen stabilen Betrieb eines Reaktors zu berechnen. Dabei wurden speziell für Deponiegase auftretende Anforderungen bzw. Randbedingungen berücksichtigt.

6.2.1. Einflussgrößen auf die Stabilität

Anhand des Schemas der wesentlichen Wärmeströme (Abbildung 29) können folgende Einflussgrößen, durch welche die Stabilität begünstigt wird, hervorgehoben werden.

- *Strömungsgeschwindigkeit w* : kleine Strömungsgeschwindigkeiten vermindern den konvektiven Wärmetransport Richtung Reaktoraustritt.
- *Effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{eff}(T)$* : begünstigt den axialen Wärmetransport entgegen der Strömungsrichtung.
- *Effektive Reaktionsgeschwindigkeit*: beeinflusst die Wärmeentstehung im Volumenelement und damit den Temperaturgradienten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird ebenfalls durch eine katalytische Funktionalisierung der Keramik erhöht.
- *Temperatur*: beeinflusst sowohl die Wärmeleitfähigkeit (Strahlung) als auch die Reaktionsgeschwindigkeit positiv.
- *Methankonzentration*: besitzt Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die erreichbare Temperatur.
- *Radiale Temperaturgradienten (Wandverluste)*: führen zu einer Verringerung der Temperatur im Bilanzelement und begünstigen damit den Austrag der Reaktionszone.

Bei der Anwendung eines einzelnen Reaktors reduzieren sich die Freiheitsgrade für die Steuerung der Stabilität erheblich. Der Deponiegasvolumenstrom kann wie der

Methangehalt nur bedingt beeinflusst werden. Damit ergeben sich für den Betrieb und die Auslegung der Anlage folgende beeinflussbare Größen:

Geometrische und stoffliche Einflussgrößen

- *Keramischer Monolith*: Durch geeignetes Material und Struktur (Porengröße) können eine hohe Wärmeleitfähigkeit bzw. gute Strahlungseigenschaften erzielt werden. Dabei ist der Druckverlust, der durch zu geringe Porendurchmesser stark erhöht wird, mit zu berücksichtigen. Eine geeignete katalytische Beschichtung erhöht die effektive Reaktionsgeschwindigkeit.
- *Dämmung*: Es ist adiabatischer Betrieb anzustreben, um die Reaktortemperatur im stationären Betrieb nahe der adiabatischen Verbrennungstemperatur und damit am Maximum zu halten.
- *Reaktorgeometrie*: Durch die Querschnittsfläche des Reaktors ist ,bei festgelegtem Volumenstrom, die Strömungsgeschwindigkeit (Leerrohrgeschwindigkeit) einstellbar.

Prozessgrößen

- *Vorwärmtemperatur*: Die maximale Temperatur im Reaktor, die einen positiven Einfluss auf die Stabilität der Reaktionszone besitzt ergibt sich durch die eingebrachte chemische Energie, d.h. den Methangehalt im Deponiegas, und die thermische Energie des Brenngasgemisches, welche durch Vorwärmung der Verbrennungsluft gesteuert werden kann.
- *Luftzahl λ* : Prinzipiell wird immer mit $\lambda > 1$ gearbeitet, um eine vollständige Umsetzung zu garantieren. Die Menge an Verbrennungsluft beeinflusst den Gesamtvolumenstrom und damit die Strömungsgeschwindigkeit. Weiterhin resultiert aus einer möglichst geringen Luftmenge ($\lambda \approx 1$) eine hohe Methankonzentration im Brenngas und damit eine hohe Verbrennungstemperatur, die sich wiederum positiv auf die Stabilität auswirkt. Eine hohe Sauerstoffkonzentration durch einen überstöchiometrischen Luftvolumenstrom erhöht jedoch im Allgemeinen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, was ebenfalls die Stabilität verbessert. Somit existieren mehrere teilweise konträre Einflüsse der Verbrennungsluftmenge.

6.2.2. Modellbeschreibung

Für die Erstellung der Kennlinien, die u. a. auf Grund der Annahme adiabatischer Bedingungen nur orientierenden Charakter haben, wurde auf ein möglichst einfaches Modell zurückgegriffen:

- globale formalkinetische Beschreibung für katalytische und homogene Methanoxidation,
- pseudohomogen und temperaturhomogen,
- eindimensionale Modellierung,
- adiabatisch,
- globale effektive Wärmeleitfähigkeit und
- Vernachlässigung des Druckverlust.

Die Erhaltungsgleichungen ergaben sich wie in Abschnitt 5.5.2. beschrieben. Auf Grund der angenommenen Temperaturhomogenität wurde nur eine Wärmebilanz gelöst.

$$\nabla \cdot (\bar{w}(\rho E + p)) = \nabla (\lambda_{eff} \nabla T) - \sum \frac{h_j^0}{M_j} R_j \quad , \quad (72)$$

mit $E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{w^2}{2} \quad (73)$ und $h = \sum_i h_i \cdot Y_i \quad (74)$

Die effektive Diffusionskonstante wurde auf $5,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ festgesetzt. Dies entspricht der Diffusionskonstante von Methan in Stickstoff bei etwa 400 K (mittlere Vorwärmtemperatur). Die Stoffänderungsgeschwindigkeit R_i in $\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$ wird dabei folgendermaßen aus den Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet.

$$R_i = M_i \cdot \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (75)$$

Die Stoff-, und Energiebilanzen wurden für ein entsprechendes Gitter über numerische Solver gelöst. Hierfür wurde das CFD-Programm Fluent 6.3 verwendet.

Die Stoffdaten der Gase bei entsprechender Temperatur entstammen der Datenbank von Fluent. Für die effektive Wärmeleitfähigkeit wurde auf die entsprechende Korrelation in Tabelle 3 zurückgegriffen. Die Ruhewärmeleitfähigkeit ließ sich für eine Porengröße von 20 ppi nach folgendem Zusammenhang berechnen:

$$\lambda_0 = -0,2 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad . \quad (76)$$

Der Einfluss der Strömung auf den axialen Wärmetransport konnte auf Grund der geringen Gasgeschwindigkeiten vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 5.7.4.).

Für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen und katalytischen Methanoxidation, lagen Arbeiten am Institut für Energieverfahrenstechnik und

Chemieingenieurwesen der TU Bergakademie Freiberg vor, aus denen folgende Ergebnisse entnommen wurden.

Beschreibung der Gasphasenoxidation [129]

Für die homogene Methanoxidation in keramischen Schäumen existiert für die Porendichte 20 ppi (SSiC-Schaum) folgender autokatalytischer formalkinetischer Ansatz.

$$r = k \cdot x_{CH_4,0}^n \cdot (1 - X)^{n-1} (\beta + X^m) \cdot \lambda^p \quad (77)$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{x_{O_2} - 2 \cdot x_{CH_4}}{x_{CH_4,0}} \text{ und } X = \frac{x_{CH_4,0} - x_{CH_4}}{x_{CH_4,0}}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k wird die Gültigkeit des

Arrhenius-Gesetzes $k = k_\infty \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ vorausgesetzt.

In Tabelle 12 sind die entsprechenden Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 12: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen (einfache homogene Oxidation)

Geschwindigkeitskonstanten		Reaktionsordnung	
K	$k_\infty = 6,42277 \cdot 10^{12} \text{ 1/s/mol} \cdot \%^{(n-1)}$	$n=2,1$	$\beta = 0,0063$
	$E_A = 246 \text{ kJ/mol}$	$m=2,3$ $p=0,5$	

Kinetik der katalytischen Oxidation [130]

Die katalytische Reaktion kann vereinfacht mit einem formalkinetischen Ansatz 1. Ordnung bezüglich Methan beschrieben werden [131]:

$$r = k_{eff} \cdot c_{CH_4} \quad \text{mit} \quad k_{eff} = k_\infty \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (78)$$

Eine einfache Kinetik wurde bei einem Luftüberschuss von $\lambda=1,5$ auf Grundlage einer entsprechenden TPO-Kurve des ausgewählten Katalysators erstellt. Für den Häufigkeitsfaktor k_∞ und die Aktivierungsenergie E_A im frischen Zustand ergeben sich demnach folgende Parameter:

$$E_A = 112 \text{ kJ/mol} \quad k_\infty = 1015610 \text{ 1/s}$$

Die Verwendung dieser Kinetik im Modell erfolgt streng genommen außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches. Die daraus resultierenden Ungenauigkeiten können jedoch, unter der

Maßgabe, vorerst den prinzipiellen Einfluss eines Katalysators auf den Prozess abzuschätzen, vernachlässigt werden.

6.2.3. Kennlinien

Die Kennlinien sind als Grenzwerte der Stabilität unter idealen Bedingungen (keine Wärmeverluste) zu betrachten und sollen als Auslegungs- und als Prozesssteuerungshilfsmittel dienen. Dabei entspricht die Kennlinie Bedingungen, bei denen weder eine Wanderung der Reaktionszone Richtung Reaktoreingang, noch in Richtung Reaktorausgang erfolgt. Der Reaktor befindet sich somit im stationären Zustand und ist keiner zeitlichen Änderung unterworfen. Die entsprechende Strömungsgeschwindigkeit ist gleich der effektiven laminaren Flammgeschwindigkeit.

Anhand der Kennlinien können die wichtigsten Steuergrößen auf den Prozess,

- katalytische Aktivität der Schaumkeramik,
- Vorwärmtemperatur und
- Luftzahl λ

in ihrem Einfluss untersucht werden. Die Anströmbelastung und damit die Strömungsgeschwindigkeit kann meist nur durch den Querschnitt bei der Auslegung der Anlage beeinflusst werden. Bedingung für die Gültigkeit des Modells ist jedoch eine ideale Verteilung des Gases über den Querschnitt (Kolbenströmung), was bei zunehmendem Durchmesser umso unsicherer ist. Deponiegasmenge und Methangehalt werden von den Gegebenheiten vor Ort aufgeprägt. Eine Beeinflussung durch die Besaugung der einzelnen Gasbrunnen ist eventuell möglich.

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei geringen Deponiegasbelastungen im technischen Prozess das Verhältnis von eher konstanten Wärmeverlusten zum Energieeintrag zunimmt. Somit ist die Annahme des adiabatischen Betriebs nicht immer gerechtfertigt. Die Maximaltemperatur läge signifikant unter der im Modell berechneten adiabatischen Verbrennungstemperatur, was zu einer Verringerung des stabilen Bereiches im Vergleich zu den Kennlinien führt. Ab einem bestimmten minimalen Energieeintrag ist somit in technischen Anlagen in keinem Fall ein stabiler Betrieb möglich, wobei vor allem das Verhältnis von Reaktorquerschnitt zu wärmeübertragender Mantelfläche entscheidend ist. In Anlagen größerer Abmessungen können diese Annahmen hinreichend erfüllt werden.

An dieser Stelle wird für eine querschnittsunabhängige Erstellung der Kennlinien der Begriff der Deponiegasbelastung eingeführt. Dieser bezieht den Volumenstrom des Deponiegases, ohne die Verbrennungsluft, auf die Anströmfläche und ist damit dessen partielle Strömungsgeschwindigkeit. Die wahre Strömungsgeschwindigkeit ist durch die Berücksichtigung der Luftmenge höher. Die Deponiegasbelastung kann für die Beurteilung

der Ergebnisse besser geeignet sein, da direkt die Entsorgungsleistung bei entsprechenden Prozessbedingungen dargestellt wird.

Es wurden Kennlinien für folgende Betriebsparameter erstellt:

- Luftzahl 1,1 und 1,5,
- Methangehalt im Deponiegas 3 bis 11 Vol.-% und
- Vorwärmtemperatur des Gemisches von 300 bis 500 K.

Die Erstellung der Kennlinien erfolgte in den Schritten:

- instationäre Simulation der Methanoxidation im eindimensionalen Modell bis zur konstanten Wanderungsgeschwindigkeit,
- Ausmessen der Wanderungsgeschwindigkeit,
- Variation der Anströmgeschwindigkeit bis sowohl positive (Richtung Rektorausgang) als auch negative (Richtung Rektoreingang) Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmt wurden,
- lineare Regression zur Bestimmung der Anströmgeschwindigkeit, bei der die Reaktionszone stabil ist (Wanderungsgeschwindigkeit = 0) und
- Änderung eines Betriebsparameters (Methangehalt, Vorwärmung oder Luftzahl) und Neustart der Simulation.

Einflussgrößen auf den stabilen Betrieb

Vorwärmung:

Der Einfluss der Vorwärmung ohne katalytische Aktivität auf die Leistung der Anlage in Form der maximalen Deponiegasbelastung, ist in Abbildung 30 dargestellt. So ermöglicht eine Vorwärmung einen stabilen Betrieb auch bei niedrigeren Methangehalten. Durch Erhöhung der Vorwärmtemperatur kann demnach bei gleich bleibendem Methangehalt auch die Deponiegasbelastung für stationären Betrieb vergrößert werden. Die Vorwärmung stellt insgesamt die wirksamste Einflussgröße auf den Prozess dar. Beispielsweise würde eine Vorwärmung des Reaktionsgases auf ca. 230 °C, den maximalen Durchsatz um das 11fache vergrößern (7 Vol.-% CH₄).

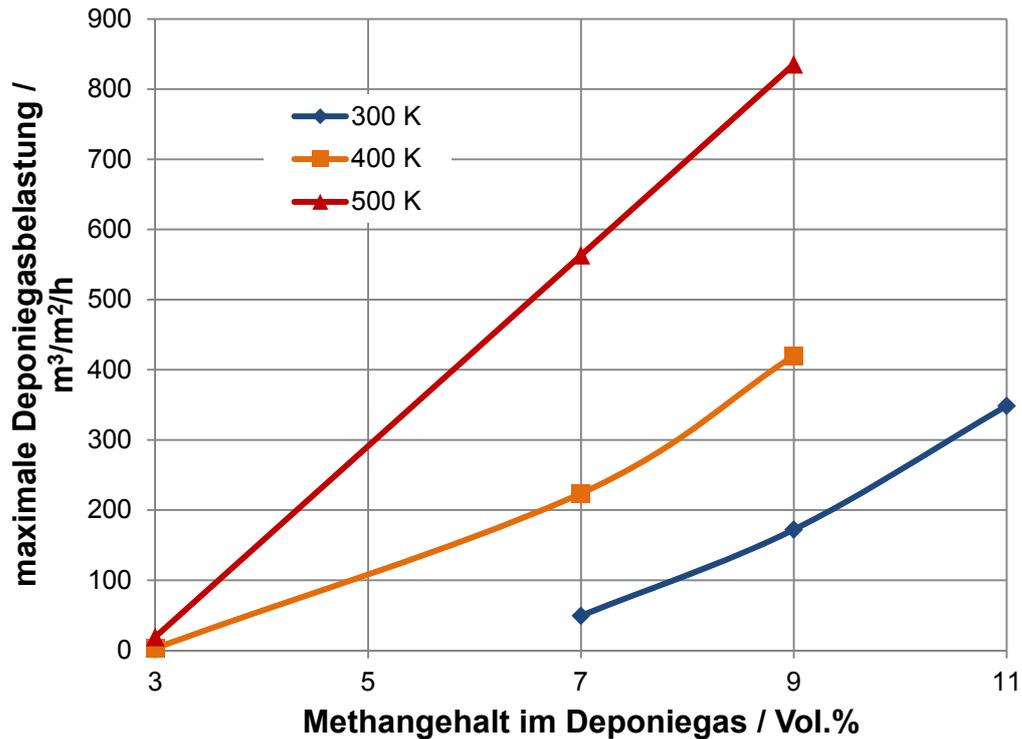


Abbildung 30: Kennlinien des stabilen Bereichs in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur

Katalysator:

Das Ziel des Katalysatoreinsatzes war es die Stabilität des Prozesses zu verbessern. Die katalytische Reaktion läuft im Gegensatz zur thermischen Oxidation schon bei relativ niedrigen Temperaturen ab. Somit wird es bei katalytischer Aktivität schon bei diesen Temperaturen zu Wärmefreisetzung kommen und die Reaktionen beschleunigen. Die Folge dessen ist ein erhöhter mittlerer Temperaturgradient in der Reaktionszone, der zum Anstieg des axialen Wärmeflusses entgegen der Strömungsrichtung führt und damit zur Stabilisierung beiträgt. Um den Einfluss dieses Effektes abzuschätzen, wurde die Kinetik des Katalysators im frischen Zustand in das Modell implementiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 im Vergleich zu der nichtkatalytischen Betriebsweise dargestellt.

Einzig für geringe Methangehalte (7 Vol.-%) und damit geringe maximale Reaktionstemperaturen (ca. 1200 K), kann die maximale Belastung fast verdoppelt werden. Bei größeren Methangehalten und damit gesteigerten Verbrennungstemperaturen) nimmt die prozentuale Erhöhung des maximalen Durchsatzes stark ab (ca. 15 % bei 9 Vol.-%; maximale Verbrennungstemperatur ca. 1350 K)

Dementsprechend besitzt der Katalysator nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Stabilität des Prozesses, da sich die maximale Deponiegasbelastung zwar erhöht, aber im Vergleich zum Einfluss einer Vorwärmung immer noch auf einem niedrigen Niveau bleibt. Dabei muss vor allem berücksichtigt werden, dass bei geringen Deponiegas-

belastungen in technischen Anlagen ein nahezu adiabatischer Betrieb nicht mehr gewährleistet werden kann. Das sich vergrößernden Verhältnis von Wärmeverlusten zu Energieeintrag führt zu signifikanten Abweichungen der Temperaturen in der Oxidationszone von der adiabatischen Verbrennungstemperatur und der Stabilitätsbereich verringert sich im Vergleich zur Kennlinie. Es ist daher auch möglich, dass unter Umständen in keinem Fall ein stabiler Betrieb realisierbar ist.

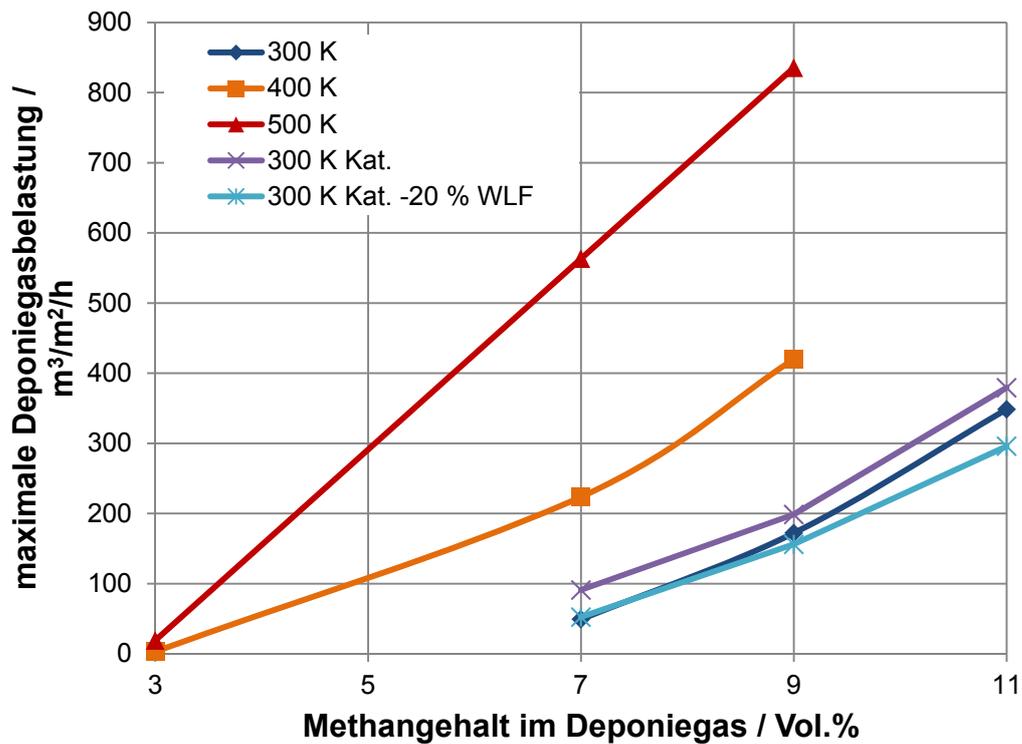


Abbildung 31: Einfluss des Katalysators und der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Vergleich mit dem Einfluss der Temperatur

Es ist zu vermuten, dass eine Beschichtung der SSiC-Schäume einen Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit über die Wärmestrahlung ausübt. Aus diesem Grund wurde eine Messung der Strahlungswärmeleitfähigkeit auch für mit Calciumaluminat beschichtete Muster beim ZAE Würzburg in Auftrag gegeben [132]. Die Messung war ähnlich fehlerbehaftet wie für die nicht beschichteten Muster (Abschnitt 5.7.4). Dennoch zeigte sich ein deutlich negativer Einfluss der Beschichtung. Dies wurde im Modell durch eine pauschale Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit um 20 % berücksichtigt. Die Ergebnisse sind vergleichend zu den Kennlinien bei Variation der Vorwärmtemperatur in Abbildung 31 dargestellt.

Nicht berücksichtigt ist dabei eine durch die Beschichtung bedingte Verminderung der Porosität und einer dadurch erhöhten Strömungsgeschwindigkeit. Dies steigert den Wärmekonvektionsstrom durch die Strömung der einer Stabilisierung entgegenwirkt.

Der Grund für den geringen Effekt des Katalysators, vor allem bei höheren Temperaturen, ist in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der katalytischen und der thermischen Oxidation zu suchen. Bei höheren Temperaturen nimmt die notwendige Reaktionszeit der thermischen Reaktion im Vergleich zur katalytischen exponentiell stärker ab. Die Reaktion wird entsprechend schneller. Eine hier noch nicht berücksichtigte, eventuelle Stoffübergangslimitierung für die katalytische Reaktion bei hohen Temperaturen verstärkt diesen Effekt noch.

Luftüberschuss:

Wie im Abschnitt 6.2.1. schon festgestellt wurde, besitzt die Höhe des Luftüberschusses positive wie auch negative Effekte auf die Stabilität. Zur Beurteilung des Einflusses des Luftüberschusses wurden die berechneten Stabilitätskennlinien für eine Anströmtemperatur von 300 K in Abbildung 32 dargestellt.

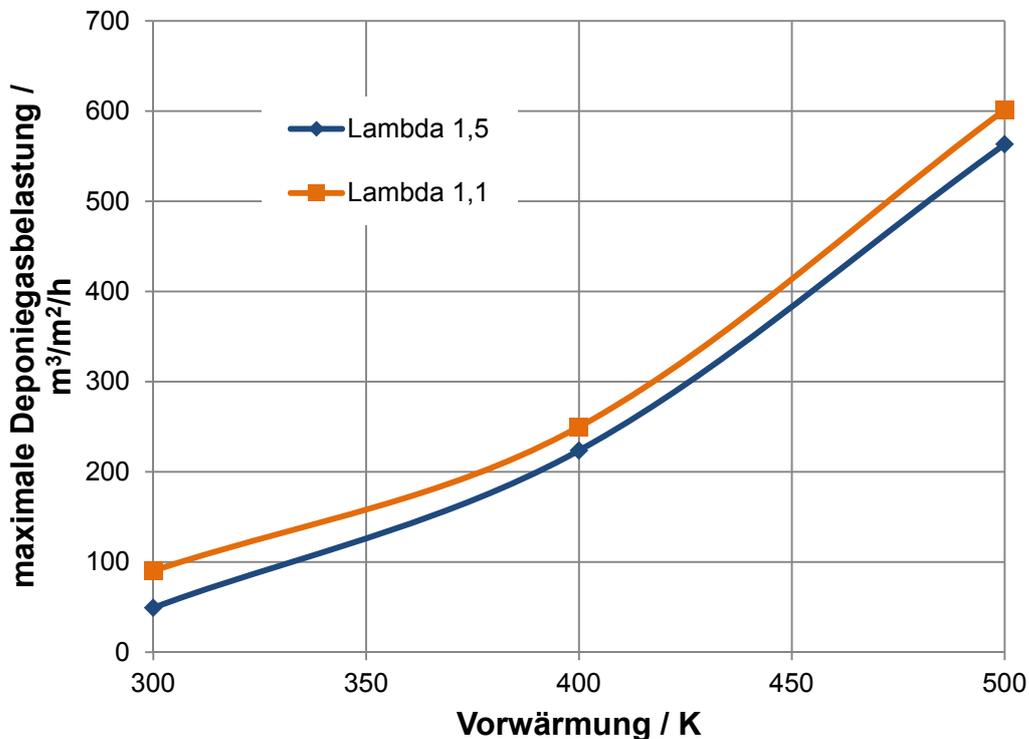


Abbildung 32: Kennlinien des stabilen Bereichs für 7 Vol.-% Methan im Deponiegas in Abhängigkeit des Luftüberschusses und der Vorwärmung

Anhand der entsprechenden Kennlinien lässt sich feststellen, dass beim Vergleich von $\lambda=1,1$ und $\lambda=1,5$ der positive Einfluss durch die geringere Luftmenge und der damit verbundenen höheren adiabatischen Reaktionstemperaturen überwiegt. Der Einfluss nimmt jedoch bei höheren Anströmtemperaturen relativ betrachtet ab. Die adiabatischen Verbrennungstemperaturen betragen jeweils 1288 K für $\lambda=1,1$ und 1170 K für $\lambda=1,5$. Es ist davon auszugehen, dass bei noch geringerem Luftüberschuss die Kohlenmonoxid-

konzentration im Abgas höher ist, so dass wahrscheinlich ein optimaler Luftüberschuss im Bereich zwischen $\lambda=1$ und $\lambda=1,5$ existiert.

6.3. Versuchsbetrieb in Technikums- und Pilotanlage

Im Zuge eines Forschungsprojektes zur thermisch-katalytischen Oxidation von Deponieschwachgas konnte vom Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) eine Technikumsanlage errichtet und betrieben werden. Es folgte der Aufbau und der Betrieb einer Pilotanlage auf einer Deponie durch die Firma Lambda. Die Methangehalte der Deponiegase bzw. entsprechender Modelldeponiegase wurden im Bereich < 12 Vol.-% untersucht, wobei in der Technikumsanlage ergänzenden Untersuchungen mit Methan-Luft-Gemischen stattfanden. Detailliertere Informationen sind im entsprechenden Projektbericht zu finden [130].

In der Technikumsanlage wurden jeweils zwei zylindrische Schaumkeramikörper mit 15 cm Durchmesser und 25 cm Länge eingesetzt und in axialer Richtung mit dem Brenngas durchströmt. Die Aufheizung auf die Starttemperatur erfolgte mit einem externen Propangas-Brenner. Die Stabilisierung gestaltete sich sehr schwierig und konnte nur für einen Betriebspunkt bei unbeschichtetem Material erreicht werden. (3,6 Vol.-% Methan in Luft, ca. 100 °C Vorwärmung). In den Versuchen zeigte die entsprechende katalytische Beschichtung einen eher negativen Einfluss.

In der Pilotanlage, die keine Vorwärmung des Brenngases besaß, konnte ein stationärer Betrieb nicht erreicht werden. Es kam zum „Wandern“ der Oxidationszone Richtung Reaktoraustritt. Aus diesem Grund erfolgte letztendlich der Betrieb in Kombination mit dem CHC-Konverter (Abschnitt 3.3.3.) in zyklischer Fahrweise. Der vorgeschaltete Konverter erhitzt den keramischen Einsatz nach dem Durchwandern wieder auf Zündtemperatur. Dies war durch eine Umschaltung der Besaugung der Gasbrunnen möglich, so dass zum Aufheizen nur „reiche“ Brunnen Gas lieferten. Die maximal messbaren Temperaturen im Regelbetrieb lagen 100-200 K unter der adiabatischen Verbrennungstemperatur [130].



Abbildung 33: Errichtete Pilotanlage der Firma Lambda für zyklischen Betrieb

6.4. Fazit

Für katalytisch-thermische Oxidation in keramischen Schaumstrukturen auf Basis von SSiC musste ein entsprechend katalytisch funktionalisiertes, hochtemperaturstabiles Material entwickelt werden. Die Vermessung der Aktivität und von kinetischen Kennwerten liefert die Basis zur Beurteilung dieser Technologie. Entscheidend ist dabei die Stabilität der Oxidationszone.

Die Bestimmung der Kennlinien mit einem einfachen pseudohomogenen Modell mit globaler Kinetik liefert die wichtigsten Einflussgrößen auf die Bewegung dieser Zone entlang oder entgegen der Strömungsrichtung. Hierbei erweist sich die Vorwärmtemperatur als effektive Steuergröße im Betrieb auf einer Deponie, um Schwankungen in der Gasqualität und Menge auszugleichen. Ein Betrieb ohne entscheidende Vorwärmung wird auf Grund der dementsprechend benötigten großen Reaktorquerschnitte und der im Modell noch nicht berücksichtigten Wärmeverluste an die Umgebung als nicht praktikabel angesehen. Die Wärmeverluste senken die resultierenden Verbrennungstemperaturen im Reaktor und machen somit eine intensivere Vorwärmung notwendig, um die gleichen Stabilitätsergebnisse, des in der Berechnung zu Grunde gelegten idealisierten, adiabatischen Falls, zu erreichen. Dies alles macht für einen erfolgreichen Betrieb einen Abgas-Wärmeübertrager notwendig, der die Kosten und den Wartungsaufwand für die

Anlagen erhöht. Entsprechende Funktionalität wurde von WOOD experimentell nachgewiesen [133].

Eine katalytische Funktionalisierung der SiC-Schaumkeramik war erfolgreich, konnte aber zu keiner wesentlichen Verbesserung der Stabilität des Prozesses beitragen, was sowohl durch die entsprechenden Kennlinien als auch durch Versuche an der Teststrecke und der Pilotanlage bestätigt werden konnte [130].

Insgesamt ist die Variante der thermisch-katalytischen Oxidation im einfach durchströmten porösen Reaktor, bezüglich der Zielstellung, ein wesentlich einfacheres Verfahren zur Entsorgung von Schwachgasen zu entwickeln, nicht vollständig zufrieden stellend. Ohne aufwendige Wärmerückgewinnung ist hier ein stabiler Betrieb im Bereich von Methangehalten < 12 Vol.-% im Deponiegas praktisch nicht möglich.

7. Entwurf eines Reaktorkonzeptes ohne externe Vorwärmung

7.1. Grundlagen

Im vorangegangenen Kapitel wird deutlich, dass die Entsorgung von Schwachgasen aus Deponien mit sehr geringen Methangehalt (< 12 Vol.-%) mit Hilfe der Verbrennung in porösen Strukturen in herkömmlichen Fackelkonstruktionen mit erheblichen Schwierigkeiten behaftet ist. Insbesondere die Verbrennungstemperatur bzw. Vorwärmtemperatur ist als Haupteinflussgröße für die Stabilität des Prozesses anzusehen. Für den stabilen technischen Betrieb ist deswegen eine Vorwärmung der Deponiegase bzw. der Verbrennungsluft zwingend notwendig. Die Integration eines Abgaswärmetauschers steht jedoch dem Ziel eines einfachen kostengünstigen und wartungsarmen Prozesses entgegen.

Unter Nutzung der aus dem vorangegangenen Arbeiten erhaltenen Erkenntnisse zur Schwachgasoxidation in porösen Medien, konnte ein neues Reaktordesign entworfen werden. Schwerpunkt ist eine intensivierete, interne Wärmeübertragung vom Abgas zum kalten Gasgemisch, um so die Reaktionszone zu stabilisieren. Dafür ist im Reaktor ein Innenrohr notwendig, in welches das Gasgemisch über einen Diffusor einströmt. Innenrohr und Reaktor sind komplett mit dem porösen Medium ausgefüllt. Die Auslassseite des Innenrohres befindet sich noch im Reaktorinnenraum. Dort erfolgt jedoch nach dem Austritt der Gase eine Umlenkung und die Strömung führt entlang der Außenseite des Rohres im Gegenstrom hin zum Gasaustritt aus dem Reaktor. Dieser liegt demnach auf der gleichen Seite wie der Gaseinlass. Die Umsetzung erfolgt im Innenrohr oder im Bereich des Gasaustrittes aus dem Innenrohr. Dabei wird vom heißen Verbrennungsgas auf der Außenseite des Innenrohres, Wärme über die Trennwand zum vorgemischten Brenngas übertragen und so ähnliche Effekte wie mit einer externen Vorwärmung über einen Abgaswärmeübertrager erzielt. Da die Aufheizung des Brenngases in Wandnähe am schnellsten erfolgt, wird wahrscheinlich auch dort die Umsetzung als erstes stattfinden. Daraus resultiert unter Umständen eine konische Flammenfront die gegenüber einer geraden Flammenfront auch Wärmeströme in radialer Richtung zur Vorwärmzone zulässt und damit die Aufheizung des Gases auf Zündtemperatur intensiviert. Wesentlich für die Funktionalität ist eine geeignete Trennwand zwischen aufströmenden Brenngas und abströmenden Abgas. Diese muss sowohl eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit wie auch eine hohe thermomechanische Stabilität besitzen. Weiterhin ist die Gasdichtigkeit zu beachten. Aus diesen Gründen wird für erste Untersuchungen und Modellierungen auf ein Rohr aus gesinterten Siliciumcarbid (SSiC) zurückgegriffen, da dieses Material die oben genannten Anforderungen an das Innenrohr erfüllen kann. Eine Skizze des Reaktorprinzips ist in

Abbildung 34 dargestellt. Die zu Grunde liegende Idee verspricht eine entscheidende Verbesserung gegenüber den Vorüberlegungen und besitzt damit die Voraussetzung, den in Abschnitt 4.2. formulierten Anforderungen zu genügen.

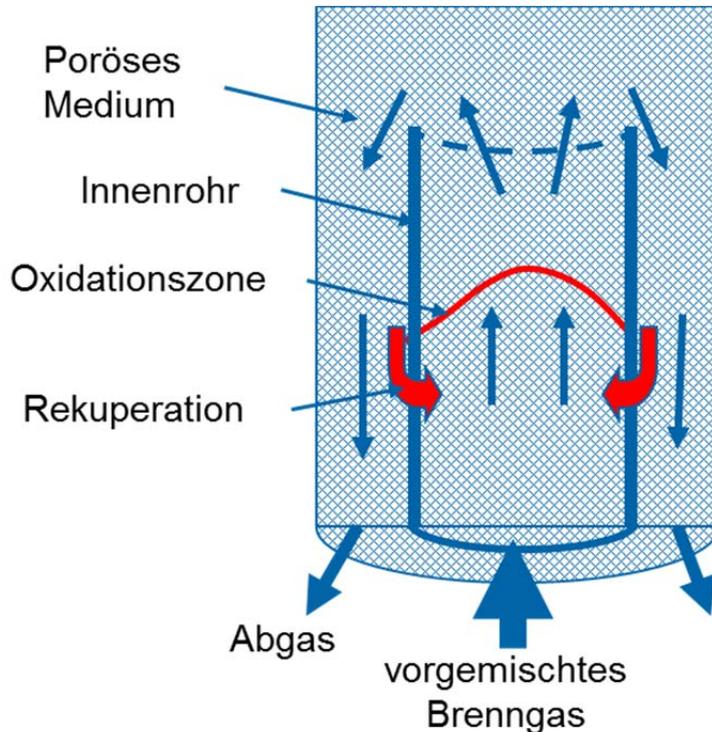


Abbildung 34: Skizze Reaktordesign

7.2. Grundprinzipien regenerativer Oxidationsreaktoren

Anhand von numerischen und experimentellen Studien in der Literatur [134],[135],[136] sollen an dieser Stelle die Grundlagen von regenerativen Oxidationsreaktoren im stationären Betrieb diskutiert werden. In [134] wurden für stationären Betrieb ein Bereich von Äquivalenzverhältnissen $\varphi=0,05$ bis $0,3$ für Methan in Luft untersucht. Dies entspricht einer adiabatischen Temperaturerhöhung von 142 K bis 766 K . Die maximale Temperatur betrug ca. 1200 °C ($\varphi=0,3$). Die Berechnung erfolgte im eindimensionalen Raum. Da jedoch für die aufströmende und die abströmende Seite simultan die axialen Profile ermittelt wurden, handelt es sich um eine pseudo-zweidimensionale Modellierung. Es konnte Stabilität für sehr hohe Anströmgeschwindigkeiten von bis zu $4,5\text{ m/s}$ errechnet werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der maximale radiale Transportweg auf der Kaltgasseite nur 2 cm beträgt.

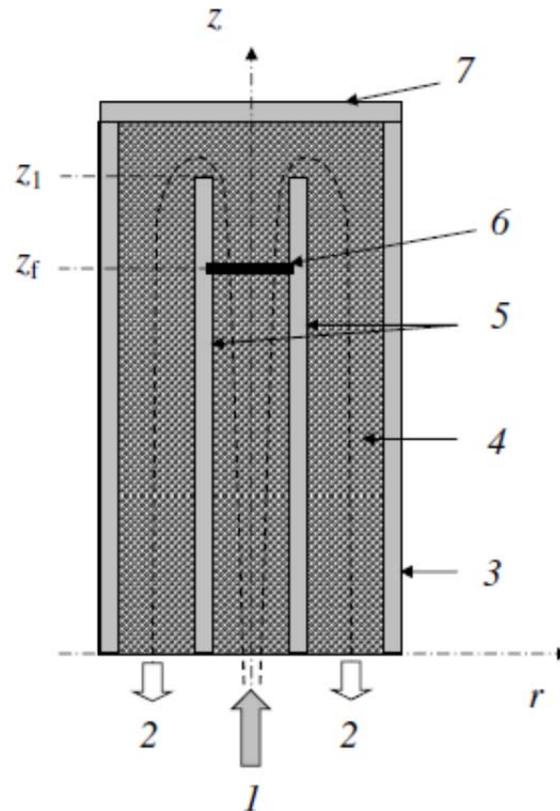
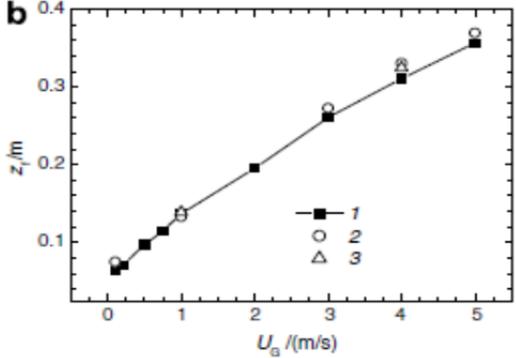
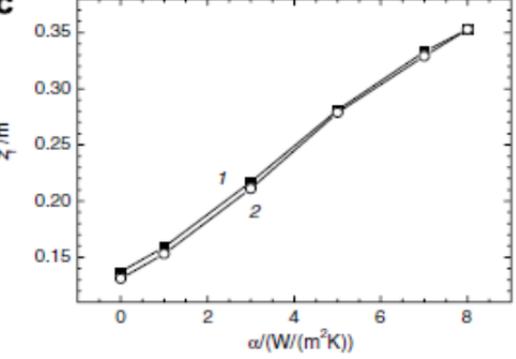
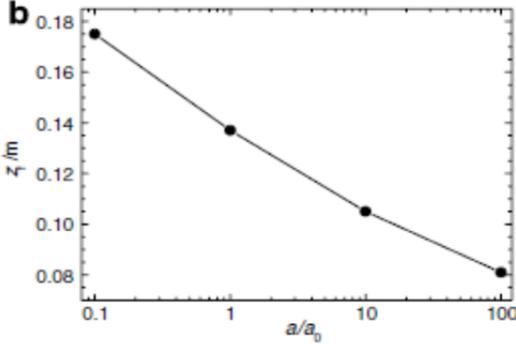
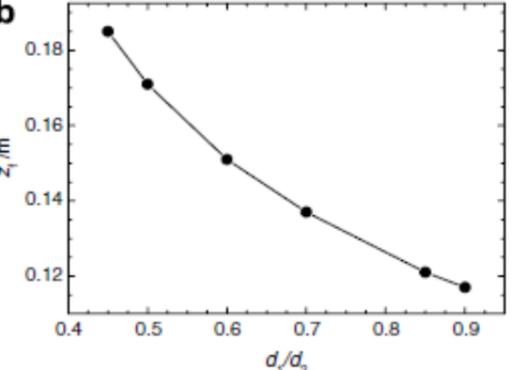


Abbildung 35: Reaktorschema nach Gnesdilov [135] (1)-Gaseinlass; (2)-Auslass; (3)-Seitenwand; (4)-poröse Matrix; (5)-Innenrohr;(6)-Verbrennungsfront

In einer späteren Studie zur Parametervariation [135] anhand eines coaxialen Doppelrohres analog Abbildung 9 (Abschnitt 3.3.2.), konnte außerdem der Einfluss des Durchmessers des Innenrohres, der Reaktionsgeschwindigkeit und des Wärmedurchgangskoeffizienten des Innenrohres dargestellt werden. Ein Schema der modellierten Geometrie ist in Abbildung 35 dargestellt. Die maximale simulierte Leistung entsprach 0,8 kW. Wesentliche Ergebnisse wurden den entsprechenden Diagrammen entnommen und in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Parametervariation auf die Flammenfronthöhe nach GNESDILOV [135]

<p>Steigende Strömungsgeschwindigkeit U_G führt zu höherer Oxidationsfrontlage z, da ein größerer Bereich zur Vorwärmung des Gases bzw. eine höhere Temperatur notwendig ist um eine entsprechende Flammengeschwindigkeit zu erreichen.</p> <p>(2)-Verminderung der Dispersion um das 2,4-fache gegenüber (1), (3)-Verminderte Emisivität des porösen Mediums gegenüber (1)</p>	
<p>Der Wärmeübergangskoeffizient α zur Umgebung wirkt sich stark auf die Lage der Oxidationsfront aus. Der Effekt unterliegt auch dem Einfluss der (Oberflächen/Volumen-Verhältnis).</p> <p>(1)-Gaseinlass im Innenrohr, (2)-Gaseinlass im Ringspalt</p>	
<p>Die Veränderung des Häufigkeitsfaktors a gegenüber der verwendeten Kinetik (a_0) und damit der Reaktionsgeschwindigkeit, besitzt ebenfalls Einfluss auf die Stabilität des Prozesses.</p>	
<p>Bei geringerem Durchmesser des Innenrohres d_1 steigt die Höhe der Oxidationsfront bei gleichen Volumenstrom und der damit höheren Gasgeschwindigkeit. Eine entscheidende Erhöhung des Durchmessers über die in der Quelle angegebenen 3,4 cm hinaus, würde den Rekuperationseffekt durch die geringere relative Innenrohrfläche verschlechtern</p>	

Neben der ausschließlich axialen Darstellung der Größen des Innenrohres, enthält das Modell weitere Vereinfachungen:

- Verwendung einer globale Kinetik zur Methanoxidation
- keine Berücksichtigung des Wärmedurchgangswiderstand der Innenrohrwand

Die Studie liefert den grundsätzlichen Einfluss verschiedener Parameter auf einen Reaktor mit interner Rekuperation. Bei wesentlich abweichender Geometrie, v. a. größerer Durchmesser des Innenrohres, besitzen die Aussagen jedoch nur noch qualitativen Charakter, da sich die Volumen/Oberflächen-Verhältnisse und die Transportwege für die rückzuführende Wärme signifikant ändern.

XU et al. [136] führten experimentelle Untersuchungen und entsprechende Simulationsrechnungen in einer ähnlichen Geometrie durch (Abbildung 36). Dabei strömte das vorgemischte Gas in einem leeren Spalt um ein Innenrohr ($D_i=20$ mm) und erwärmte sich dadurch. Die Oxidation fand innerhalb eines offenzelligen Aluminiumoxidschaumes im Innenrohr, im Gegensatz zu GNESDILOV [135], auf der abströmenden Seite statt. Es wurde ein 2D-CFD-Modell erstellt, dass die gemessenen Temperaturverläufe ausreichend gut wiedergab und eine detaillierte Kinetik für die Methanoxidation (17 Species, 58 Reaktionen) enthält. Der Leistungsbereich entspricht in etwa den Versuchen von GNESDILOV [135].

Die Ergebnisse beider Studien sind jedoch nicht direkt auf den technischen Einsatz des Thermatrix-Verfahrens (Abschnitt 3.3.2.) oder eines entsprechenden Entsorgungsverfahrens für Deponieschwachgase anwendbar. Der Grund hierfür ist, dass für größere Durchmesser des Innenrohres, wie sie für entsprechende Leistungsbereiche notwendig wären, auch größere Wärmeeindringtiefen erforderlich sind, um die Vorwärmung des gesamten Gasgemisches zu erreichen. Denkbar wäre jedoch eine Kombination von mehreren aufströmenden Rohren und abströmenden Mantelzwischenräumen, wie sie in [137] vorgeschlagen wird.

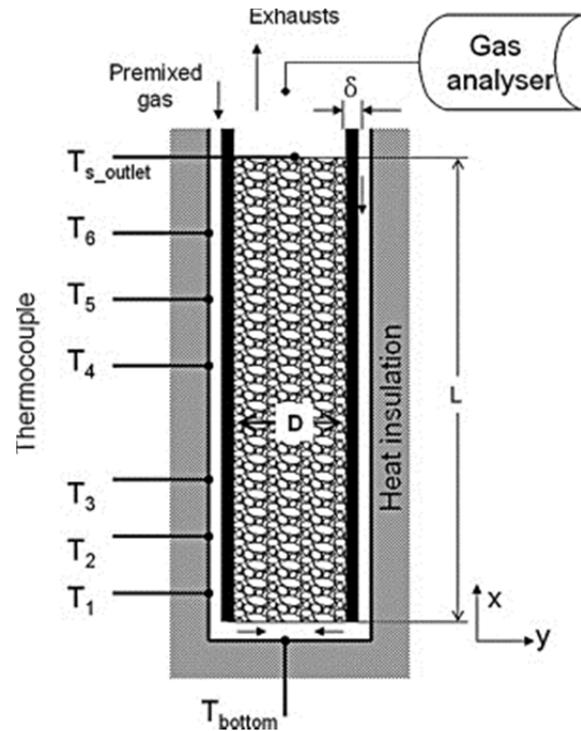


Abbildung 36: Versuchsaufbau von XU et al. [136]

7.3. Fazit

Insgesamt ist die Technologie der internen Rekuperation für den Bereich der VOC's (bis ca. 3 Vol.-% CH₄ oder entsprechender Energiegehalt) ausreichend erprobt und wird in der Praxis angewendet. Für Deponieschwachgase ist jedoch ein höherer Methangehalt (bis ca. 12 Vol.-%) relevant, für den sich noch keine Entsorgungstechnologie durchsetzen konnte (siehe Abschnitt 3.3.). Die Konzeptentwicklung basiert dementsprechend auf einer Anpassung und Erweiterung des Prinzips der internen Rekuperation in porösen Verbrennungsreaktoren auf die Anforderungen für die Entsorgung entsprechender Deponieschwachgase. Ein wesentlicher Unterschied zu bereits existierenden Varianten ist die Verwendung eines keramischen Innenrohrs, was höhere Temperaturen im Reaktor zulässt. Dies trägt zur Erhöhung der Flexibilität des Verfahrens, vor allem in Richtung größerer Energiegehalte, bei und vereinfacht wesentlich das Anfahren der Anlage.

Aus bestehenden Studien, die mit sehr kleinen Leistungsbereichen arbeiten, können keine verlässlichen Rückschlüsse auf die Dimensionierung eines entsprechenden Reaktors für den Deponiegasbereich gezogen werden. Der Grund hierfür ist, dass der Durchmesser des Innenrohres wesentlich die Effizienz der internen Rekuperation beeinflusst.

Für die Dimensionierung eines solchen Reaktors und dem Nachweis der Funktionalität müssen sowohl Experimente im Technikumsmaßstab als auch numerische Studien hinzugezogen. Ziel ist es, Bedingungen zu finden, unter welchen die Oxidationszone im Reaktor bzw. im Innenrohr stabilisiert werden kann, um einen stationären Betrieb zu ermöglichen. Der letzte Schritt ist das Upscaling des, an Hand der Technikumsversuche, validierten Modells, auf eine für Deponien relevante Anlagengröße und die Simulation des stationären Zustandes.

8. Numerische Dimensionierung des Testreaktors

Den ersten Schritt stellt hier die Entwicklung eines Oxidationsreaktors im Technikumsmaßstab mit einer Nennleistung von etwa 5 kW dar. Eine optimale Testanlage muss einerseits dem Technikumsmaßstab entsprechen und andererseits eine ausreichende Größe besitzen, um die wesentlichen Effekte ausreichend genau darzustellen. Weiterhin dürfen die relativ zu technischen Reaktoren größeren Wärmeverluste durch das hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis nicht entscheidend ins Gewicht fallen. Die Abmessungen werden deshalb bewusst um einen Faktor von etwa 5 größer gewählt als in den in Abschnitt 7.2. erwähnten publizierten wissenschaftlichen Arbeiten, um wesentlich näher an technisch relevanten Größenordnungen zu arbeiten. Ein einfaches Aufskalieren ist durch den massiven Einfluss der relativen Wärmeeindringtiefe auf den absoluten Wärmedurchgang nicht zielführend. Um die Geometrie und den Betriebsbereich optimal festzulegen, wurde ein entsprechendes Modell in Ansys FLuent® erstellt und ein Referenzfall berechnet. Durch eine detaillierte Gestaltung berücksichtigt es alle relevanten Effekte. Somit soll die Funktionalität der Technikumsanlage sichergestellt werden. Der Vergleich zwischen den experimentellen Daten, vor allem die gemessenen Temperaturen im stationären Zustand, und den entsprechenden modellierten stationären Bedingungen dienen zur Validierung des Modells.

Das CFD-Modell bietet weiterhin die Möglichkeit eine Variation verschiedener Parameter durchzuführen. Von besonderem Interesse ist u.a. der Vergleich von Füllkörperschüttung und Schaumkeramik.

8.1. Grundlegende Geometrie

Ein bemaßter Längsschnitt der zylindrischen Geometrie ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

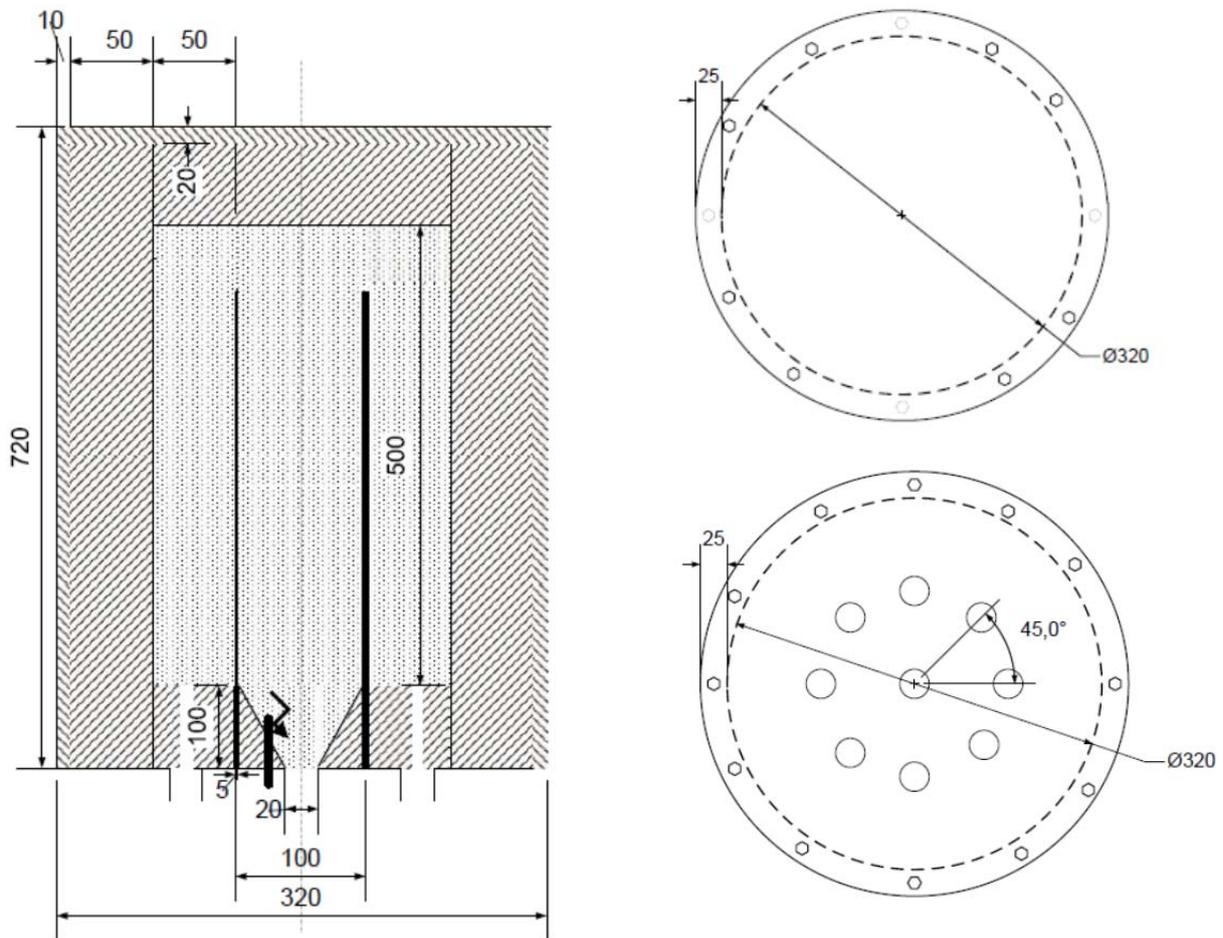


Abbildung 37: Geometrie des Testreaktors

Die Betriebsweise erfolgt analog Abbildung 34. Als Trennwand, die entscheidend für die Funktionalität ist, wird ein SSiC-Rohr verwendet, um eine hohe Wärmeleitfähigkeit und maximale thermo-mechanische Stabilität zu ermöglichen. Weiterhin sind damit auch in der Zwischenwand wesentlich höhere Temperaturen als bei Stahl möglich. Zum Schutz des SSiC-Rohres wird dessen Innenseite mit einer Keramikpapierschicht ausgekleidet. Dies wirkt durch die weitaus geringere Wärmeleitfähigkeit, der Wärmeübertragung über die Innenrohrwand entgegen, wird aber zum Schutz des keramischen Rohres als notwendig erachtet. Einerseits wirkt das Faserpapier als Puffer für die sich unter thermischer Belastung ausdehnende poröse Matrix und andererseits werden so starke Temperaturgradienten in der eigentlichen Rohrwand vermieden, die unter Umständen zu nicht tragbaren Tangentialspannungen und letztendlich zum Reißen des Rohres führen würden. Auf Grund des höheren Wärmeleitfähigkeitswiderstandes des Faserpapiers finden sich auch dort die

größten Gradienten wieder. Der Reaktorraum ist mit einer Schüttung aus Raschigringen aus Al_2O_3 gefüllt. Alternativ ist auch ein entsprechender Schaumkeramik-Monolith möglich. Der Gasausgang wird in der Testanlage über acht gleichmäßig über den Ringspalt verteilte Rohre realisiert. Der Abstand zwischen den Ausgängen beträgt nur den doppelten Lochdurchmesser. Eine entscheidende Beeinflussung der Strömung im Ringspalt sollte somit nicht stattfinden. Die Querschnittsfläche des Ringspaltes ist wesentlich größer als die des Innenrohrs, jedoch ist in einem dünneren Ringspalt eine gleichmäßige Schüttung nicht realisierbar.

8.2. CFD-Modell

Das Gitter für die Modellierung wird mit dem Programm Gambit erstellt. Bezüglich der in Abbildung 37 dargestellten Geometrie ist die Dämmung zur Umgebung nicht als Gitter modelliert sondern über einen konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten erfasst (Randbedingung). Als Gasaustritt dient im 2D Modell die gesamte Stirnfläche des Ringspaltes. Für den Testreaktor sind an dieser Stelle acht gleich verteilte Bohrungen in der Bodenplatte vorgesehen. Der Einfluss auf die Strömung im Reaktor im Vergleich zum Modell kann als gering betrachtet werden (siehe Abschnitt 8.1.). Er erstreckt sich außerdem nur auf den Bereich, in dem im Innenrohr der Diffusor platziert ist und keine nennenswerte Wärmeübertragung stattfindet. Demnach ist diese Vereinfachung im Modell nicht entscheidend für die Stabilisierung der Oxidationszone.

Die Grenzschicht an Rohrrinnen- und Außenseite sowie zur Außenwand besitzt bezüglich des jeweiligen Normalenvektors ein dichteres Gitter um die Randgängigkeit optimal modellieren zu können. Dies betrifft die Zone bis 5 mm Abstand mit ca. 0,1 mm Breite für die erste Zelle und einen Wachstumsfaktor der Breite von 1,3 für 9 weitere Zellen um in Wandnähe, der Bereich mit den größten radialen Geschwindigkeitsgradienten, die höchste Zelldichte zu erreichen. Das Grundgitter umfasst 14460 Zellen. Weitere Gitter mit mehr Zellen bzw. mit Verfeinerung im Bereich der Reaktionszone werden für die Überprüfung der Gitterunabhängigkeit der Lösungen untersucht. Als Konvergenzkriterium dient ein Residuum bezüglich der Energieerhaltungsgleichung von $2 \cdot 10^{-7}$. Weitere Programmparameter sind in Anhang VI aufgeführt.

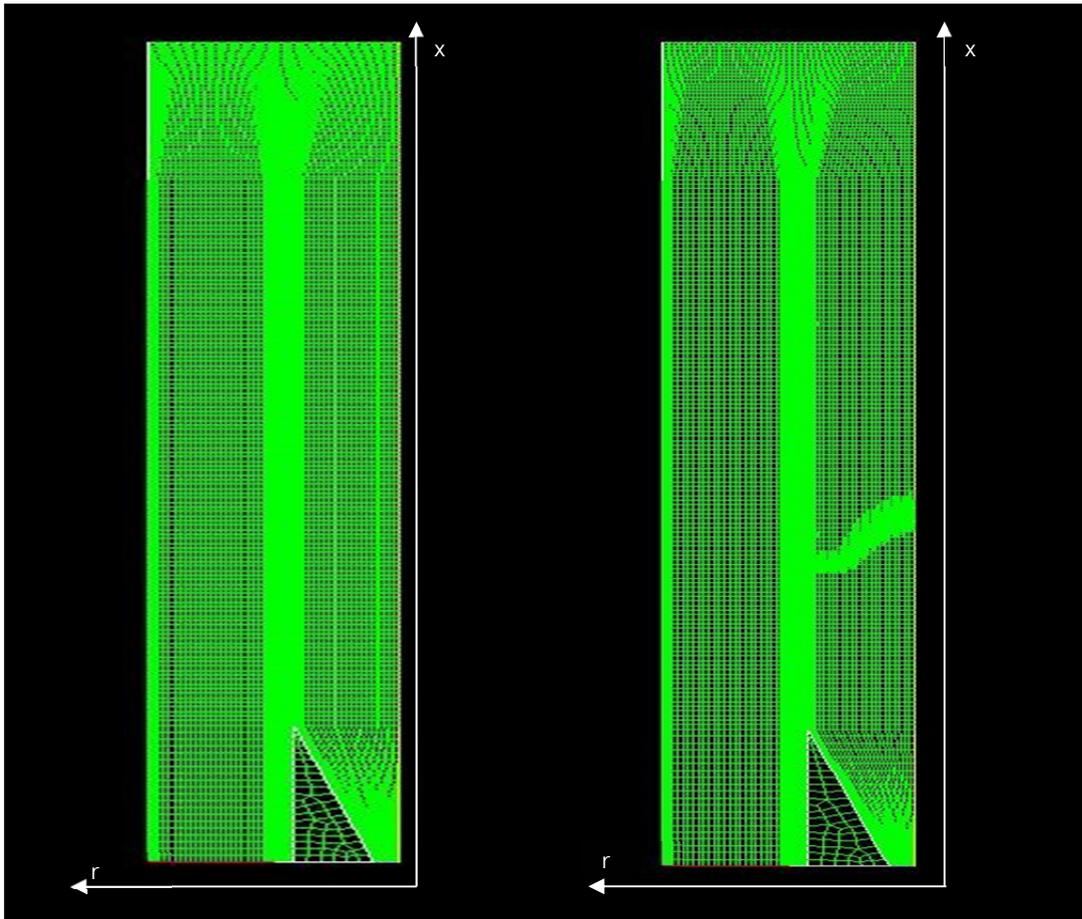


Abbildung 38: Grundgitter Testanlage und in der Verbrennungszone verfeinertes Gitter (rotationssymmetrisch)

8.2.1. Randbedingungen

Gaseinlass

Das Gas wird als gleich verteilt angenommen. Es finden keine Diffusion oder Wärmeleitung über die Grenze hinaus statt. Dies resultiert in folgende Formulierung der Randbedingungen an dieser Stelle:

$$\text{Für } x=0 \quad \frac{\partial w_x}{\partial r} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T_G}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0. \quad (79)$$

Für den Gaseinlass werden die Gasgeschwindigkeit, die Gastemperatur und die Gaszusammensetzung definiert.

Gasauslass

Für die Grenze, durch die das Gas wieder aus dem betrachteten Volumen austritt, werden analog dem Gaseinlass folgende Bedingungen angenommen:

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial T_G}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0. \quad (80)$$

Durch diese Bedingungen wurde auch die Wärmestrahlung des heißen porösen Materials über die Gasaustrittsgrenze nicht betrachtet. Dies ist insofern gerechtfertigt, da in der verwendeten Geometrie dieser Bereich kaum Einfluss auf den Prozess der Oxidation besitzt und die strahlende Oberfläche relativ klein ist.

Randbedingungen zur Umgebung

Für den Wärmetransport an die Umgebung werden eine konstante Umgebungstemperatur und ein konstanter Wärmedurchgangskoeffizient angesetzt. Es wird definiert, dass für den Temperaturgradienten die Temperatur des porösen Materials ausschlaggebend ist, was eine übliche vereinfachende Annahme darstellt [136,138,139]. Somit folgt:

$$\text{für } r= R_{\text{außen}}: \quad \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T_s}{\partial r} = k_w (T_s - T_U). \quad (81)$$

Das Fluid direkt an der Wand besitzt keine Geschwindigkeit („No-slip“ Randbedingung). Weiterhin ist von Gasdichtheit auszugehen.

Randbedingungen an der Zwischenwand

Die Zwischenwand wird im Modell in ihrer wahren Größe als Feststoff berücksichtigt und ihr eine Wärmeleitfähigkeit zugeordnet. Der Wärmeübergang erfolgt ausschließlich zwischen porösen Medium und fester Wand ohne zusätzlichen Wärmetransportwiderstand. Die Temperaturen in den Rändern der Innenrohrwand werden somit im Modell gleich dem des Feststoffes an dieser Stelle gesetzt:

$$\text{für } r = R_{\text{Wand,innen}} \quad T_S = T_W, \quad \text{für } r = R_{\text{Wand,aussen}} \quad T_S = T_W. \quad (82)$$

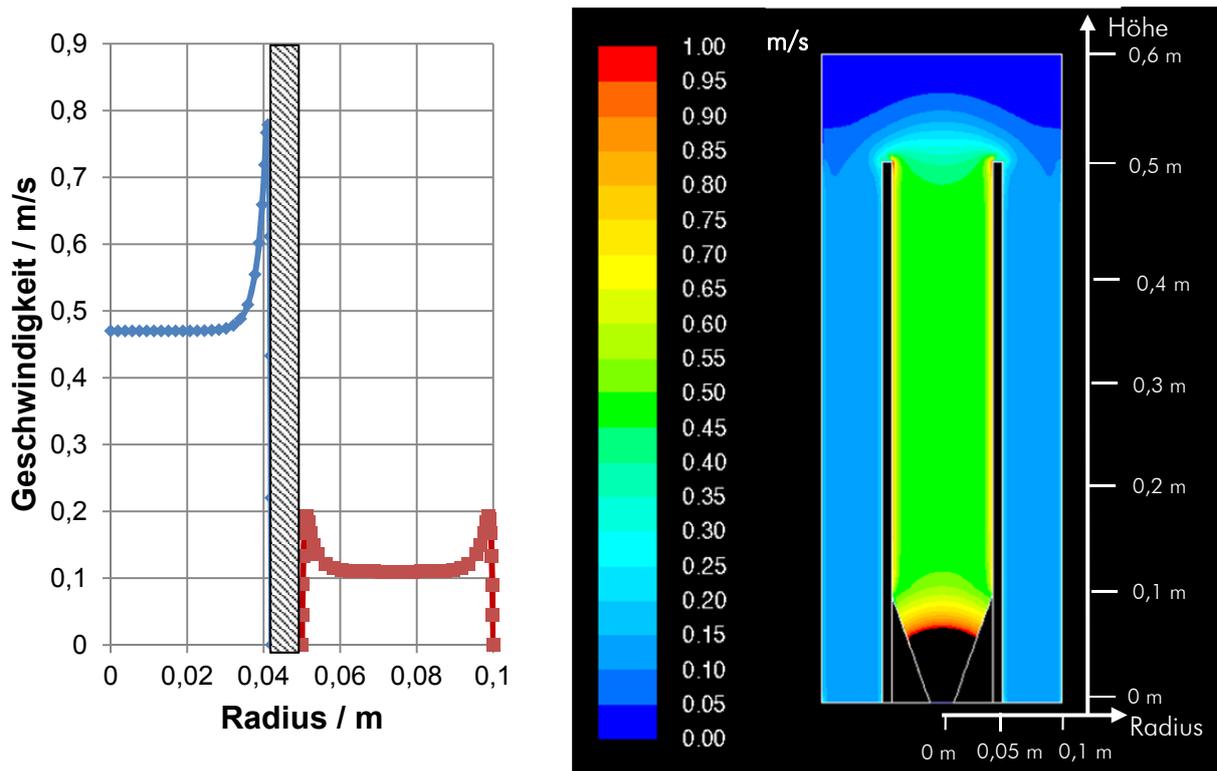
Die Wärmeübertragung des Gases an den Feststoff wird auch im Wandbereich entsprechend der Energieerhaltungsgleichung (Gleichung 9) berücksichtigt. Damit wird die Innenrohrfläche zum Gas als Übertragungsfläche vernachlässigt. Dem gegenüber steht aber eine zu hoch angesetzte volumenbezogene geometrische Oberfläche der Schüttung bei der Wärmeübertragung von Gas zu Feststoff im Randbereich. Die Auflockerung der Schüttung am Rand wurde in dieser Größe nicht berücksichtigt. Die Innenrohrwand wird ebenfalls als gasdicht betrachtet. Es gilt analog zur Außenwand die „No-slip“ Randbedingung.

8.3. Ergebnisse der Modellierung

8.3.1. Modellierung des Referenzfalls

Als Referenzfall diente eine äquivalente Deponiegaszusammensetzung von 11 Vol.-% Methan in Stickstoff und einem Luftüberschuss von $\lambda=1,1$. Der Volumenstrom wurde so festgesetzt, dass eine thermische Leistung von 4,7 kW resultiert. Als poröses Medium dient eine Schüttung aus Al_2O_3 -Raschigringen (Anhang VII). Für die ersten Simulationsrechnungen des Referenzfalls kommt das Grundgitter zum Einsatz.

Die Berechnung der Strömung ohne Reaktion bei 300 K verdeutlicht den prinzipiellen Gasweg und die Randgängigkeit. Weiterhin werden für die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten benötigte Parameter (Gleichung 43) gewonnen. Die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit im Innenrohr für den Referenzfall beträgt 0,51 m/s.



Geschwindigkeitsprofil für $x=0,3$ m; b) Geschwindigkeitsfeld (Absolutgeschwindigkeit Leerrohr)

Abbildung 39: Geschwindigkeiten der Strömung bei Raumtemperatur

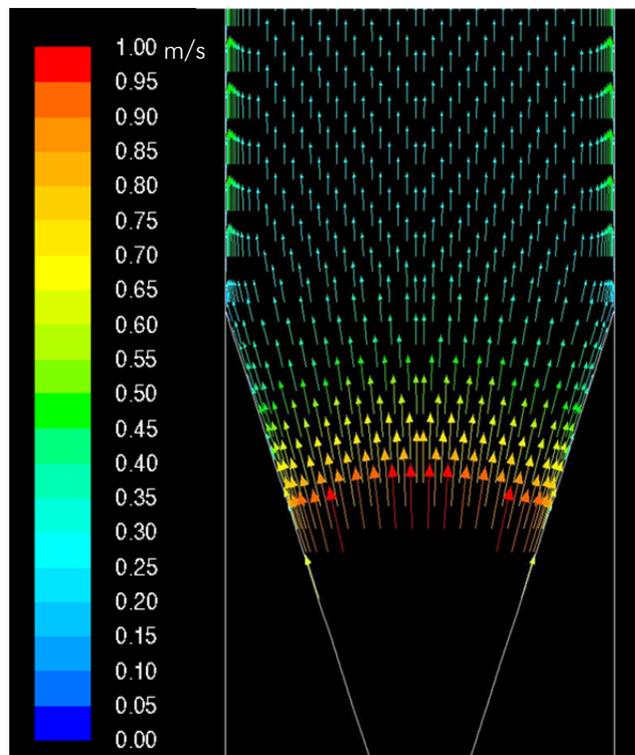


Abbildung 40: Geschwindigkeitsvektoren im oberen Bereich des Diffusors

Die Randgängigkeit kann erfolgreich im Modell dargestellt werden. Diese ist, wie zu erwarten, bei den geringeren Strömungsgeschwindigkeiten im Innenrohr relativ betrachtet stärker ausgeprägt (ca. 90 % bezüglich der Kernströmung) als im Ringspalt (ca. 65 %) auf der abströmenden Seite. Durch die „no-slip“ Randbedingung ist die Geschwindigkeit an der Innenwand Null gesetzt. Die Querschnittserweiterung am Gaseinlass führt zu der gewünschten gleichmäßigen Verteilung des vorgemischten Gases. Eine mögliche Rezirkulation kann nicht beobachtet werden (Abbildung 40).

Die chemische Kinetik wurde über den reduzierten Reaktionsmechanismus GRIMech1.2 (32 Spezies, 177 Reaktionen) implementiert (Anhang VIII) [140]. Die Temperaturprofile für die Gas- und die Feststofftemperatur im stabilen Zustand sind in Abbildung 41 dargestellt.

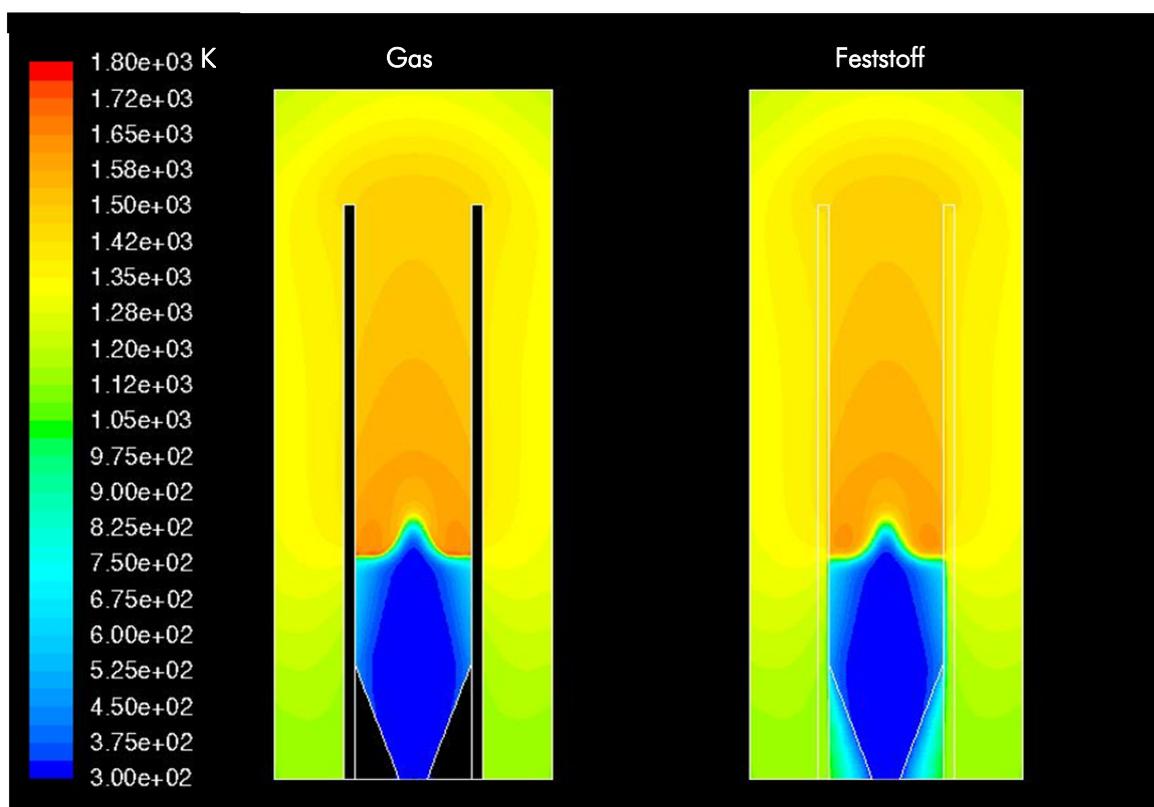


Abbildung 41: Temperaturverteilungen Referenzfall

Die Temperaturverteilungen für die Gasphase und die feste Schüttung weisen nur im Bereich der Oxidationsfront Unterschiede auf. Die Oxidationsfront bildet sich nicht, wie allgemein bei Verbrennung in porösen Medien beabsichtigt, an der Flammensperre (nicht im Modell berücksichtigt) bzw. einer als Flammensperre wirkenden Querschnittsverengung aus. Sie stabilisiert sich stattdessen im unteren Drittel des Innenrohres, wenn durch ausreichend Vorwärmung des Gasmisches die Flammgeschwindigkeit entsprechend höher, also gleich der Strömungsgeschwindigkeit ist. Da die Vorwärmung nicht über das gesamte Innenrohr gleichmäßig erfolgt, bildet sich auch keine planare Flammenfront aus,

sondern diese besitzt in der Mitte eher eine konische Form. Es treten neben axialen Gradienten ebenso radiale Temperaturgradienten und damit entsprechende Wärmeströme auf. Da jedoch die Abmessung der konischen Zone bei der Modellierung mit Quasi-Kontinuum im Bereich der Größenordnung der Abmessung der Raschig-Ringe liegt, ist ein entsprechender Effekt in einem realen Festbett mit den verwendeten Abmessungen, wahrscheinlich so nicht vorhanden.

Weiterhin sind in Abbildung 44 die berechneten Konzentrationen an OH – Radikalen und Kohlenmonoxid dargestellt. Radikale sind nur im Innenrohr vorhanden, und kennzeichnen dort die chemische Aktivität. Das ökologisch und toxikologisch relevante Kohlenmonoxid kommt als Zwischenprodukt der Verbrennung in großen Anteilen vor, wird aber restlos umgesetzt, so dass es im technischen Betrieb im Abgas nicht mehr detektierbar sein sollte.

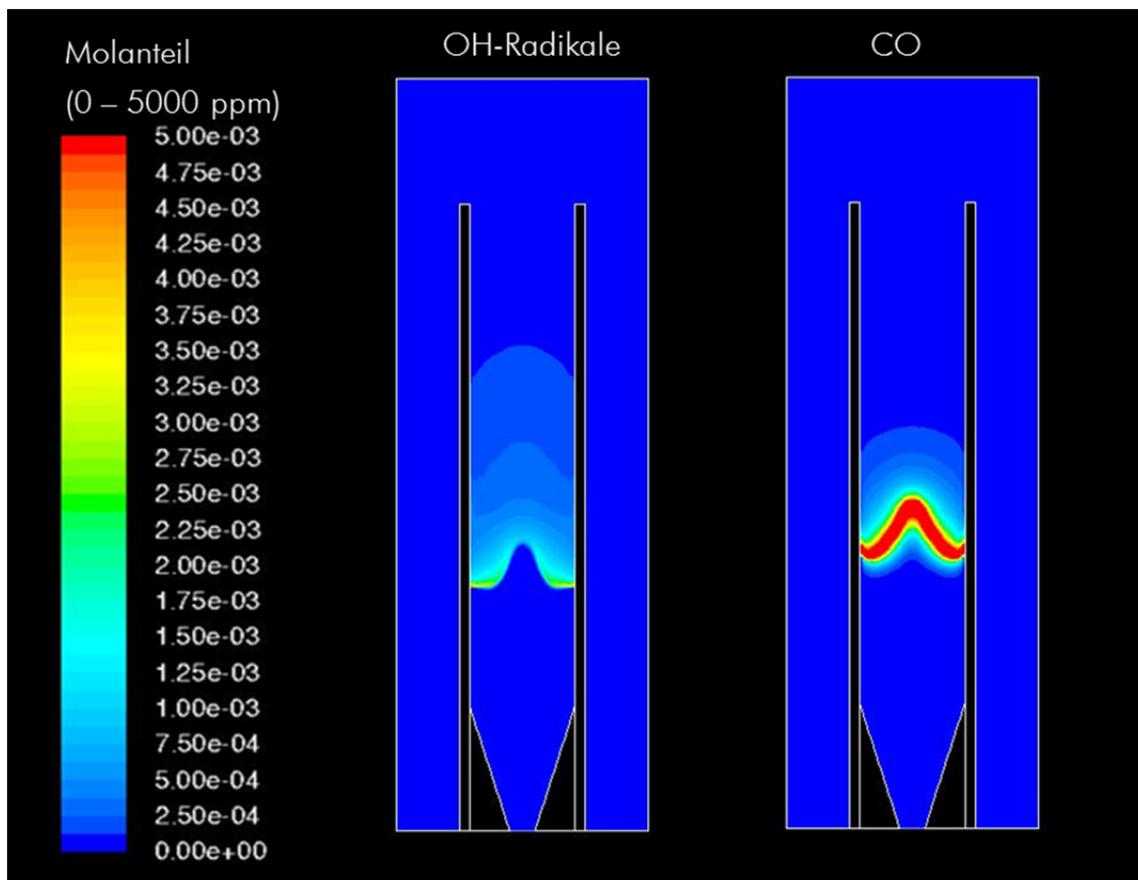


Abbildung 42: Konzentrationsverteilung von OH und CO (Referenzfall)

8.3.2. Parametervariation

Für die Geometrie des Testreaktors wurden vorgegebene feste Parameter variiert um die Unsicherheiten in den Stoffdaten und Randbedingungen auszuloten. Es wurde hierzu das Gitter mit der dynamischen Verfeinerung im Bereich der Oxidationszone verwendet.

Obwohl später das Grundgitter zur Anwendung kam, sind die Ergebnisse übertragbar, da hier der relative Einfluss im Fokus stand.

Variation fester Parameter:

- Effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ($\pm 50\%$)
- Wärmeleitfähigkeit des Faserpapiers an der Innenrohrwand ($\pm 50\%$)
- Wärmedurchgangskoeffizient der Außenwand (-50 %, + 100 %)
- Vernachlässigung der Randgängigkeit (konstante Porosität)

Ein Indikator für die axiale Lage der Verbrennungszone ist die Umkehrung der Richtung des Wärmeübergangs zwischen Gas und Feststoff (siehe Abschnitt 10.3). Dieser Punkt wird in der Parameterstudie als Oxidationsfronthöhe betrachtet. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die entsprechenden Ergebnisse.

Tabelle 14: Überblick über die Ergebnisse der Parametervariation (feste Einflussgrößen)

Parameter	Bereich	Oxidationsfront- höhe in m	max. Gastemperatur in K
Referenzfall	-	0,219	1577
Effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung	- 50 %	0,256	1536
	+ 50 %	0,182	1581
Wärmeleitfähigkeit des Faser- papiers Innenrohrwand	- 50 %	0,253	1568
	+ 50 %	0,186	1549
Wärmedurchgangskoeffizient Außenwand	- 50 %	0,183	1572
	+ 100 %	0,269	1559
Wärmeübergangskoeffizient Gas-Schüttung ($A_v \cdot \alpha$)	- 50 %	0,223	1592
	+50 %	0,197	1558
Ohne Randeinfluss auf Dispersion	-	0,345	1643

Die Oxidationsfronthöhe über die relative Änderung der ersten drei Größen aus Tabelle 14 ist in folgender Abbildung dargestellt.

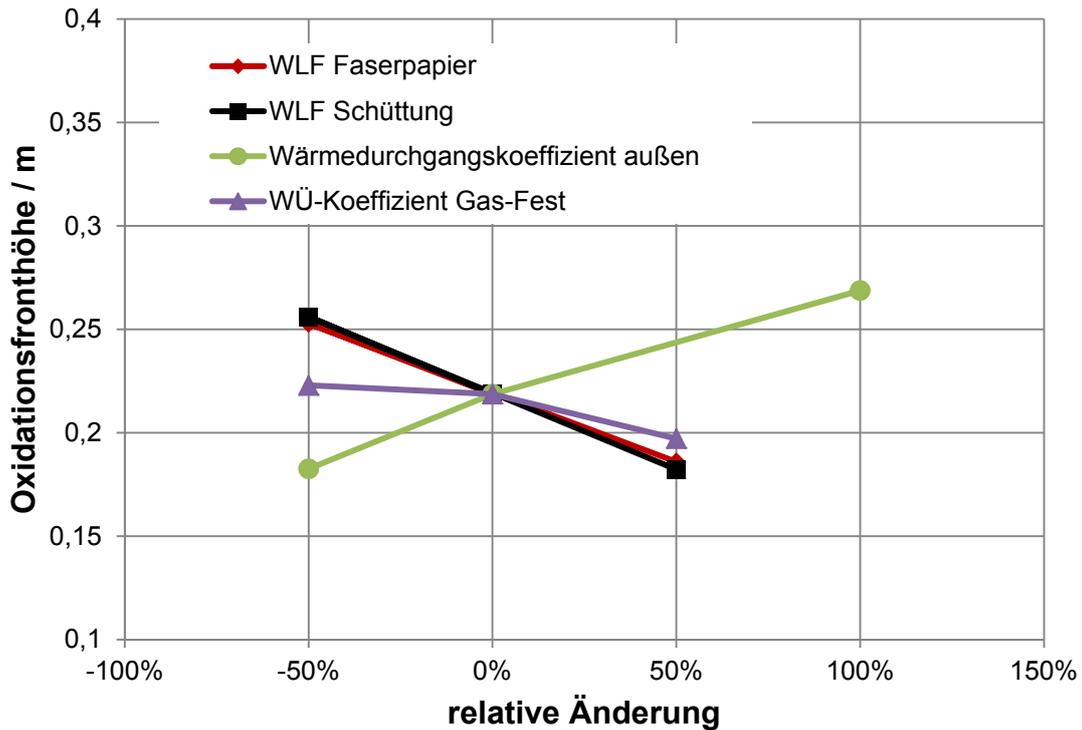


Abbildung 43: Einfluss der WLF der Schüttung, des Faserpapiers und des Wärmedurchgangskoeffizienten

Für die variierten Parameter wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit der Oxidationsfronhöhe in der physikalisch vorhersehbaren Richtung festgestellt. Die Verschiebung besitzt eine Spanne von ca. 10 cm. Dementsprechend sollte die Funktionalität der Testanlage nicht durch einen unsicheren Parameter bzw. einer fehlerbehafteten Korrelationsgleichung abhängen. Einen überraschend großen Einfluss besitzt die Vernachlässigung des Randeinflusses auf die Dispersion (Gleichung 43). Dies wirkt sich im Gegensatz zu den oben aufgeführten variierten Parametern stark auf die axiale Maximaltemperatur des Gases aus. Dieser Effekt kann durch den dadurch zu hoch angesetzten Wärmedurchgang im Randbereich des Innenrohres erklärt werden. Einerseits wird die Wärmezirkulation verstärkt, was in einer höheren Maximaltemperatur sichtbar wird. Andererseits führt eine höhere Wärmeleitfähigkeit zu niedrigeren Temperaturen im Randbereich, da eine schnellere Ableitung Richtung Rohrmitte erfolgt. Dadurch kommt es zu einem späteren Erreichen der Zündtemperatur am Rand, was die höher situierte Oxidationsfront erklären kann.

Weiteren Einfluss besitzt jedoch auch die Wahl der Initialisierungsbedingungen der Simulation. Da bei der Parametervariation Stoffeigenschaften im Vordergrund standen wird dies gesondert in Abschnitt 8.3.3. behandelt.

Insgesamt zeigt das geplante Anlagenprinzip in der Geometrie des Testreaktors eine gute Stabilität bei der Variation relativ unsicherer Parameter. Ausschlaggebend dafür ist vor allem, dass negative Auswirkungen auf die Stabilität (Verringerung der Flammgeschwindigkeit) durch höhere Oxidationsfronten und der einhergehenden größeren Austauschfläche zur Vorwärmung im Innenrohr ausgeglichen werden.

8.3.3. Prüfung der Gitterunabhängigkeit und Einfluss der Initialisierungstemperatur

Anhand der axialen Temperaturprofile kann eine Beurteilung der Gitterunabhängigkeit vorgenommen werden. Es wurden Berechnungen des Referenzfalls mit 3 unterschiedlichen Gittervarianten angestellt. Dabei handelt es sich um das Grundgitter (Gitter 1, 14460 Zellen), das Grundgitter mit dynamischer Verfeinerung anhand des OH-Gradienten im Bereich der Reaktionszone um zwei Stufen (Gitter 1 mit dynamischer Verfeinerung, ca. 20000 Zellen) und ein Gitter mit statischer Verfeinerung des gesamten Innenrohres um 2 Stufen (Gitter 2, 81319 Zellen). Damit besitzt Gitter 2 achtmal so viele Zellen im Innenrohr bezüglich Gitter 1. Die Startwerte der Simulationen waren identisch Für das statische Gitter 2 wurde weiterhin eine Simulation mit der Lösung des Grundgitters als Initialisierungsfeld durchgeführt. Die erhaltenen axialen Temperaturprofile sind in Abbildung 44 dargestellt.

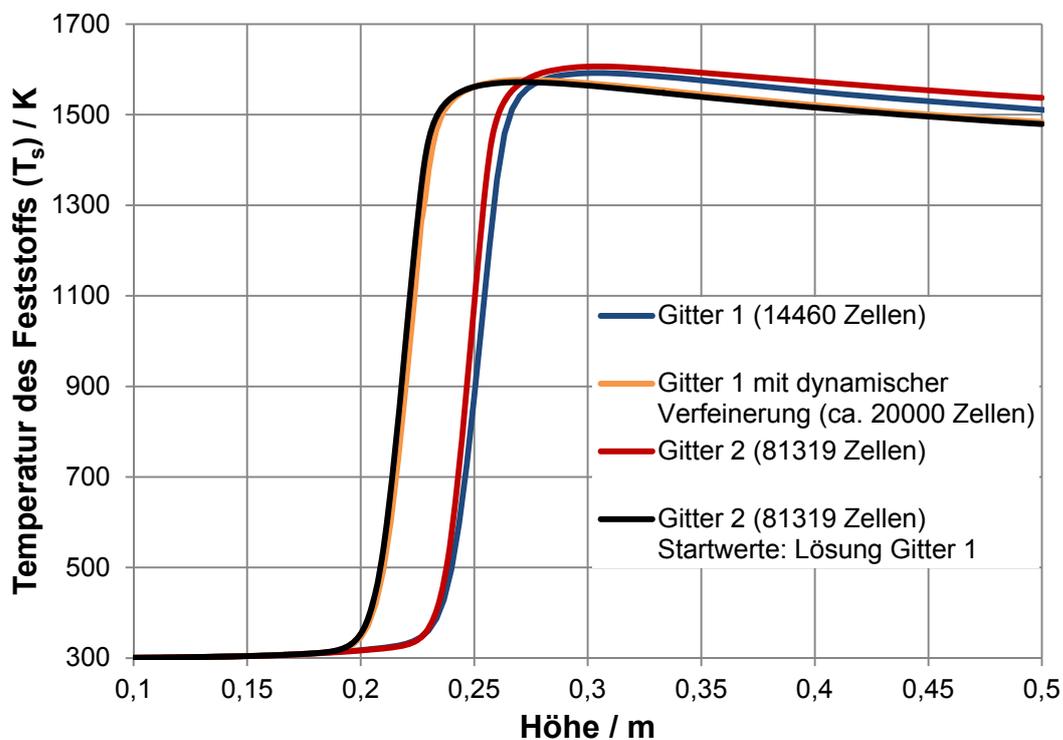


Abbildung 44: Vergleich der axialen Temperaturprofile des Feststoffs für verschiedene Gitter (Referenzfall)

Die Betrachtung der Ergebnisse der statischen Gitter 1 und Gitter 2 mit gleicher Initialisierung zeigen die prinzipielle Gitterunabhängigkeit des Modells. Die Ergebnisse von Gitter 1 mit dynamischer Verfeinerung weichen jedoch signifikant ab, wobei die Simulation mit Gitter 2 und Initialisierung mit der Lösung des Grundgitters nahezu die gleichen Ergebnisse liefert. Somit ist eine durch die Wahl der Startwerte hervorgerufene Bifurkation vorhanden. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen werden die Initialisierungswerte unter Verwendung von Gitter 1 deutlich variiert.

Initialisierung 1 entspricht relativ milden Bedingungen, jedoch ist das gesamte Innenrohr auf Zündtemperatur. Methan ist nur im Diffusor vorhanden. Diese Initialisierung wurde für die bisher gezeigten Ergebnisse verwendet. Für die Initialisierung 2 wird die Temperatur auf 2000 K gesetzt, jedoch das Innenrohr bis auf eine Länge von $x=0,4$ m bei 300 K belassen. Methan wird im kalten Bereich auf die Eingangskonzentration gesetzt (Abbildung 45). Abhängig davon ergeben sich bei der Berechnung unterschiedliche Ergebnisse (Abbildung 46). Die Oxidationsfront liegt für die zweite Variante höher ($x=0,317$), ebenso die maximalen Temperaturen. Weiterhin tritt die für die Initialisierung 1 erhaltene, deutliche konische Form weniger hervor.

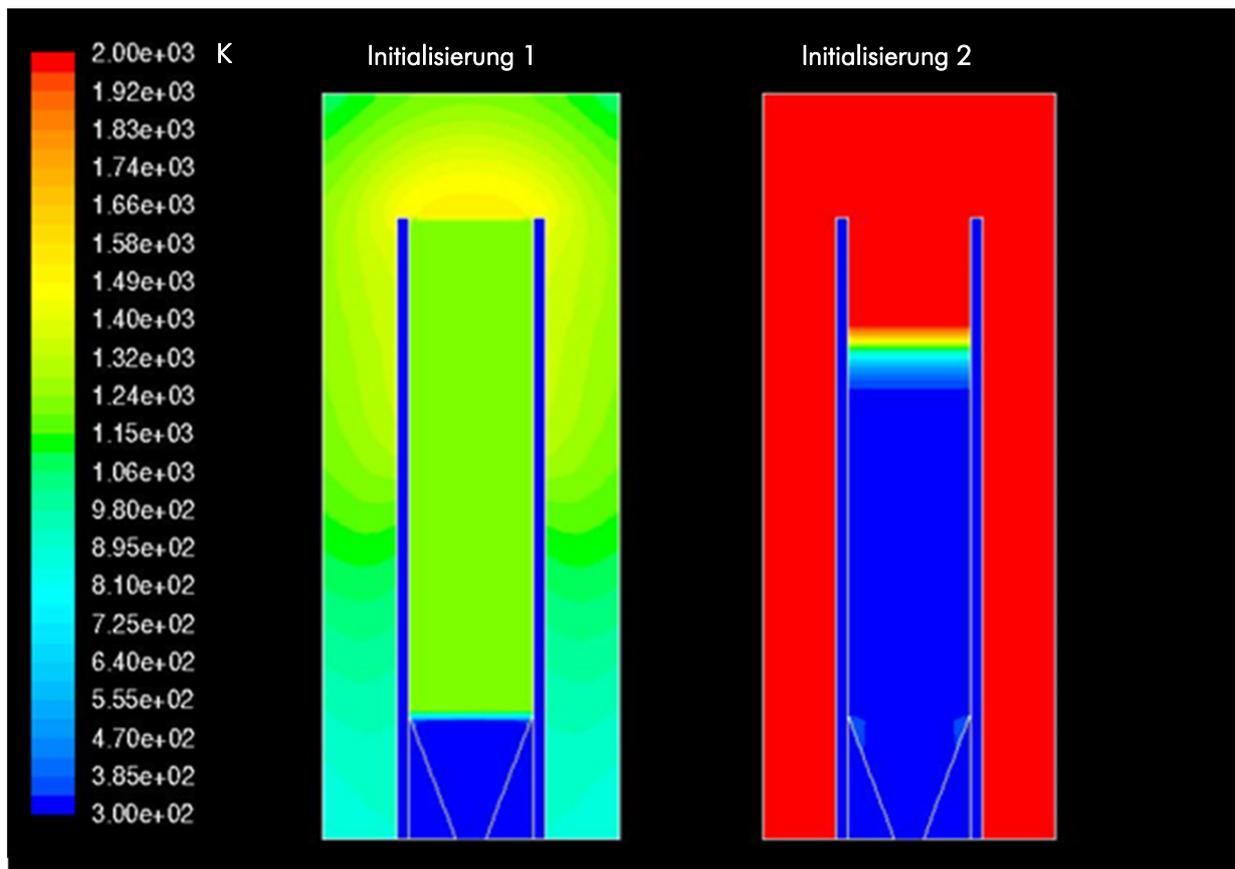


Abbildung 45: Initialisierungstemperaturfelder

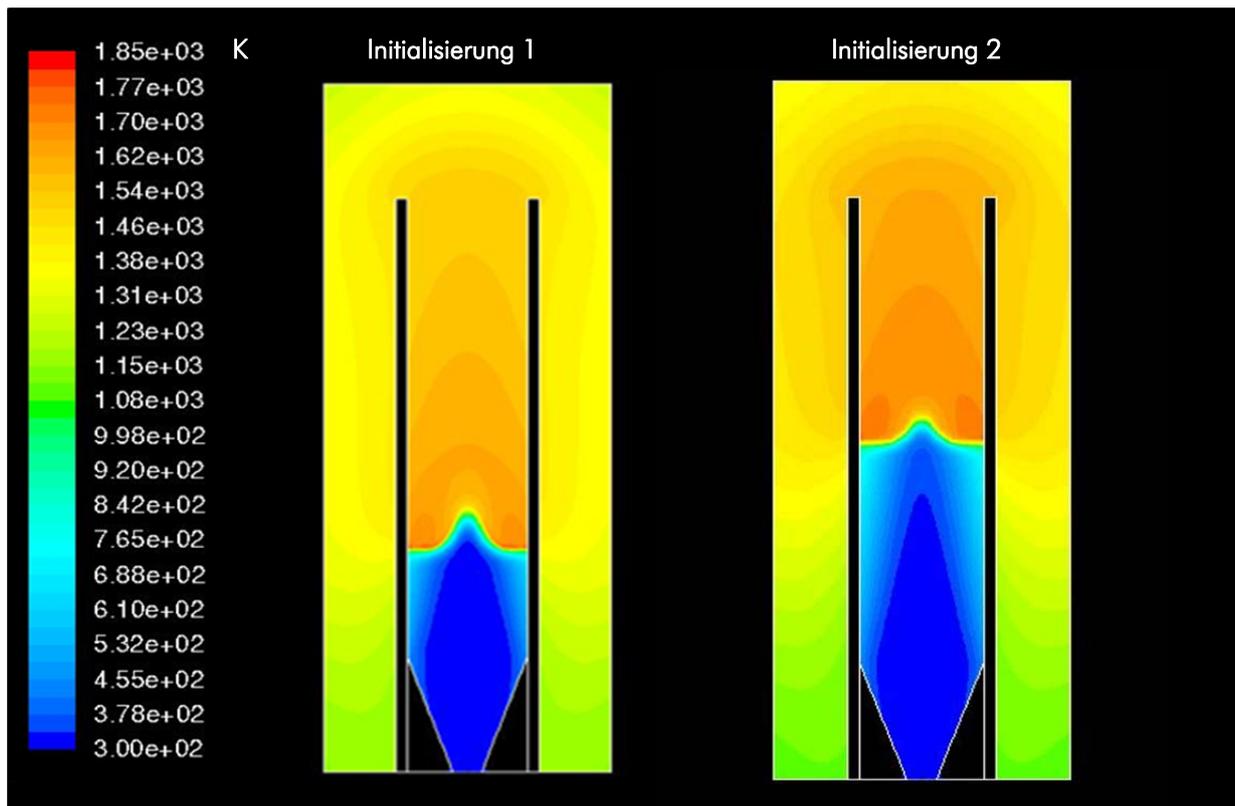


Abbildung 46: Temperaturfelder (Gas) der konvergierten Lösung in Abhängigkeit der jeweiligen Initialisierungstemperaturfelder.

Es ist somit festzuhalten, dass mehrere konvergierende Lösungen für dieses Problem existieren, die von den Initialisierungsbedingungen abhängen. Die Gründe für die Bifurkation sind in den komplexen Zusammenhängen zwischen Wärmeübertragung vom Rauchgas an das Frischgas, Wärmeverlusten und die Wärmeübertragung über die Oxidationsfront zu suchen. So ist z. B. die wärmeübertragende Rohrwand in der Lösung im Falle von Initialisierung 1 zwar geringer als für Initialisierung 2, jedoch ist durch die konische Flammenfront die Fläche der Oxidationsfront größer. Weiterhin sind auch eine höhere Rauchgastemperatur im Ringspalt und damit ein höherer Temperaturgradient feststellbar, da sich die heißeste Zone (Oxidationsfront) näher am Austritt des Ringspaltes befindet. Dies führt wiederum zu einem höheren spezifischen Wärmestrom gegenüber der Lösung mit Initialisierung 2. Für eine wissenschaftliche Durchdringung sind ergänzende, über diese Arbeit hinausgehende, umfangreiche Simulationsrechnungen notwendig. Trotz Bifurkation deuten alle Ergebnisse weiterhin auf die Funktionalität des Konzeptes hin.

Für die weitere Arbeit ist das Grundgitter (Gitter 1) die Basis für Simulationsrechnungen, da sich die wesentlichen Ergebnisse kaum von denen des feineren Gitters (Gitter 2) unterscheiden, es aber weniger Rechenzeit beansprucht. Ferner wurde die Initialisierung 2

als pessimistischster Fall bezüglich der Stabilität für alle folgenden Berechnungen verwendet.

8.4. Fazit

Mit Hilfe der CFD-Modellierung eines Referenzfalles kann ein Testreaktor zur Schwachgasumsetzung mit interner Rekuperation entworfen werden. Die Modellierungsergebnisse weisen eine weitreichende Stabilität des berechneten stationären Betriebes gegenüber unsicheren Parametern aus. Insbesondere die im Modell berücksichtigte Randgängigkeit besitzt einen ausgeprägten Einfluss. Es kann insgesamt von der Funktionalität im geplanten Betriebsbereich ausgegangen werden. Die Modellierungsergebnisse hängen jedoch vom Initialisierungstemperaturfeld ab, es treten Bifurkationen auf. Für eine abschließende Bewertung der Startbedingungen sind zwingend die Ergebnisse der experimentellen Validierung heranzuziehen.

9. Experimentelle Charakterisierung im Technikumsmaßstab

9.1. Aufbau

Die Technikumsanlage wurde analog der Abmessungen aus Abbildung 37 gebaut. Der Aufbau des Reaktions- und Rekuperationsraumes wird in Abschnitt 8.1. hinreichend beschrieben. Veränderungen gegenüber der ursprünglichen Planung sind die Dicke des Keramikfaserpapiers an der Innenseite des Innenrohrs, die jetzt nur 2 statt 3 mm beträgt und die Isolationsstärke an der Stirnseite (oben), die doppelt so stark ist wie die der Außenwand. Die Dicke des Faserpapiers wurde verringert, da sich in den Simulationsrechnungen herausstellte, dass auch bei 2 mm, der Temperaturgradient über das Innenrohr fast vollständig im Bereich des Faserpapiers liegt, der gewünschte Rekuperationseffekt jedoch weniger behindert wird. Die Stirnseite wurde stärker isoliert um die Wärmeverluste zu minimieren, da sich in der Zone oberhalb des Innenrohres die höchsten Temperaturen in der an die Außenisolation grenzenden Schüttung einstellen werden. Der Außenmantel besteht aus Edelstahl, jeweils an Unter- und Oberseite über einem Flansch mit dem Boden bzw. Deckel verbunden. Dieser Mantel ist an der Innenseite mit zwei Keramikfaser-Halbschalen ausgekleidet. Gaseintritt und -austritt befinden sich in der Bodenplatte. Der Gaseintritt erfolgt zentral in das Innenrohr. Ein engmaschiges Edelmetallgitter und eine Schüttung aus kleinen Berl-Sätteln im Eintrittsrohr verhindern als Flammensperre ein mögliches Zurückschlagen der Flamme. Das Gas verlässt den Reaktor ringförmig über acht Rohre, die außerhalb zu einem Abgasrohr, welches zu einem Kaminzug führt, verbunden werden. Die Gasauslassrohre sind so angeordnet, dass der Abstand zwischen zwei Austrittsöffnungen nur dem doppelten Rohrdurchmesser entspricht.

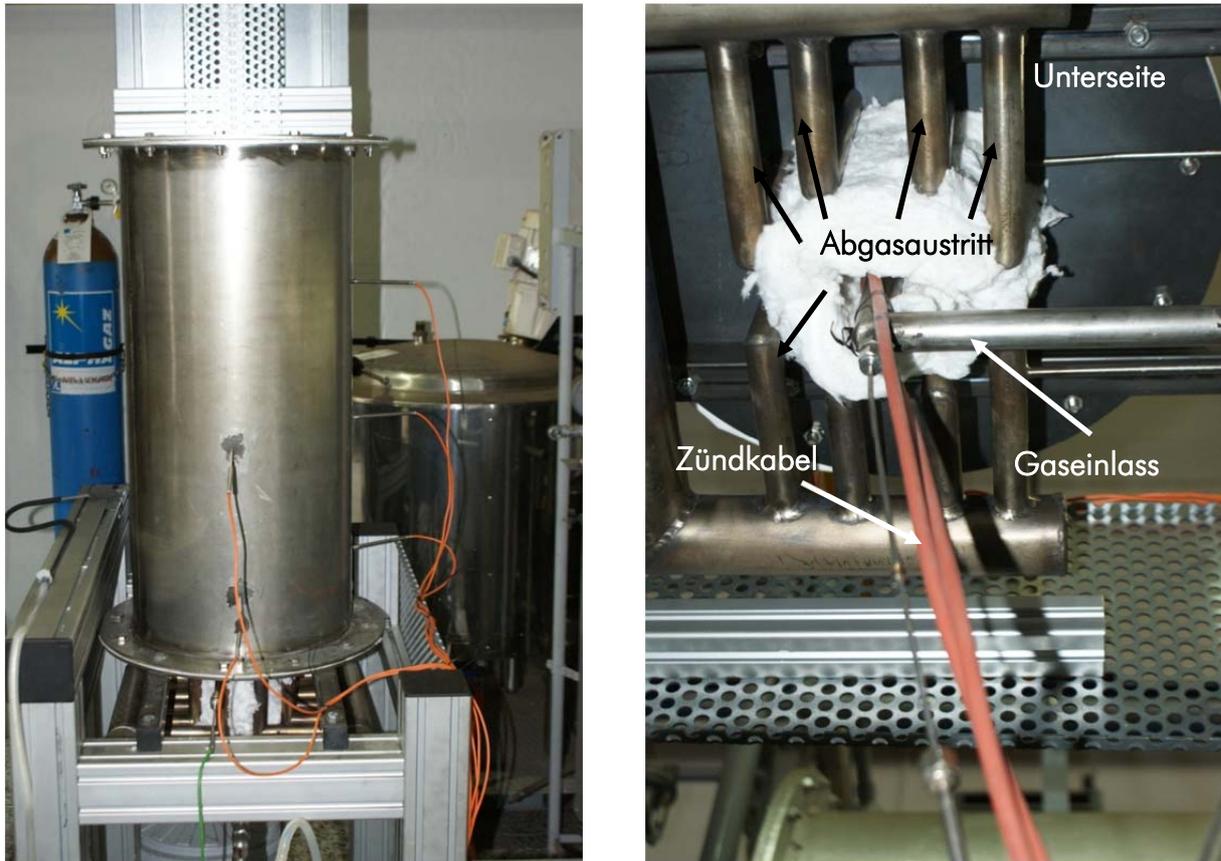


Abbildung 47: Technikumsanlage zur Schwachgasentsorgung

Die Gasversorgung wird durch Massedurchflussregler (MFC) realisiert.

Tabelle 15: Gasversorgung Technikumsanlage

	Luft (Druckluftnetz)	Stickstoff (technisch)	Methan 2.5
Menge	10-1000 l/min	0 – 60 l/min	0-20 l/min

Für den Methan-MFC war eine Kalibrierung über den gesamten Messbereich möglich, wohingegen dies für den Stickstoff-MFC nur bis 30 l/min (50 % des Messbereichs) mit der vorhandenen Ausstattung möglich war. Die Kalibrierkurve wurde entsprechend extrapoliert. Eine Nachkalibrierung des MFC für Luft konnte aus besagtem Grund nicht durchgeführt werden, war aber zur Bestimmung der genauen zugeführten Gemischzusammensetzung nicht nötig, da diese über eine gaschromatographische Analyse ermittelt wurden. Somit konnte auch der genaue Volumenstrom der Verbrennungsluft im Nachhinein bestimmt werden. Die fehlende Nachkalibrierung ist somit nur als Hauptfehlerquelle bezüglich der Einstellung von Gaszusammensetzung und Brenngasvolumenstrom auf den gewünschten Betriebspunkt anzusehen, nicht jedoch für die Quantifizierung der Gaszusammensetzungen oder der Volumenströme.

Die Zündung des Gases erfolgt über Zündelektroden mit einer Spannung von 5 kV. Zur Temperaturmessung sind 5 Fühler vom Typ S und 2 Fühler des Typs K je nach erwarteter Maximaltemperatur angebracht. Alle Temperaturen wurden elektronisch erfasst und mit einer Taktung von 10 s aufgezeichnet.

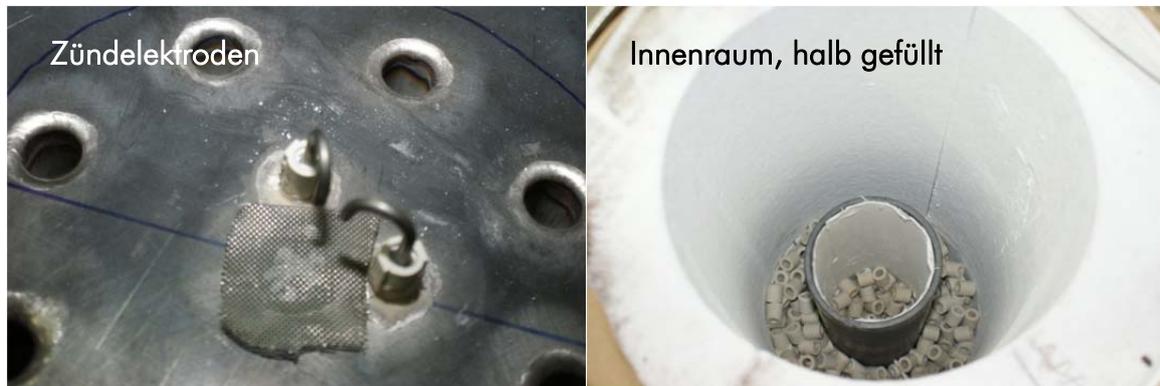


Abbildung 48: Versuchsanlage im Aufbau

9.2. Messtechnik

Während der Versuche wurden die Gaszusammensetzung vor und nach dem Reaktor sowie der Überdruck vor dem Reaktor messtechnisch erfasst. Die Temperaturen wurden an 7 Stellen im Reaktor gemessen. Die Positionierungen der entsprechenden Messstellen ist in Abbildung 49 dargestellt.

Abgas (Kamin)

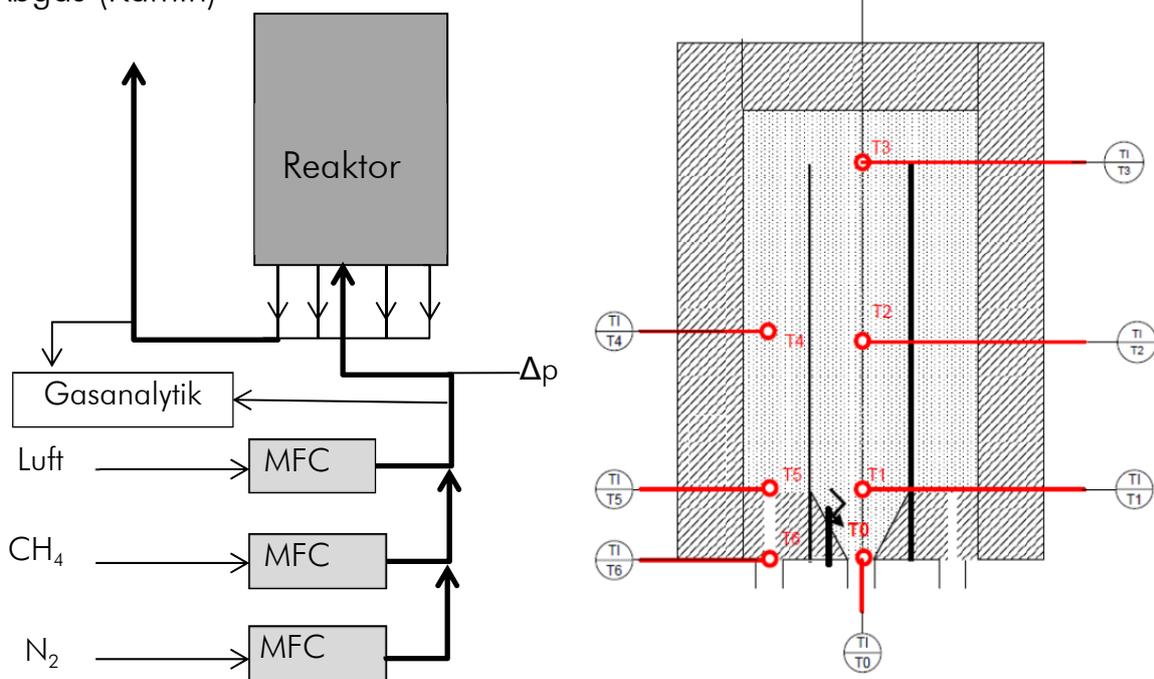


Abbildung 49: Einfaches Anlagenschema und Positionierung der Temperaturmessstellen

NDIR-Gasanalysator jeweils für Methan (0-10 Vol.-%) und CO₂ (0-20 Vol.-%) sowie CO (0-2000 ppm) zogen einen Messgasstrom von 60 l/h vom Hauptgasstrom ab und lieferten online die Konzentrationen dieser Gase. Dabei konnte zwischen Abgas und Frischgas umgeschaltet werden. Aus dem Messgasstrom bestand die Möglichkeit eine Gasprobe für eine externe Analyse am Mikro-GC zu nehmen. Im Betrieb wurde sich zur genauen Messung der Gaszusammensetzung auf die GC-Analyse gestützt, da deren Genauigkeit höher einzuschätzen ist und gleichzeitig weitere Gase wie Sauerstoff und Stickstoff mit erfasst werden können. Die NDIR-Analysatoren eignen sich zur Prozessüberwachung und Steuerung.

Da vor allem im Inneren der Schüttung mit Temperaturen weit über 1000 °C zu rechnen war, wurden an den Messstellen T1-T5 Hochtemperaturthermoelemente (S-Typ) mit keramischem Mantel eingesetzt. Diese wurden über Bohrungen im Außenmantel ohne Schutzrohr in die Schüttung eingeführt. An den Messstellen T1 und T2 waren zwei Bohrungen im SSiC-Innenrohr notwendig, die schon vom Hersteller eingebracht wurden. Die Thermoelemente, welche durch die Innenrohrwand geführt wurden, waren an der Stelle der Bohrungen mit Keramikfaserpapier umwickelt, um einen Schlupfgasstrom zu vermeiden. In der Bohrung im Außenmantel waren die Hochtemperaturthermoelemente mit entsprechendem wärmebeständigem Keramikklebstoff fest eingeklebt. Die metallisch ummantelten Thermoelemente wurden durch eine Klemmringverschraubung befestigt und abgedichtet. Die Temperaturen sowie der Überdruck und die mit den IR-Analysatoren gemessenen Gaskonzentrationen wurden mit der Software DaisyLab erfasst und aufgezeichnet. Für die Thermoelemente des Typ S konnte mit der vom Programm vorgesehenen Einbindung nur Temperaturen > 500 °C erfasst werden. Da sich an den Messstellen T1, T2 und T4 auch Temperaturen unter diesen Wert einstellten, wurde später die Einbindung manuell mit Hilfe der entsprechenden Referenztable vorgenommen, was zwar zu einem größeren Messbereich führte, aber mit einem Verlust der Messgenauigkeit einherging. Alle Informationen zu den Thermoelementen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Konfiguration der Temperaturmessstellen

Messtelle	Typ	Messbereich	Genauigkeit	Mantel/Schutzrohr
T0, T6	K	-200-1250 °C	$\pm 2,5$ (-40 °C bis 333 °C) $\pm 0.0075 \cdot T$ (375 °C bis 1000 °C)	1,5 mm Edelstahl
T1-T5	S	500-1600 °C	± 1.5 (0 °C bis 600 °C) $\pm 0.0025 \cdot T$ (600 °C bis 1600 °C)	1,5 mm Al ₂ O ₃
T1, T2, T4	S	0-1600 °C	ca. ± 6 K	1,5 mm Al ₂ O ₃

9.3. Betriebsweise der Technikumsanlage

Vor dem Betrieb mit Schwachgas unterhalb der Zündgrenze, muss die Versuchsanlage entsprechend vorgeheizt werden. Dies geschieht durch elektrisches Zünden der Flamme mit methanreicherem Gas bei geringer Leistung. Durch stufenweise Steigerung der Leistung nach einem Anfahrplan (Anhang X) kann der Reaktor aufgeheizt werden. Mit Erreichen einer Temperatur von ca. 500 °C an der Messstelle T5 im Außenmantel (Ringspalt), wird auf den geplanten Betriebspunkt umgestellt. Die Anlage kann als stationär betrachtet werden, wenn die Temperaturen über einen Zeitraum von 1 h sich um weniger als 10 K ändern. Der Versuch wird durch Unterbrechen der Methanzufuhr beendet. Ein typischer Versuchsablauf ist in Abbildung 50 aufgeführt.

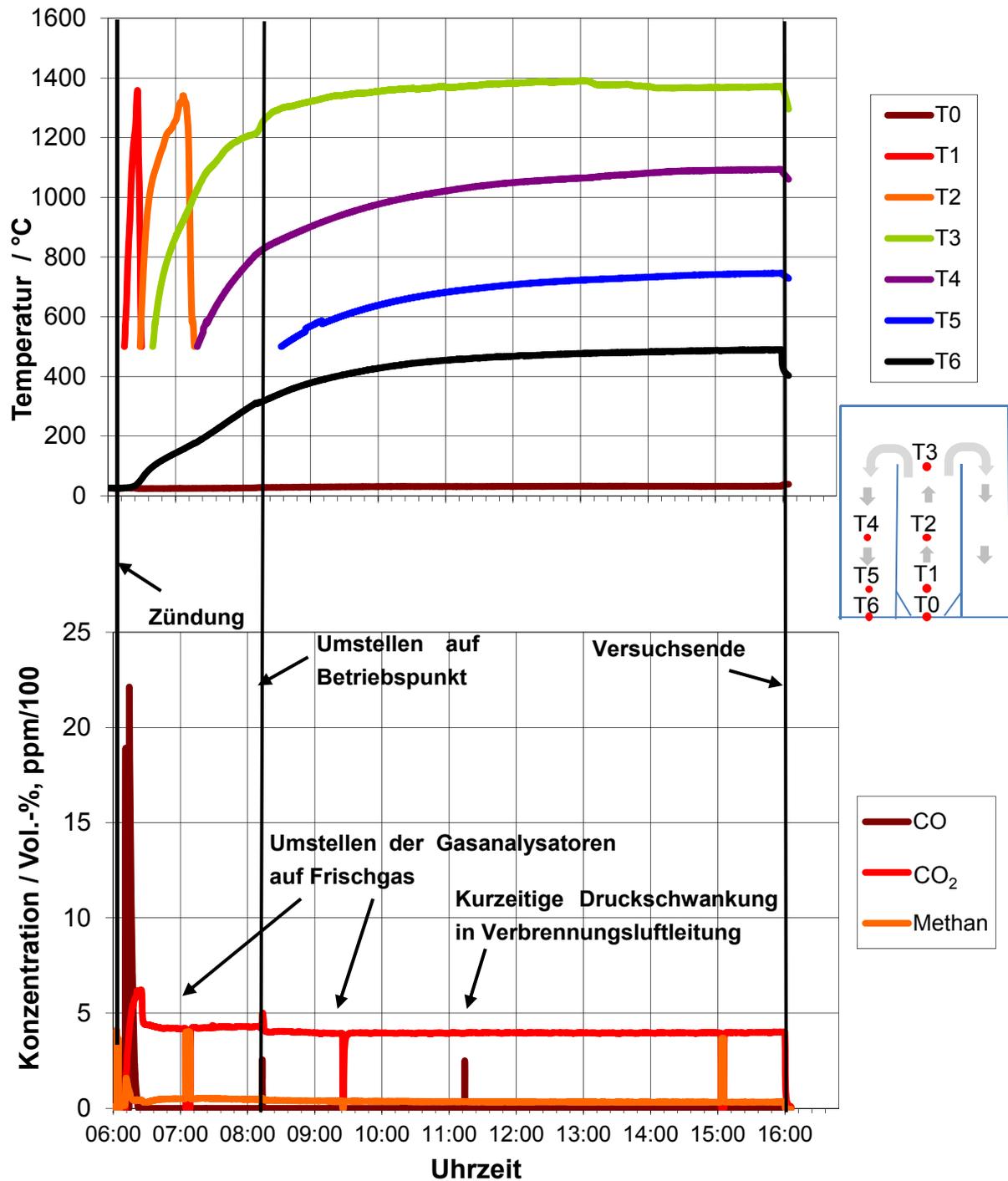


Abbildung 50: Typischer Versuchsablauf anhand Temperaturen und Gaszusammensetzung

Alle Versuche wiesen nach der Zündphase kein Kohlenmonoxid mehr auf (0 ppm). Vereinzelt Spitzen bei Versuchen mit geringem Luftüberschuss sind auf Schwankungen im Druckluftnetz durch parallele punktuelle Entnahme anderer Nutzer zurückzuführen, die zu einem Abfall des Vordruckes am Massendurchflussregler für Luft und damit zu einem kurzzeitig geringeren Verbrennungsluftstrom führten.

Die Temperaturen der Startphase in höherer zeitlicher Auflösung und damit das „Wandern“ der Oxidationsfront das Innenrohr hinauf, sind in Abbildung 51 dargestellt. Charakteristisch ist ein langsamer Anstieg, bis sich das Thermoelement im Zentrum der Umsetzung befindet. Danach erfolgt eine relativ schnelle Abkühlung bis sich die Messstelle auf der Kaltgasseite der Oxidationsfront befindet. Aus dem steilen Abfall lässt sich auf den Temperaturgradienten in der Verbrennungszone schließen.

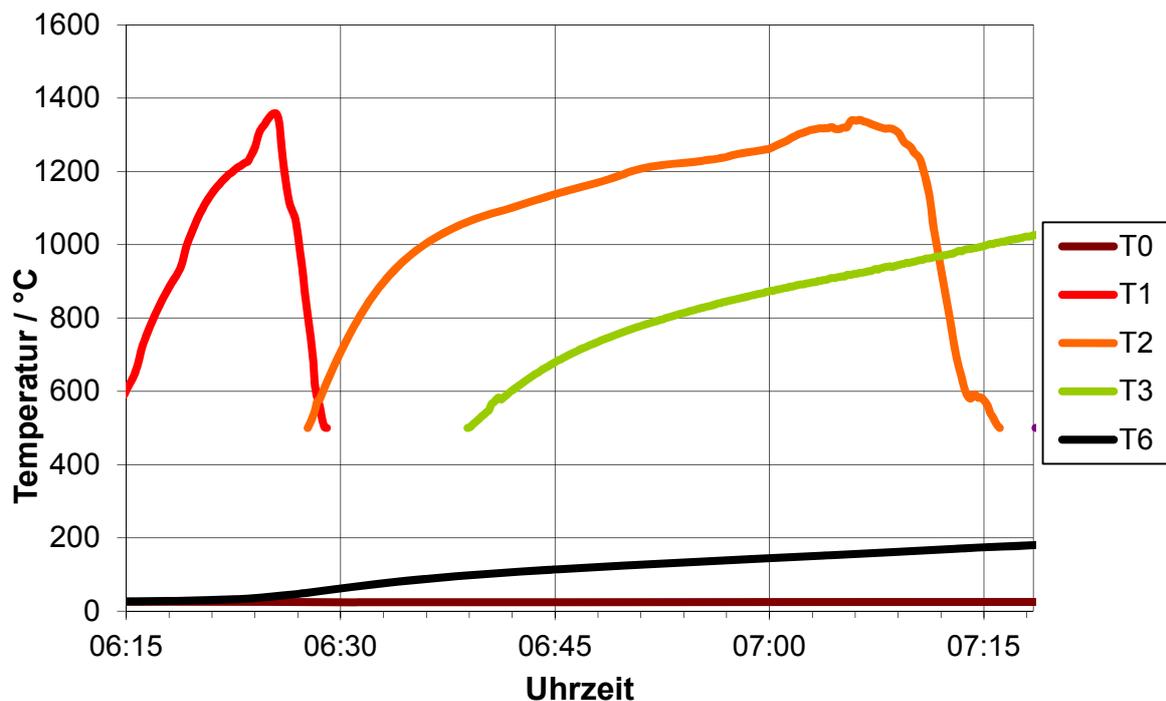


Abbildung 51: Typischer Temperaturverlauf im Innenrohr in der Startphase

Bei allen Betriebspunkten trat ein Schlupfstrom von 8 – 10 % auf, der die Oxidationszone nicht passierte. Dies äußert sich in noch vorhandenen Methan im Abgasstrom. Mit Hilfe der Gasanalyse kann dieser Bypass-Strom quantifiziert werden (Anhang XI). Da parallel meist kein Kohlenmonoxid detektiert werden konnte, trotz Temperaturen von über 800 °C im Außenmantel an Messstelle T5, passiert der Schlupfgasstrom die Trennwand weiter darunter. Nur bei hohen Austrittstemperaturen (T6) kam es zu einer messbaren Konzentration von Kohlenmonoxid. Die Verbindungsstelle zwischen Keramikrohr und Bodenplatte kann als wahrscheinlichste Stelle angesehen werden. Durch eine bessere konstruktive Lösung bzw. einen bezüglich dieser Problematik sensibleren Zusammenbau der Komponenten wird ein Methanschlupf bei weiterem Versuchsbetrieb bzw. bei Neubau zu vermeiden sein.

9.4. Versuchsreihen

Die Versuche im Technikum dienen in erster Linie der Verifizierung der Simulationsergebnisse und zur Demonstration der Funktionalität des zu Grunde liegenden Konzeptes. Es war nicht Ziel den kompletten Betriebsbereich der Versuchsanlage auszuloten. Dementsprechend reduziert sich der Versuchsplan auf wenige aussagekräftige Messreihen.

9.4.1. Versuchsreihe I

Versuchsreihe I bestand aus Versuchen mit Methan-Luft Gemischen. Das molare Äquivalenzverhältnis φ ist dabei die wichtigste Kennzahl:

$$\varphi = \frac{x_{O_2, \text{stöch}}}{x_{O_2}} = \frac{1}{\lambda}. \quad (83)$$

Bezüglich der praktischen Anwendung der Deponieschwachgasentsorgung besteht wenig Relevanz, jedoch eignen sich Versuche mit Methan-Luft Gemischen zum Vergleich mit Literaturdaten, da diese Gasgemische oft als Referenz verwendet werden, z.B. in [69].

Der Gesamtvolumenstrom wurde auf 10,4 m³/h i. N. eingestellt, was einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,5 m/s i. N. entspricht, und das molare Äquivalenzverhältnis durch den Methananteil variiert. Der tatsächliche Luftvolumenstrom lässt sich über den Methangehalt im Brenngas berechnen (Anhang XI). Dies ist möglich unter der Voraussetzung, dass die Dosierung des Methans auf Grund der vollständigen Kalibrierung (Abschnitt 9.1) als exakt betrachtet werden kann. Die Betriebspunkte (BP) mit den wichtigsten Kenngrößen sind in Tabelle 17 aufgeführt. Abweichungen zwischen einzelnen Wiederholungsversuchen sind hauptsächlich auf die ungenaue Luftdosierung zurückzuführen. Bei jedem Versuch konnte die Umsetzung des Methans stabilisiert werden. Alle weiteren Daten sind in Anhang XII zu finden.

Tabelle 17: Betriebspunkte der Versuchsreihe I

Betriebspunkt	Wdhg.	Methangehalt im Gasgemisch / Vol.-%	P_{th} / kW	φ	P_{th} / kW gemittelt	φ gemittelt
BP1 ¹	a	5,19	-	-	4,77	0,52
	b	5,19	-	-		
BP2 ²	a	4,07	3,82	0,404	3,81	0,417 ($\pm 0,014$)
	b	4,07	3,82	0,404		
	c	4,33	3,79	0,431		
BP3 ³	a	2,97	2,80	0,292	2,82	0,310 ($\pm 0,018$)
	b	3,32	2,84	0,327		

Die Temperaturen im stationären Zustand an den Messstellen im Reaktor liefern Aufschluss über die Position der Oxidationsfront (Abbildung 52). Für ein Erstellen eines Temperaturprofils sind diese wegen der geringen Messstellendichte jedoch kaum geeignet. Weiterhin konnten für die Messstellen T1 und T2 erst für die Wiederholungsmessungen b und c nach einer Neukonfiguration der Messdatenaufzeichnung, Temperaturen unter 500 °C erfasst werden.

¹ Für BP1a wurde wegen fehlender Gasanalyse die Gaskonzentrationen für die Auswertung von BP1b übernommen

² Für BP2b wurden wegen fehlender Gasanalyse die Gaskonzentrationen für die Auswertung von BP2a übernommen

³ Für BP3a wurde die mit dem IR-Analysator gemessene Methankonzentration für die Auswertung verwendet

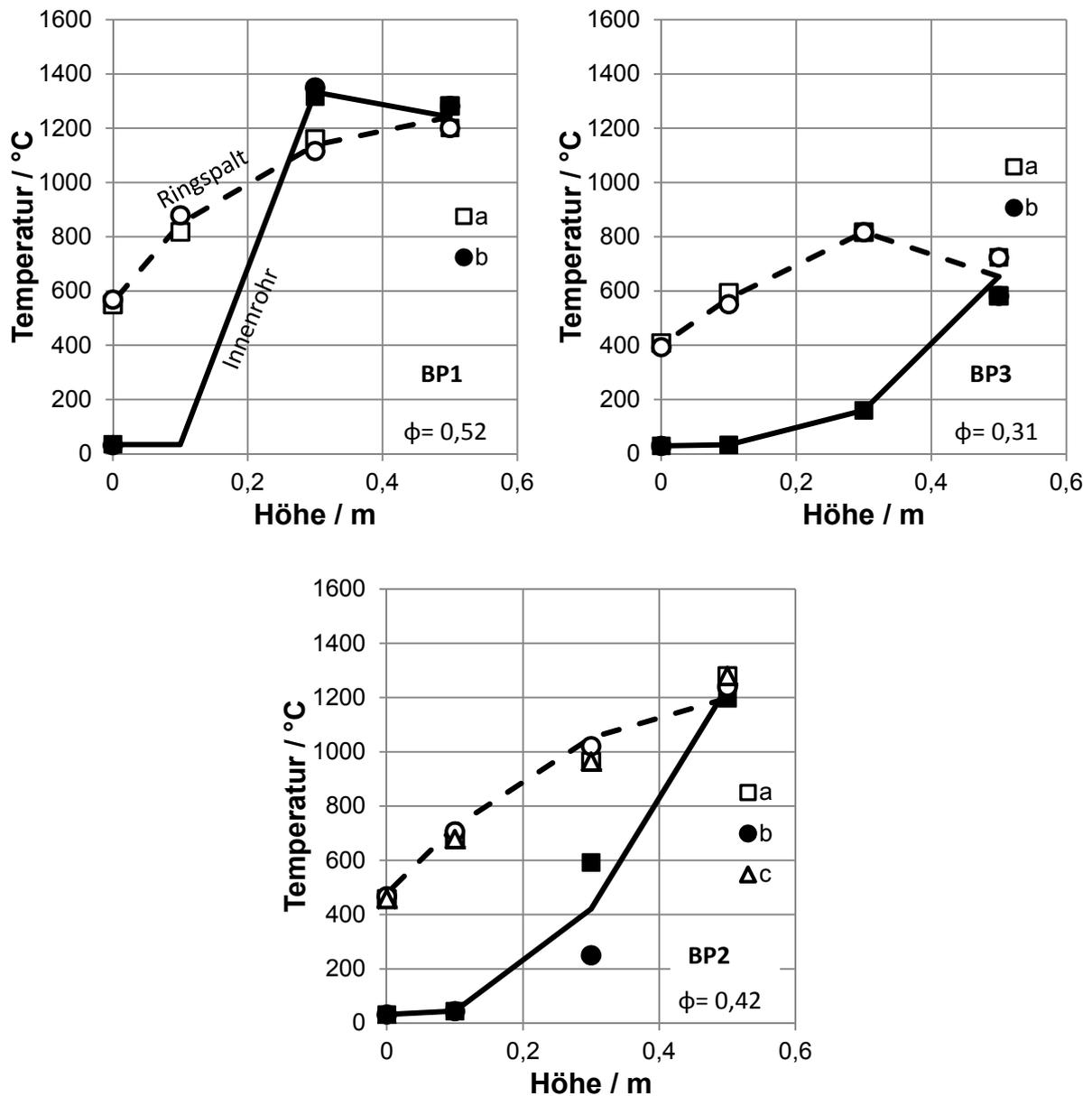


Abbildung 52: Gemessene Temperaturen im stationären Zustand in Versuchsreihe I inklusive Wiederholungsversuche

Trotz Abweichungen zwischen den Wiederholungsversuchen ergibt sich ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses. Mit abnehmendem Methangehalt (abnehmendem ϕ) sinken die Temperaturen und die Oxidationszone (charakteristischer Temperaturanstieg) verschiebt sich nach oben. Bei $\phi=0,52$ befindet sich diese zwischen T1 und T2, bei $\phi=0,42$ zwischen T2 und T3 und bei $\phi=0,31$ um die Messstelle T3, also außerhalb des Innenrohres.

Für den Betriebspunkt BP2c wurde weiterhin das radiale Temperaturprofil an Messstelle T2, vermessen. Die Temperatur im stationären Betrieb von 592 °C deutet darauf hin, dass sich die schmale Oxidationsfront kurz hinter dieser Messstelle befindet (vgl. Abbildung 44 und Abbildung 46). Durch vorsichtiges Herausziehen des keramischen Thermoelements konnten in Abständen von 5 mm die Temperaturen in radialer Richtung bis in das SSiC Rohr hinein aufgenommen werden. Ein erneutes Zurückschieben lieferte weitere Messpunkte (Messung 2). Dieses Zurückschieben war nicht komplett möglich, da sich das Thermoelement nicht in einer Thermolanze befand und so der Weg durch die Schüttung blockiert wurde.

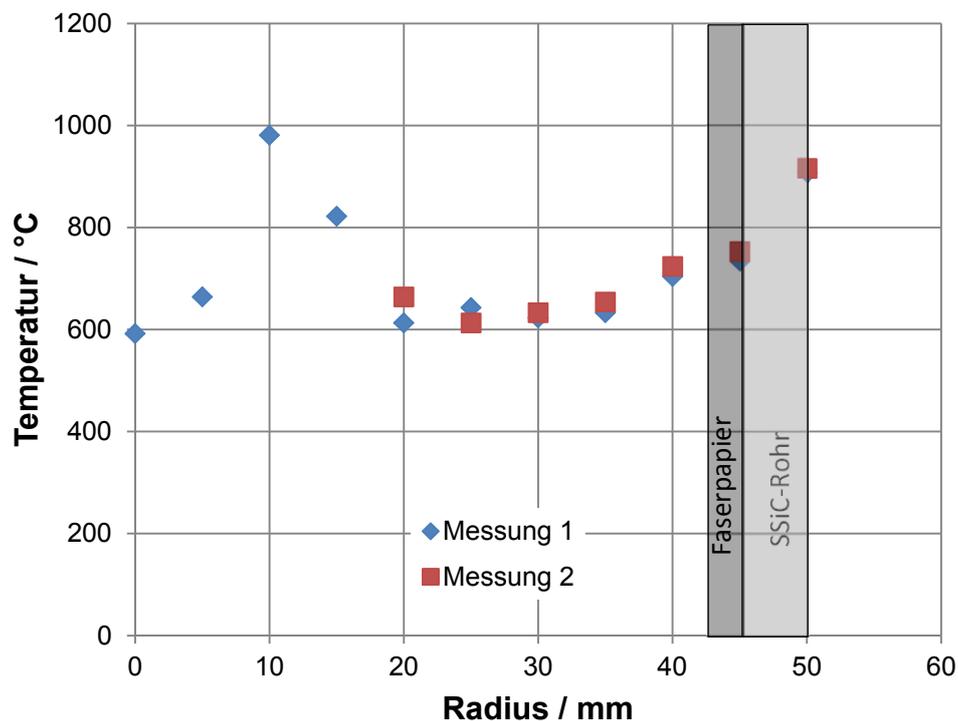


Abbildung 53: Radiales Temperaturprofil BP2c, Messstelle T2

Trotz einer Temperaturspitze bei $r=10$ mm, die belegt, dass sich das Thermoelement kurz vor der Oxidationszone befindet, verläuft das Profil relativ gleichmäßig mit leicht ansteigender Tendenz Richtung Innenrohrwand. Die Messwerte in der Bohrung von Faserpapier und Keramikrohr sind durch selbige stark beeinflusst und nicht repräsentativ für diesen Bereich. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Flammenfront im Testreaktor, trotz Wärmeübertragung vom Außenmantel, durch das keramische Innenrohr relativ gerade verläuft. Es hat sich demnach im Testreaktor wahrscheinlich keine eindeutig konische Flammenfront ausgebildet.

9.4.2. Versuchsreihe II

In Versuchsreihe II war es das Ziel, die Umsetzung von deponiegasähnlichen Gemischen im Testreaktor zu untersuchen und zu demonstrieren. Auf einen Einsatz von Kohlendioxid als wichtige Deponiegas-Komponente wurde verzichtet, da keine wesentlichen Effekte auf die Reaktionskinetik zu erwarten waren. Auf Grund der Gleichgewichtslage im überstöchiometrischen Bereich ist Kohlendioxid nur Reaktionsprodukt. Der fehlende Einfluss wird auch durch die Betrachtung der laminaren Flammgeschwindigkeiten in Anhang XII verdeutlicht. Für gleiche adiabatische Verbrennungstemperaturen konnte nur ein geringer Unterschied zwischen Stickstoff als alleinige Inertkomponente oder 40 % Kohlendioxid im Modell-Deponiegas festgestellt werden. Der Effekt des Kohlendioxids ist somit hauptsächlich ein rein thermischer, der durch einen niedrigeren Methangehalt im Modellgas ebenfalls nachgestellt werden könnte. Zum Beispiel könnte die adiabatische Verbrennungstemperatur eines Modellgases mit 11 Vol.-% Methan und 40 Vol.-% Kohlendioxid (Rest Stickstoff) auch mit einem Methan-Stickstoff-Modellgas mit 8,7 Vol.-% Methan (Rest Stickstoff) erreicht werden.

Als Modellgas kam demzufolge ein Stickstoff-Methan-Gemisch zum Einsatz. Vier Modellgaszusammensetzungen (Methan-Stickstoff) im unteren Deponie-Schwachgasbereich bilden die Basis für diese Versuchsreihe. Dabei wurde bis auf BP10 ($2,365 \text{ m}^3/\text{h}$) der gleiche Nennvolumenstrom ($4,73 \text{ m}^3/\text{h}$) an Modellgas im Reaktor behandelt. Der einzustellende Luftüberschuss beträgt für alle Versuche dieser Reihe $\lambda=1,1$. Unterschiedliche Brenngasvolumenströme stellten sich damit durch den unterschiedlichen Luftbedarf bei geänderten Methangehalt im Modelldeponiegas ein. Die entsprechenden Betriebspunkte mit den wichtigsten Kenngrößen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Betriebspunkte der Versuchsreihe II

Betriebspunkt	CH ₄ im Modellgas in Vol.-%	Wdh.	Volumenstr. Gasgemisch in m ³ /h	CH ₄ im Brenngas in Vol.-%	λ (berechnet)	P _{th} in kW	mittlere P _{th} in kW
BP6	11	a	9,98	5,21	1,060	4,74	4,82
		b	10,06	5,17	1,076	4,65	
BP7	9	a	9,70	4,48	1,176	3,93	3,93
		b	9,70	4,49	1,171	3,93	
BP8	7	a	8,16	4,063	1,084	3,02	3,02
		b	8,05	4,115	1,052	3,02	
BP9	5	a	7,20	3,328	1,054	2,19	2,19
		b	6,89	3,434	1,176 ⁴	2,19	
BP10 ⁵	5	a	3,60	3,434	1,054	1,18	1,10

Der beabsichtigte Luftüberschuss von $\lambda=1,1$ konnte gut eingestellt werden. Einzig für BP9b errechnete sich ein Wert <1 . CO konnte jedoch nicht im Abgas detektiert werden, so das trotz dem davon auszugehen ist, dass ein Luftüberschuss vorhanden war und eine Falschmessung bei der Bestimmung der Frischgaszusammensetzung vorliegt. Aus diesem Grund wird in Tabelle 18 an dieser Stelle eine Berechnung der Luftzahl an Hand der Rauchgaszusammensetzung vorgenommen.

⁴ Berechnung der Luftzahl λ für BP9b über die Rauchgaszusammensetzung

⁵ Halbierter Gasstrom gegenüber BP9, Gasanalyse wegen Wartungsarbeiten nicht möglich. Die Daten wurden von BP9a übernommen

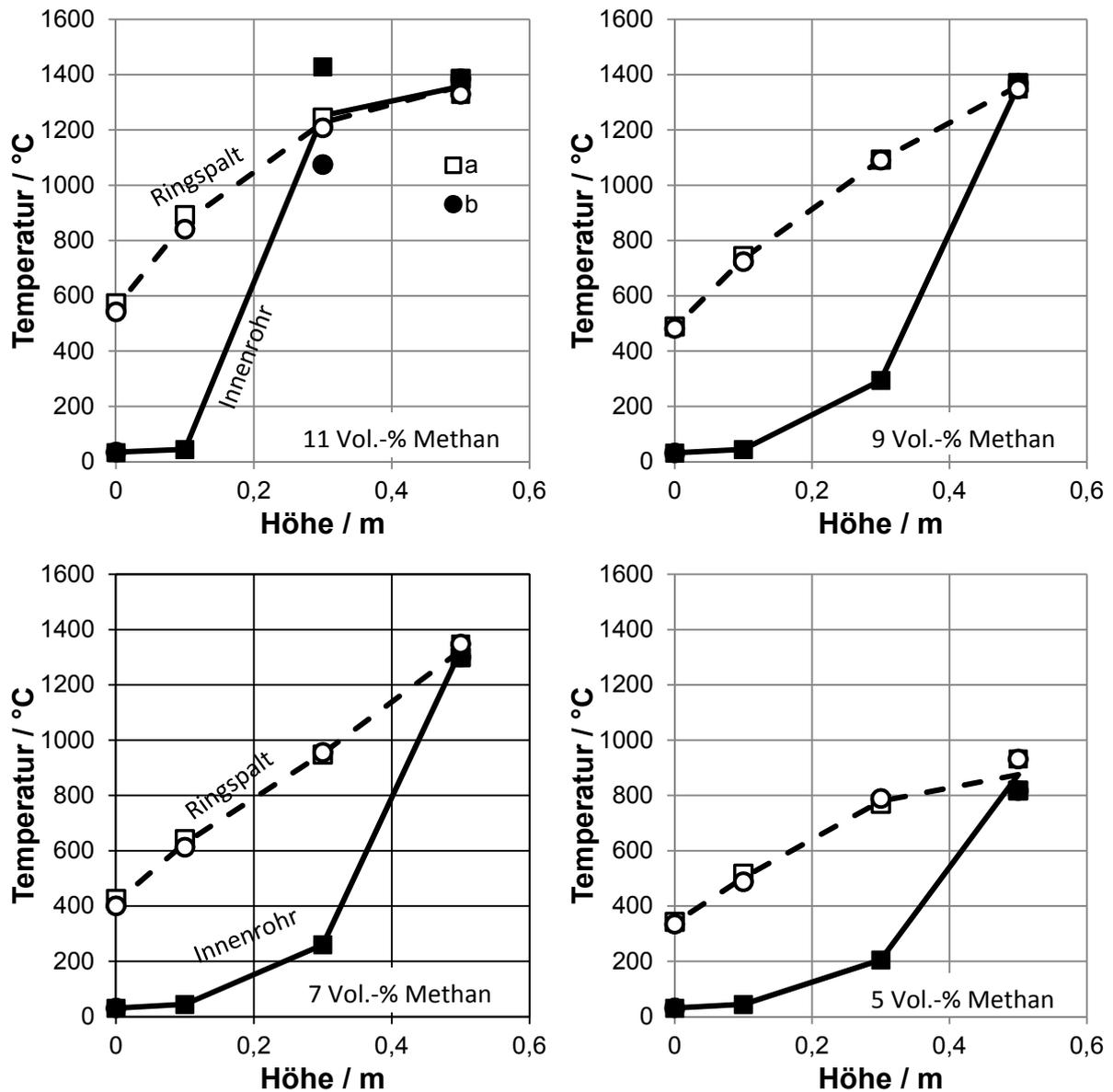


Abbildung 54: Gemessene Temperaturen im stationären Zustand für Versuchsreihe II inklusive Wiederholungsversuche

In Abbildung 54 sind die gemessenen Temperaturen im stationären Zustand enthalten. Analog zu Versuchsreihe I konnten nur für die Wiederholungsversuche (b) an den Messstellen T1 und T2 nach der Neukonfiguration der Messdatenaufzeichnung Temperaturen unter 500 °C erfasst werden (Abschnitt 9.2.).

Trotz Unterschiede in den Temperaturen bei der Wiederholungsmessung, ist der Trend zu sinkenden Temperaturen mit sinkendem Methangehalt im Deponiegas eindeutig. Für alle Versuche wurde stationärer Betrieb, wie unter Abschnitt 9.3. definiert, erreicht. Die Methanumsetzung war bis auf den Schlupfgasstrom vollständig. Eine Verschiebung der Oxidationsfront ist nur anhand der Temperaturen des BP6 (11 Vol.-% Methan im

Modellgas) offensichtlich. Die Oxidationsfront befindet sich dabei zwischen den Messstellen T1 und T2, für alle weiteren Versuche zwischen T2 und T3. Für BP9 (5 Vol.-% Methan im Modellgas) ist es auf Grund der geringen Temperaturdifferenz zwischen T3 und T4 durchaus möglich, dass die Umsetzung schon außerhalb des keramischen Innenrohres stattfand.

BP10 unterscheidet sich von den übrigen Versuchen der Versuchsreihe II durch einen halbierten Modelldeponiegasstrom. Dieser Einfluss ist in Abbildung 55 dargestellt.

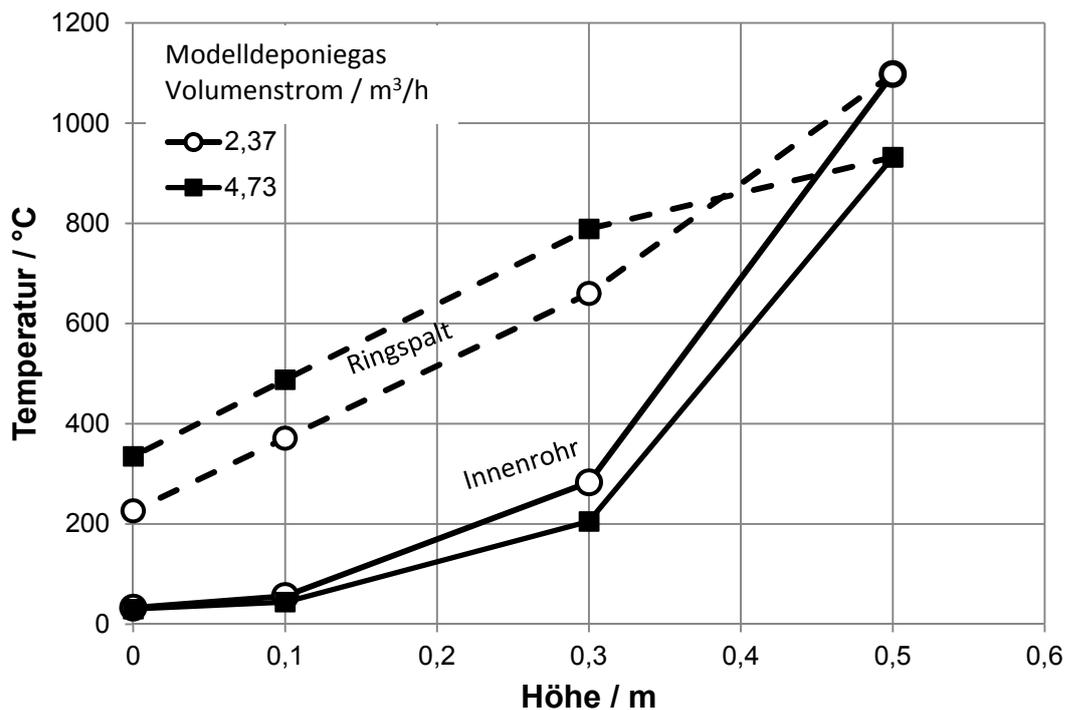


Abbildung 55: Einfluss des Modellgasvolumenstroms (Vergleich der Versuchspunkte BP9b und BP10a)

Durch die längere Verweilzeit bei geringerer Gasbelastung des Reaktors, erfährt das Gas eine verstärkte Aufheizung, was in höheren Temperaturen im Innenrohr (T1 und T2) sichtbar wird. Der maximale Wert an Messstelle T3 ist für den geringeren Volumenstrom deutlich höher. Die Temperaturen im Mantel sind auf Grund der höheren spezifischen Wärmeverluste niedriger. Die Oxidationszone konnte im Innenrohr zwischen Messstelle T2 und T3 stabilisiert werden. Insgesamt sind, wie zu erwarten war, zwei konträre Einflüsse auf die Stabilisierung zu beobachten. Eine Reduzierung des Volumenstroms verbessert die Stabilisierung, da höhere Vorwärmtemperaturen im Innenrohr erreicht werden und geringere effektive Flammgeschwindigkeiten auf Grund der geringeren Strömungsgeschwindigkeit notwendig sind. Die verminderte Leistung erhöht jedoch den relativen

Anteil der Wärmeverluste an die Umgebung, was sich in geringeren Austrittstemperaturen bemerkbar macht.

Im Quervergleich von Versuchsreihe I und II kann der Einfluss der Sauerstoffkonzentration dargestellt werden, da für BP1 und BP6 annähernd gleiche Volumenströme ($10,0 \text{ m}^3/\text{h}$) und Methangehalte im Gasmisch (5,2 Vol.-%) vorlagen. Da sich die gemessenen Temperaturen wenig unterschieden, ist in der entsprechenden Abbildung 56 eine Änderung der Darstellungsform gegenüber den vorangegangenen Abbildungen vorgenommen worden.

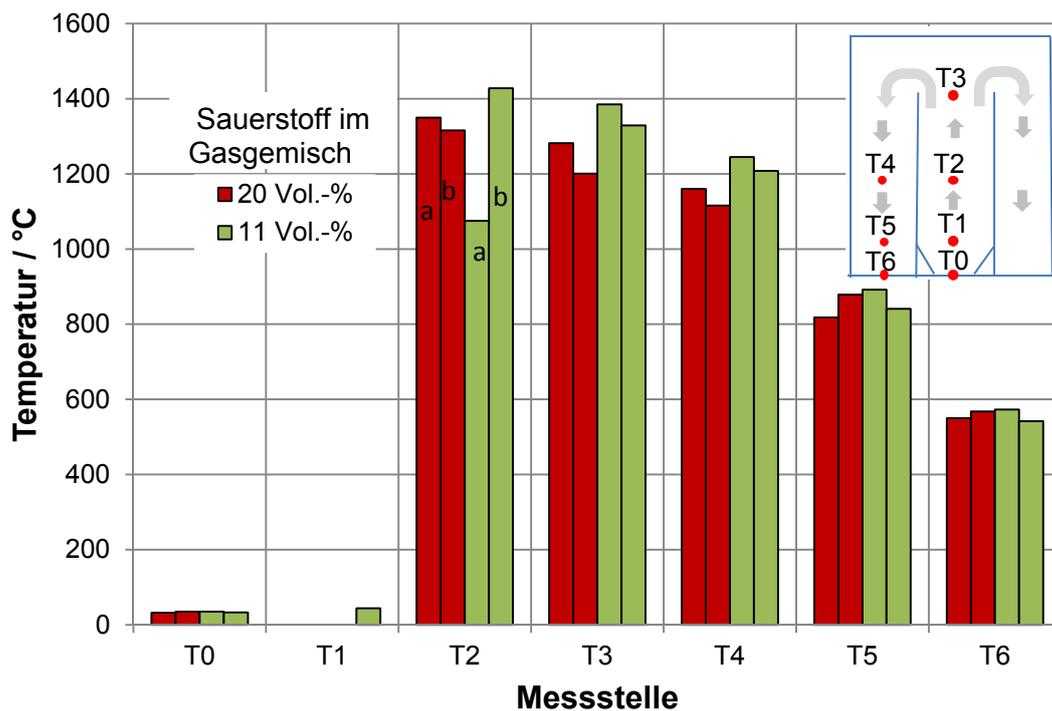


Abbildung 56: Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die gemessenen Temperaturen im stationären Zustand anhand BP1 und BP6 (gemittelte Sauerstoffkonzentrationen für Wiederholungsversuche)

Bezüglich der Stabilität sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Einzig die Verbrennungstemperaturen (T2, T3, T4) sind leicht höher bei geringerem Sauerstoffgehalt des Gases. Die adiabatische Verbrennungstemperatur mit dem höheren Sauerstoffanteil liegt auf Grund dessen höherer Wärmekapazität gegenüber Stickstoff niedriger. Die Unterschiede sind jedoch so gering, dass sie für die Erklärung der Temperaturunterschiede ungeeignet sind. So liegt bei einem Methangehalt von 5,2 Vol.-% die adiabatische Verbrennungstemperatur mit 11 Vol.-% Sauerstoff bei 1529 K und mit 20 Vol.-% bei 1524 K. Eine mögliche Erklärung ist in der erhöhten Flammengeschwindigkeit durch die höhere Sauerstoffkonzentration zu sehen (Anhang XII). Auch wenn dies auf Grund des

relativ weiten Messstellenabstandes nicht direkt sichtbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Oxidationszone, und damit die maximale Temperatur, bei 20 Vol.-% Sauerstoff und sonst gleichen Bedingungen weiter unten im Innenrohr liegt. Die Strecke für Wärmeverluste durch die Innenrohrwand nach der Verbrennungszone ist dementsprechend länger. Somit verschiebt sich auch das Temperaturprofil, so dass die in Abbildung 56 erkennbaren Unterschiede zu Stande kommen. Dem gegenüber steht jedoch der Effekt, dass dadurch auch die Übertragungsfläche für Wärme an das kalte Gasgemisch sinkt. Auf Grund der Beobachtungen wird der ersteren Effekt jedoch überwiegen.

9.4.3. Superadiabatischer Betrieb

Wesentliches Merkmal des Konzeptes der internen Rekuperation, ist eine superadiabatische Temperatur im Reaktor, d.h. es treten Temperaturen jenseits der auf den Eintrittszustand des Gases bezogenen adiabatischen Temperaturerhöhungen auf. Für alle Betriebspunkte wurde mit Hilfe des Chemkin Moduls „Equilibrium“ die adiabatische Verbrennungstemperatur für eine Kaltgastemperatur von 300 K berechnet. Dieser Wert entspricht in etwa der Temperatur T_0 aller Versuche. Eine Gegenüberstellung mit den höchsten gemessenen Temperaturen im stationären Betrieb zeigt Abbildung 57.

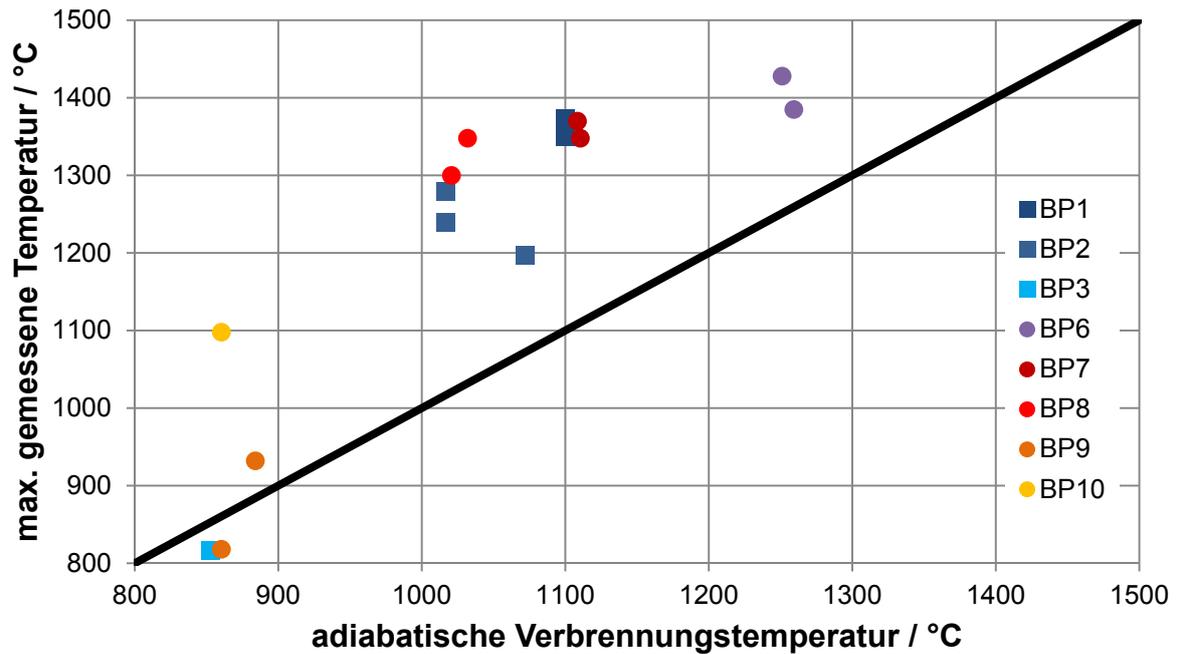


Abbildung 57: Gegenüberstellung der adiabatischen Verbrennungstemperaturen und der maximal gemessenen Temperaturen im stationären Betrieb.

Für nahezu alle Betriebspunkte konnten im stationären Zustand, Temperaturen meist deutlich oberhalb der adiabatischen Verbrennungstemperatur gemessen werden. Allein für sehr geringe Methangehalte (BP9, BP3) konnte dies nicht bestätigt werden. Dabei gilt es aber zu beachten, dass sich für entsprechende Betriebspunkte die Oxidationszone möglicherweise schon außerhalb des Innenrohres befindet, wo eine noch geringere Messpunktdichte herrscht. Es ist daher wahrscheinlich, dass der superadiabatische Bereich zwar vorhanden, aber nicht messtechnisch erfassbar ist.

9.4.4. Post-Mortem-Begutachtung

Nach Beendigung der Versuchsreihe erfolgte ein Ausbau der Schüttung und des Innenrohres. Als wichtigste Tatsache ist festzustellen, dass das SSiC-Rohr mechanisch einwandfrei erhalten ist und keine Risse aufweist. Dies bestätigt die Hypothese, dass der beobachtete Schlupfstrom an der Verbindungsstelle von Innenrohr und Grundplatte aufgetreten ist. In nachfolgender Abbildung ist das SSiC-Rohr nach dem Ausbau dargestellt.



Abbildung 58: SSiC-Rohr nach Beendigung der Versuchsreihen

Das Al_2O_3 -Faserpapier an der Innenseite war wie erwartet versprödet, aber teilweise mit dem SSiC-Rohr verbunden. An der Außenseite, die in direkten Kontakt mit den Al_2O_3 -Ringen war, kam es im heißen oberen Teil zur Ausbildung einer milchigen, glasigen Schicht, die jedoch nicht einheitlich ist. Teilweise waren die Raschig-Ringe leicht mit dem Rohr verbunden. Diese Beobachtungen sind ein eindeutiges Indiz für zu vermutende Festkörperreaktion. Eine Möglichkeit wäre die Bildung von Alumosilikaten. Als Ausgangsmaterial ist hier SiO_2 anzusehen, dass sich unter oxidierender Atmosphäre auf der Oberfläche des SSiC bildet [142]. In Abbildung 59 ist deswegen das entsprechende Phasendiagramm für das System SiO_2 - Al_2O_3 dargestellt.

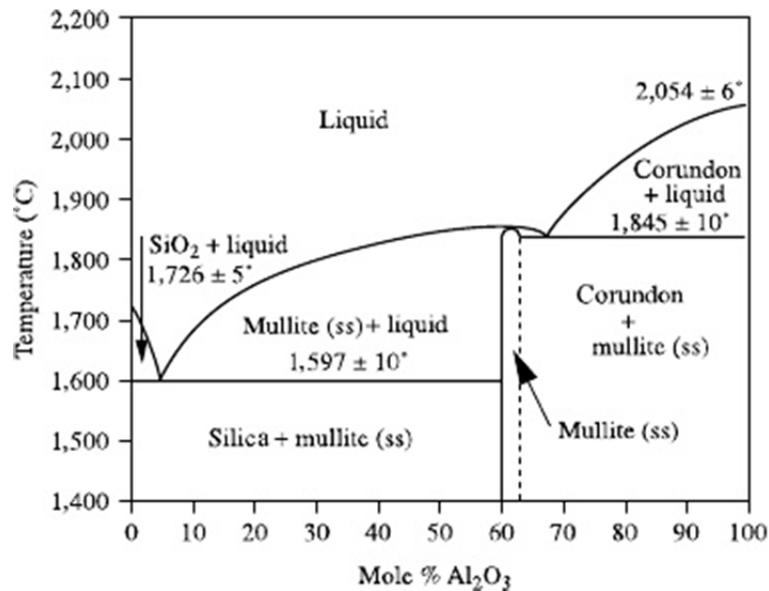


Abbildung 59: Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [141, Abschnitt 6.6]

Das SiO_2 würde mit dem Al_2O_3 möglicherweise zu Sillimanit (Al_2SiO_5) oder Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) reagieren. Diese Phasen sind für die Stabilität des Rohres aber eher unkritisch, da selbst am Eutektikum eine Schmelztemperatur von 1600 °C vorliegt, die im Prozess wahrscheinlich so nicht erreicht wurde. Weiterhin wäre eine Bildung von Christobalit aus dem SiO_2 bei Temperaturen ab 1100 °C möglich [142, Kap. 2.6], was ebenfalls die weiße Färbung erklären kann. Es kann jedoch eine eindeutige Verglasung am ausgebauten Rohr festgestellt werden, was ein Indiz dafür ist, dass sich Schmelzen gebildet haben. Dies kann durch den Kontakt von Alkalien und SiO_2 geschehen. Alkalien sind bis zu $0,5\text{ Ma.}\%$ im Material der eingesetzten Raschig-Ringe enthalten. Eine endgültige Klärung der gebildeten Phasen kann jedoch nur eine Röntgenanalyse liefern

Ob die verwendete Konfiguration des Innenrohres für einen Langzeitbetrieb geeignet oder ob die beobachtete Korrosion fortschreitet und letztendlich zur Zerstörung des SSiC führt kann nicht abschließend bewertet werden. Eine Möglichkeit diese beobachteten Effekte zu unterbinden, ist das Aufbringen einer Beschichtung aus Mullit, wie sie schon bei der Herstellung der Katalysatoren zur Anwendung kam (Abschnitt 6.1.).

9.5. Fazit

Nach erfolgreichem Aufbau einer Technikumsanlage konnte das Prinzip der internen Rekuperation bei der Umsetzung von Schwachgasen in porösen Medien demonstriert werden.

Die Versuchsanlage wird mit Reichgas über Elektroden gezündet und nach einer Aufheizphase auf das entsprechende Schwachgas umgestellt. Ein superadiabatischer Betrieb war für fast alle Versuche nachweisbar. Alle Versuche erreichten stets eine stationäre Umsetzung des Methans mit minimalen Methangehalten im Brenngas bis zu 3 Vol.-% (Versuchsreihe I) bzw. im Modelldeponiegas bis zu 5 Vol.-% (Versuchsreihe II). Die Oxidationszone stabilisiert sich in den meisten Fällen im Inneren des SSiC-Keramikhohr. Die Lage ändert sich folgerichtig mit Änderung der Betriebsbedingungen.

Neben der ersten experimentellen Charakterisierung des Betriebsbereiches und der Einflüsse von Methangehalt, Sauerstoffgehalt und Volumenstrom, kann diese repräsentative Auswahl von Versuchspunkten als Basis für die Validierung des CFD-Modells dienen.

10. Validierung des Modells, Variation des porösen Mediums und Upscaling

10.1. Modellvalidierung anhand der stationären Betriebspunkte

Das für die Auslegung der Anlage und für die Versuchsplanung verwendete CFD Modell und die Geometrie der Versuchsanlage unterschieden sich in der Dicke des Keramikfaserpapiers und der Isolationsstärke an der Stirnseite (siehe Abschnitt 9.1.). Für die Validierung musste das CFD-Modell entsprechend modifiziert werden. Die Dicke des Keramikfaserpapiers von 3 mm auf 2 mm erfolgte durch eine entsprechende Modifizierung des Gitters. Die doppelte Isolationsstärke an der Stirnseite gegenüber der Mantelfläche wurde, unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit von der Dicke, durch eine Verdopplung des Wärmedurchgangswiderstandes an der Stirnseite implementiert. Die Simulation des stationären Zustandes der Betriebspunkte erfolgte mit um den Schlupfstrom verminderten Volumenstrom der jeweiligen Wiederholungsversuche. Die keramisch ummantelten Thermoelemente repräsentieren die Temperaturen der festen Matrix, da analog eines Füllkörpers ein Wärmeübergang vom Gas zum Thermoelement stattfinden muss. Die Simulationsrechnungen erfolgten mit dem Initialisierungstemperaturfeld 2, da dies auch den Temperaturverhältnissen im vorgewärmten Reaktor vor der Umstellung auf den Schwachgas-Betriebspunkt am besten entspricht. Aus den simulierten Temperaturfeldern können die Verläufe der Feststofftemperatur entlang der Achse ($r=0$ m) und entlang des Außenmantels ($r=0,075$ m) ausgelesen und mit den Messdaten verglichen werden (Abbildung 60).

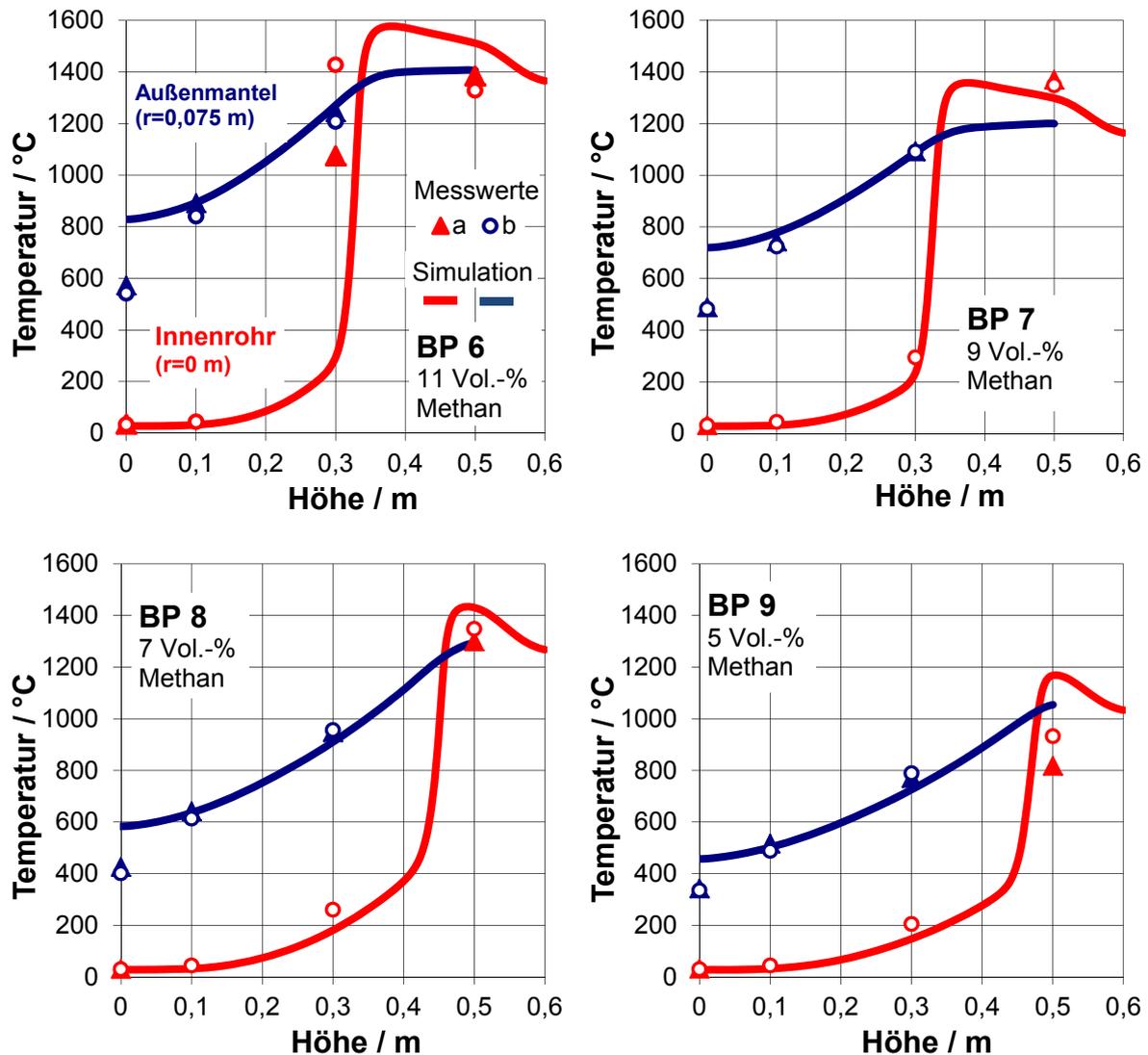


Abbildung 60: Simulierte und berechnete axiale Schüttungstemperaturen der Versuchsreihe II (BP6-9) für verschiedene Methangehalte im Modelldeponiegas (Wiederholung a und b)

Die berechneten Temperaturen verhalten sich wie zu erwarten war. Mit sinkendem Methangehalt im Modelldeponiegas sinken die Maximaltemperaturen und die Oxidationsfront verschiebt sich nach oben. Das verwendete Modell kann die experimentellen Ergebnisse weitestgehend sehr gut beschreiben. Die größere Abweichung der Austrittstemperatur (Außenrohr; $x=0$ m) war absehbar, da im Modell die Wärmeabfuhr an der Unterseite (Gasaus- und Einlass) vernachlässigt wurde. Dies erfolgte, da kein entscheidender Einfluss dieser Vereinfachung auf die Stabilisierung der Reaktionszone im Innenrohr zu erwarten war. Unter Berücksichtigung der Modellierungsergebnisse treten die größten Schwankungen in den Temperaturen der jeweiligen Wiederholungsversuche in unmittelbarer Nähe zur Oxidationsfront auf (z.B. BP6 und BP9). Dies liegt darin begründet,

dass die Temperaturen durch den dort herrschenden hohen Gradienten stark abhängig von Schwankungen der Randbedingungen sind. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass die durch die Wahl des Initialisierungs-Temperaturfeldes hervorgerufene Bifurkation (siehe Abschnitt 8.3.3.) auch in der Realität vorhanden ist. Abbildung 61 zeigt den Vergleich der gemessenen Temperaturen der Versuchsreihe I und den entsprechenden berechneten axialen Profilen sowie den Trend der berechneten Oxidationsfronhöhe.

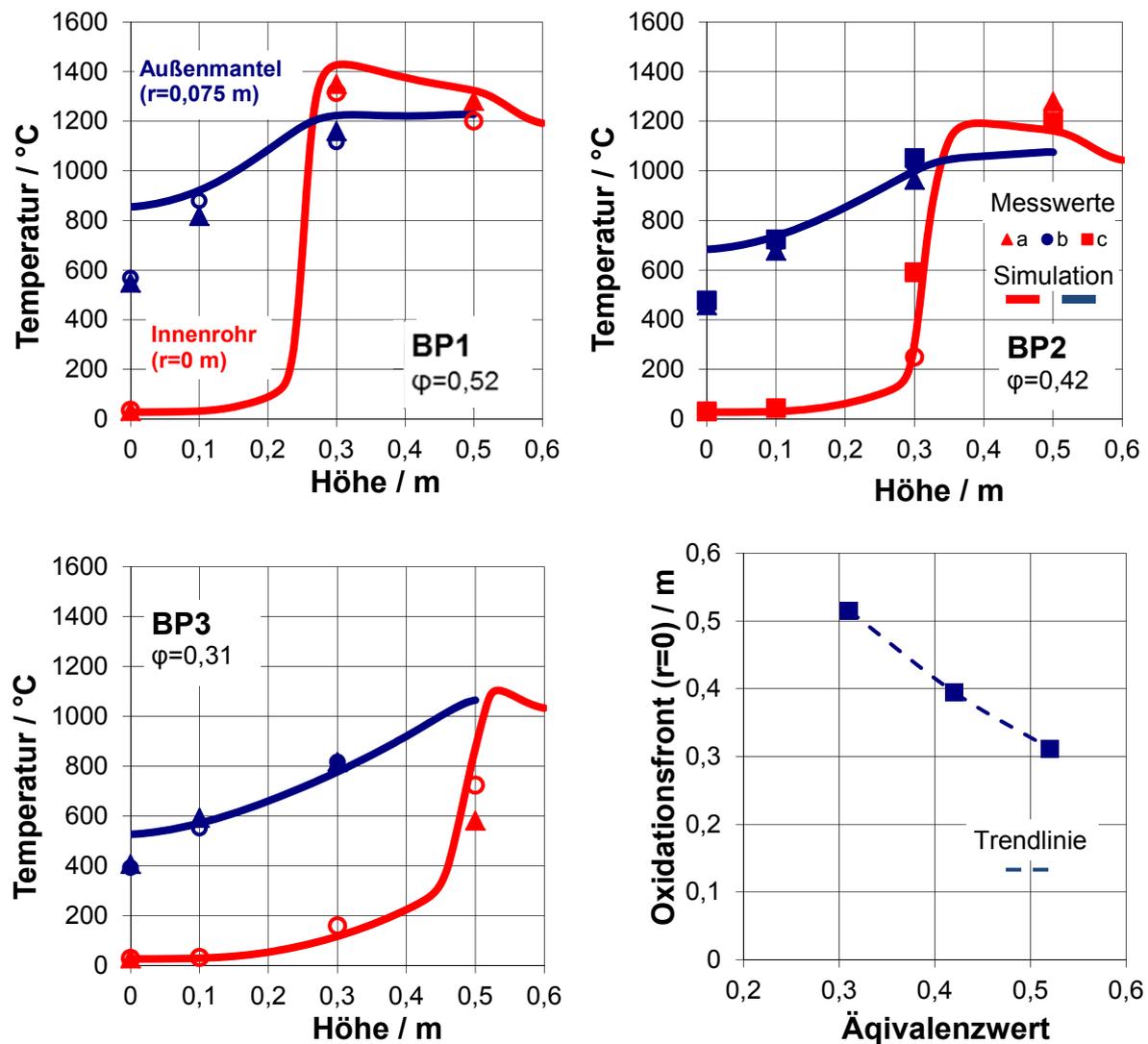


Abbildung 61: Simulierte und berechnete axiale Schüttungstemperaturen der Versuchsreihe I (BP1-3, Wiederholung a, b, und c) sowie berechnete Oxidationsfronhöhe

Insgesamt konnte die Betriebscharakteristik der Versuchsanlage sowohl in der Lage der Oxidationsfront als auch in der Höhe der Temperaturen bzw. des superadiabatischen Bereiches sehr gut abgebildet werden. Die Validierung ist dementsprechend als erfolgreich zu betrachten. Auf dieser Basis können Modifikationen der Materialien (z.B. poröse Matrix) als auch der Größe der Anlage durchgeführt werden.

10.2. Einsatz von Schaumkeramiken

Der Einsatz von Schaumkeramiken, insbesondere aus SSiC, als poröse Matrix in Brennern bzw. Reaktoren bietet gegenüber Schüttungen einige wesentliche Vorteile:

- höhere Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes,
- geringere Porosität und
- geringerer Druckverlust.

Nachteilig ist die je nach Material mehr oder weniger ausgeprägte Anfälligkeit gegenüber Thermospannungen, die zum Reißen des Monolithen führen können. Weiterhin besitzen nicht-oxidische Keramiken, wie SSiC, eine geringere Stabilität in oxidierender Atmosphäre als z.B. Aluminiumoxid. Bezüglich des Einsatzes im Schwachgasbrenner ist die erhöhte Wärmeleitfähigkeit von Vorteil. Dem gegenüber stehen jedoch eine geringere Dispersion, und damit ein geringerer Wärmetransport durch strömungsbedingte Konvektion. Wichtige Parameter auf Basis der in der Arbeit verwendeten Korrelationsgleichungen sind in nachfolgender Tabelle (Tabelle 19) dargestellt.

Tabelle 19: Vergleich von ausgewählten Parametern für Schüttung aus Raschig-Ringen und verschiedenen offenzelligen SSiC-Schäumen (Berechnungen nach Gleichungen in Abschnitt 5.6.)

	Raschig-Ringe	offenzellige Schaumkeramik		
Material	Al ₂ O ₃	SSiC	SSiC	SSiC
Abmessung	15 x 15 x 3 mm	10 ppi	20 ppi	30 ppi
Porosität	62,5 %	90,75 %	90,65 %	90,85
S _v in (m ² /m ³)	315	500	1100	1760
effektive Parameter; Bezugstemperatur 25 °C (1000 °C); Leerrohrgeschwindigkeit 0,51 m/s (i.N.)				
λ _{eff} in W/m/K ⁶	0,74 (1,68)	2,49 (3,88)	2,88 (2,52)	2,99 (2,11)
h _v in W/m ³ /K	2,6 10 ⁴ (6,5 10 ⁴)	7,03 10 ⁴ (1,15 10 ⁵)	9,42 10 ⁴ (1,55 10 ⁵)	1,12 10 ⁵ (1,84 10 ⁵)
D _{eff,rad} in m ² /s	2,45 10 ⁻³ (1,04 10 ⁻²)	3,59 10 ⁻⁴ (1,63 10 ⁻³)	1,7 10 ⁻⁴ (7,45 10 ⁻⁴)	1,12 10 ⁻⁴ (4,73 10 ⁻⁴)
dp/dl in pa/m	344 (2320)	172 (1260)	329 (2580)	400 (3200)

Im Vergleich zu den relativ groben Raschig-Ringen, besitzt nur der Schaum mit 10 ppi Porendichte einen geringeren Druckverlust. Die effektive Ruhewärmeleitfähigkeit ist für SSiC-Schäume signifikant höher wobei die Differenz, durch die stärker ins Gewicht fallende

⁶ Richtung stehender Zelle bei SSiC Schaumkeramiken

Wärmestrahlung, bei höheren Temperaturen geringer ausfällt. Bedingt durch die längeren Mischungswege der betrachteten Raschig-Ringe, auf Grund der Partikelgröße, ist die effektive Dispersion im Vergleich zur Schaumkeramik um etwa eine Größenordnung höher. Der volumetrische Wärmeübergangskoeffizient für den Wärmetransport zwischen fester Matrix und Gas ist für die Raschig-Ringe geringer. Der Grund dafür ist vor allem in der geringeren spezifischen geometrischen Oberfläche gegenüber Schaumkeramiken zu finden. Mittels der einfachen Betrachtung wichtiger effektiver Transportparameter kann der Einfluss auf Grund der durchaus unterschiedlichen Vorteile der einzelnen Materialien nicht vorausgesagt werden.

Im Modell wurde deswegen für die Simulation des Referenzfalls die Schüttung im Innenrohr durch Schaumkeramik ersetzt. Anhand der Temperaturverteilungen im Gas erfolgte eine Beurteilung des Einflusses der verschiedenen Schaumkeramiken.

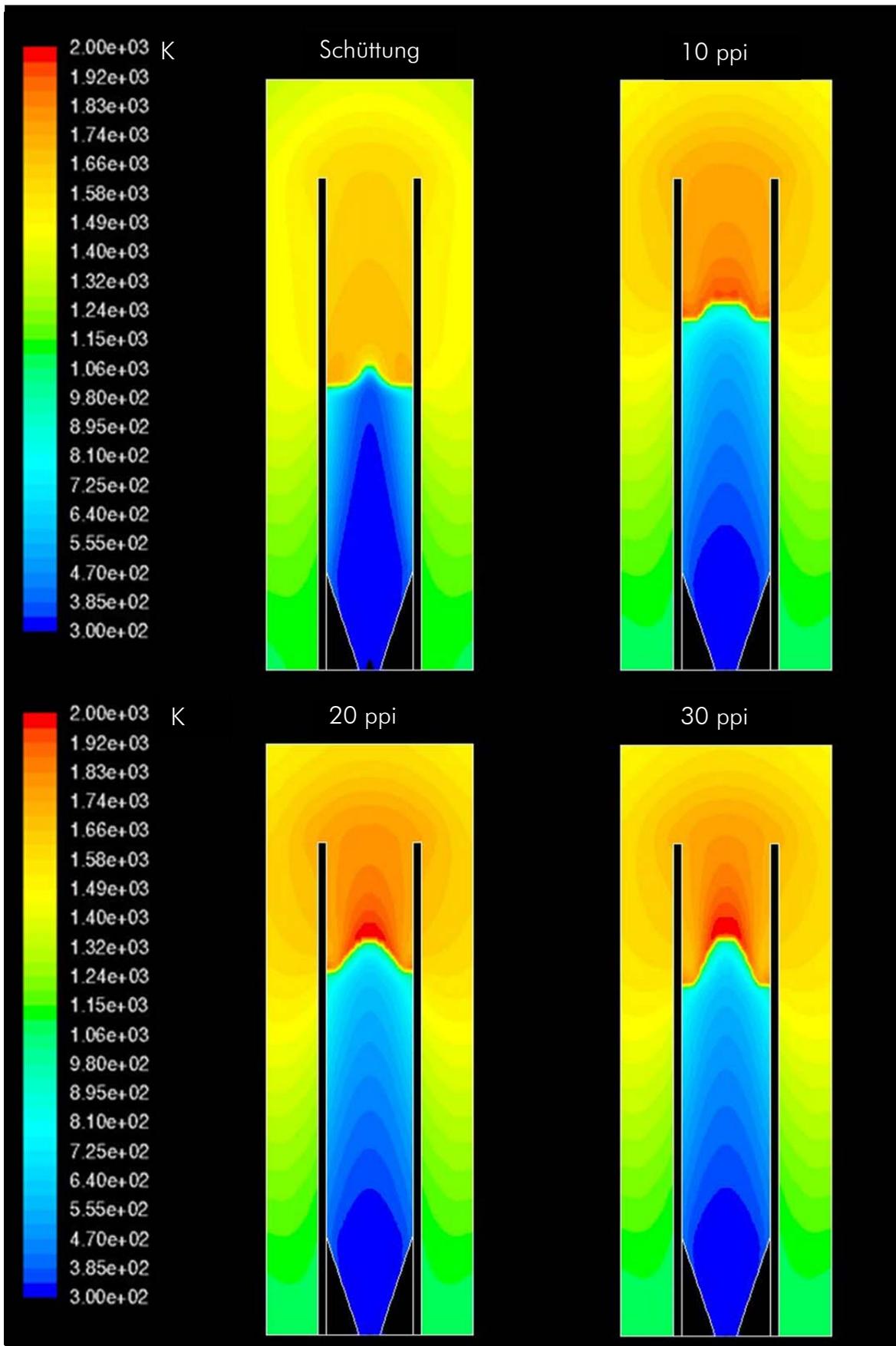


Abbildung 62: Einfluss der Schaumkeramik im Innenrohr auf die Temperaturverteilung (Gastemperatur)

Anhand der Temperaturfelder des Gases ist vor allem ein Einfluss der verschieden gearteten SSiC-Schäume auf die Höhe der Temperaturen in der Oxidationszone auszumachen. Die Zone der maximalen Temperatur befindet sich für den Fall einer Schüttung eher in Wandnähe des Innenrohrs, wogegen für die Schaumkeramik diese sich in axialer Lage befindet. Weiterhin ist die maximale Temperatur gegenüber der Schüttung höher und steigt leicht mit Zunahme der Porendichte. Auf Grund der besseren Wärmeleitfähigkeit der Schäume ist die Vorwärmung intensiver, was sich in einem geringeren radialen Temperaturgradienten in der Vorwärmzone zeigt. Der wesentliche Effekt durch den Einsatz von Schäumen, ist somit die höhere Eindringtiefe der Vorwärmung, die im betrachteten Fall im Gegensatz zur Schüttung bis zur Rohrmitte reicht und so auch zu den höheren Temperaturen der Oxidationszone an dieser Stelle führt.

Die Dispersion steigt mit abnehmender Porendichte und ist für die Schüttung am höchsten (Tabelle 19). Dadurch intensiviert sich der Wärme- und Stofftransport und die Oxidationsfront flacht folgerichtig ab. Diese liegt in der axialen Position jedoch bei allen Schäumen etwa gleich, leicht über der der Schüttung.

Die eindimensionale Darstellung der Temperaturen des Innenrohres in Wandnähe parallel zur Strömungsrichtung liefert Aufschluss über die Temperatur bei der die Oxidation, gekennzeichnet von einem starken Temperaturanstieg, einsetzt.

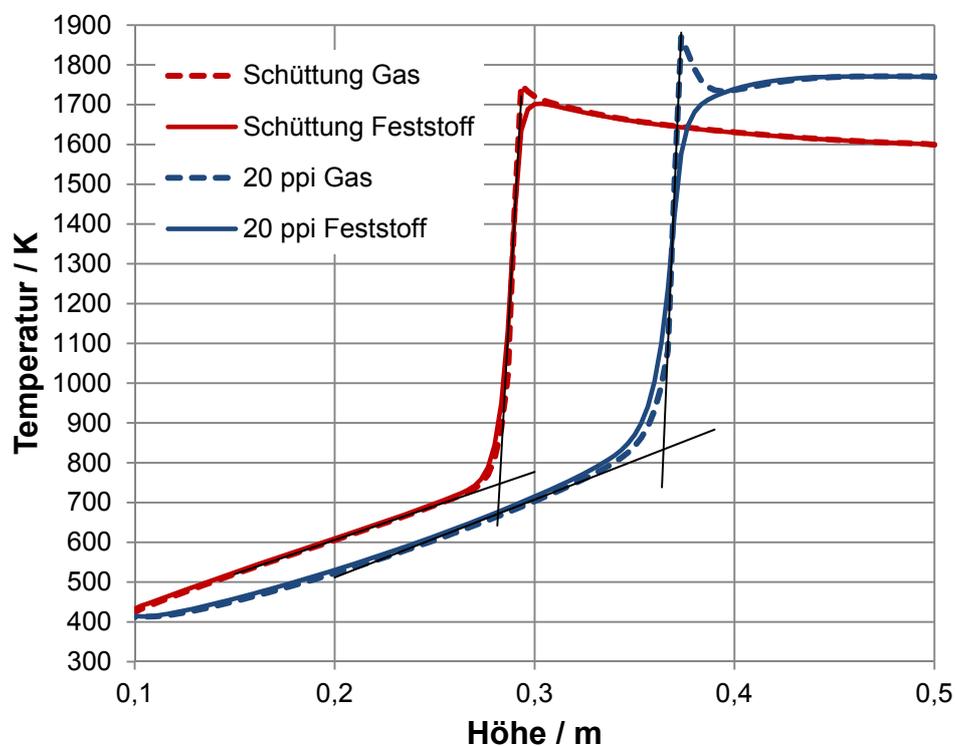


Abbildung 63: Simulierter Temperaturverlauf für die Schüttung und 20 ppi SSiC-Schaumkeramik in Wandnähe des Innenrohrs ($r=0,04$ m)

Die schon in Abbildung 62 erkennbare höhere Lage der Oxidationsfront für Schaumkeramiken, ist in Abbildung 63 in einer Darstellung des axialen Temperaturverlaufes in Wandnähe des Innenrohres nochmals verdeutlicht. Dieser Effekt hat vor allem zwei Gründe. Zum einen wird durch die bessere effektive Wärmeleitfähigkeit des SSiC-Schaumes ein besserer Abtransport der Wärme in die Mitte des Innenrohres gewährt, was zu geringeren Temperaturen in Wandnähe führt. Zum anderen ist die Temperatur für das Einsetzen der ungehemmten Oxidation für den Fall der SSiC-Schäume um etwa 100 K höher. Dies führt letztendlich nach dem Einsetzen der Gasphasenoxidation zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten, die ein höheres Überschwingen der Gastemperatur zur Folge haben. Eine Erklärung für höhere notwendige Temperatur wäre der entscheidend höhere Dispersionskoeffizient im Fall der Schüttung. Durch eine Vermischung mit reaktiven Radikalen aus der Oxidationszone würde eine frühere Umsetzung des Methans erfolgen.

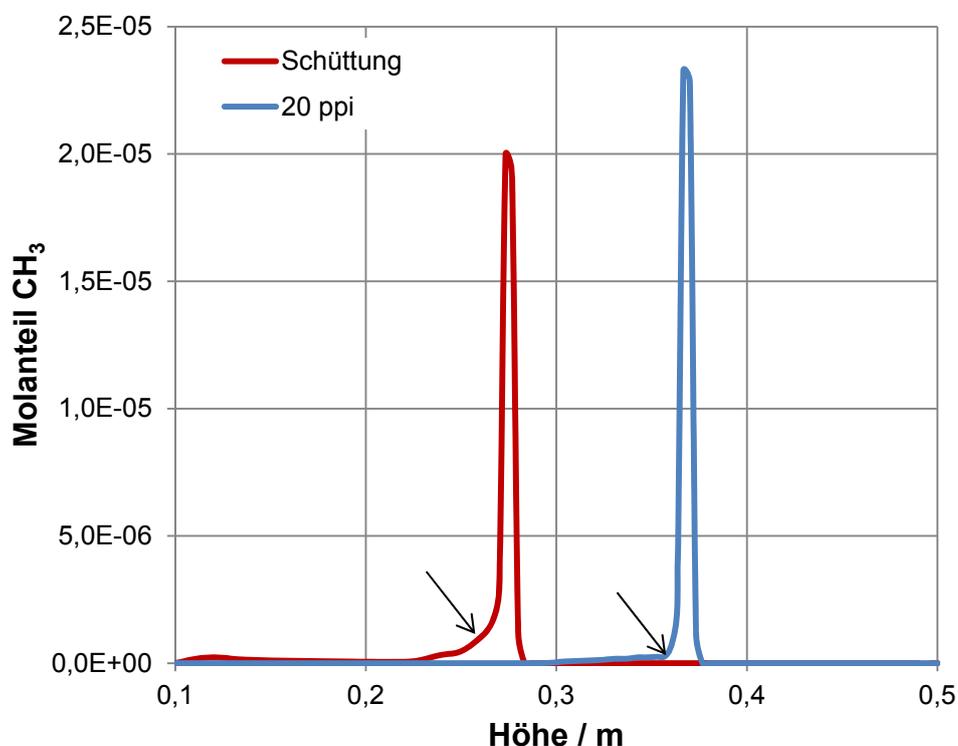


Abbildung 64: Simulierter Molanteil der CH₃-Radikale für die Schüttung und 20 ppi SSiC-Schaumkeramik in Wandnähe des Innenrohres ($r=0,04$ m)

Ein Indiz dafür ist die höhere Konzentration z.B. der CH₃-Radikale als primäres Reaktionsprodukt im Mechanismus der Methanoxidation (Anhang VIII) vor dem Punkt der ungehemmten Oxidation im Vergleich zur Schaumkeramik (siehe Abbildung 64). Dies ist jedoch unter dem Hintergrund zu betrachten, dass vorerst nur ein isotropischer Diffusionskoeffizient definiert wurde. Da der radiale Transport von Stoff und Wärme als bedeutsamer erschien, kam an dieser Stelle jeweils der radiale Dispersionskoeffizient zum

Einsatz. Der axiale Dispersionskoeffizient liegt sowohl für die Schüttung als auch für die Schaumkeramik um etwa eine Größenordnung höher. Die Relation untereinander und damit auch die mögliche Erklärung der höheren Zündtemperatur bleiben jedoch erhalten.

Durch den verstärkten Wärmetransport über die Innenrohrwand auf Grund der besseren effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schaumkeramik, kommt es zu einer erhöhten Wärmerückführung, die sich jedoch auf Grund der besseren radialen Verteilung nicht auf die maximalen Temperaturen an der Innenrohrwand auswirkt. Die erhöhte notwendige Zündtemperatur macht weiterhin eine verstärkte Vorwärmung erforderlich. Dies führt insgesamt zu einer vermehrten internen Wärmezirkulation und verstärkt den superadiabatischen Charakter und schlägt sich in höheren Maximaltemperaturen im Fall der Schaumkeramiken gegenüber der Schüttung nieder.

10.3. Energetische Bilanzierung der Rekuperation

Die Darstellung der Konvektionsströme (Abbildung 65) verdeutlicht die Lage der Oxidationsfront. Vor der Oxidation kommt es zu einer Wärmeübertragung vom porösen Medium an das Gas. Das poröse Medium wird wiederum durch Wärmeleitung und Strahlung aus der Oxidationszone erwärmt. Der Konvektionswärmestrom besitzt negative Werte. Nachdem die Reaktion einsetzt wird das Gas relativ schnell durch die entsprechende Energiefreisetzung erwärmt und besitzt nun eine höhere Temperatur als das poröse Medium an dieser Stelle, was zu einer Umkehrung des Wärmestroms in Richtung des Feststoffes führt (positive Werte). Dies zeigt sich durch eine Nullstelle im Verlauf des Konvektionsstromes zwischen Gas und Feststoff (Abbildung 65).

Über den Radius des Innenrohres existieren jedoch Unterschiede in der Höhe der Konvektionswärmeflüsse. In Wandnähe zum Innenrohr ($r=0,03$ m) entspricht der Konvektionsstrom in der Reaktionszone (Wärmeübergang von Gas zu Feststoff) in etwa dem Konvektionsstrom in der Vorwärmzone (Wärmeübergang von Feststoff zu Gas). In der Rohrmitte existierte in den Simulationsergebnissen nur Konvektion vom Feststoff zum Gas. Dies kann auf die intensive radiale Dispersion Richtung Rohrmitte zurückgeführt werden, da sich für Schäume dieser Effekt nicht beobachten lässt.

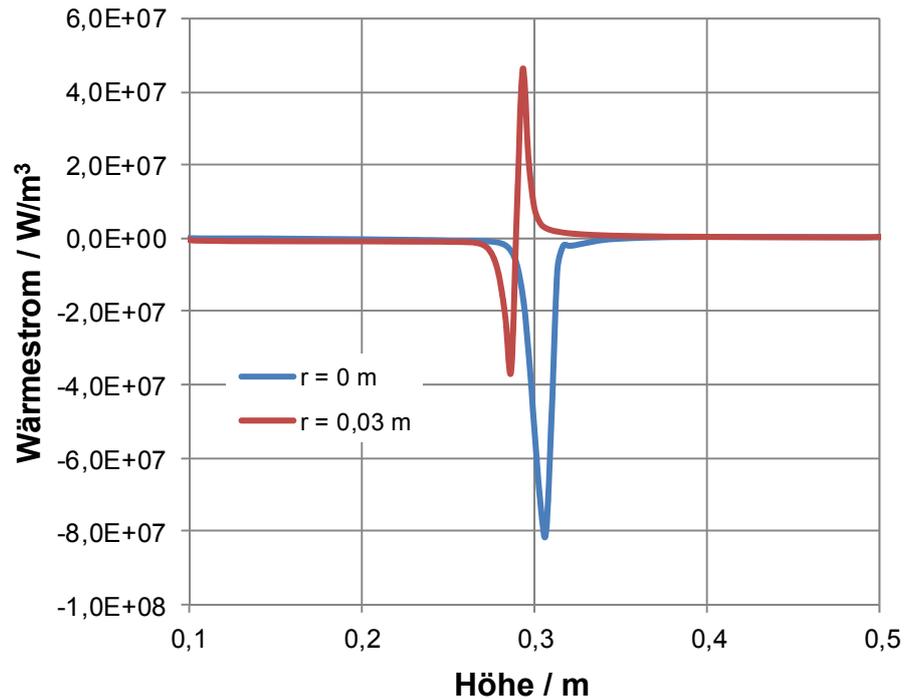


Abbildung 65: Konvektionsströme Feststoff-Gas entlang der Reaktorlänge an zwei radialen Positionen (Referenzfall)

Aufschluss über die Höhe der Wärmeströme im Modell liefert eine Bilanzierung der festen Matrix in der Vorwärmzone. Diese erstreckt sich im Innenrohr bis zur Nullstelle im axialen Profil der Konvektionswärmeströme. Die Flächenmittelwerte der jeweiligen Wärmeströme bzw. der zu Grunde liegenden Größen (Temperaturen, Wärmekapazitäten, Masseströme) wurden aus Ansys Fluent ausgelesen.

- Der Wärmestrom im Feststoff wird durch eine benutzerdefinierte Funktion für jede Zelle des Gitters berechnet, und kann als Flächenmittelwert ausgegeben werden:

$$\dot{q}_{S,x} = \lambda_{eff}(T_s) \frac{\partial T_s}{\partial x} \quad (84)$$

$$\dot{q}_{S,r} = \lambda_{eff}(T) \frac{\partial T}{\partial r} \quad (85)$$

- Der Wärmestrom über die Oxidationsfront in die Vorwärmzone errechnet sich über die vektorielle Addition der axialen und radialen spezifischen Wärmeströme:

$$\dot{Q}_{Front} = A_{Front} \cdot \sqrt{q_{S,x}^2 + q_{S,r}^2} \quad (86)$$

- Der spezifische Wärmefluss über die Außenwand kann direkt ausgelesen werden.

- Konvektive Wärmeströme errechnen sich nach Ermittlung des Masseflusses durch die Bilanzgrenze und dem Flächenmittelwert der Gastemperatur \bar{T}_G . Dies führte zu einer direkten Berechnung des absoluten Wärmestroms:

$$\dot{Q}_{konv} = \dot{m}_A \cdot c_P \cdot \bar{T}_G . \quad (87)$$

Die für die Berechnung der weiteren absoluten Wärmeströme erforderlichen Flächen, konnten aus der Geometrie des Modells berechnet werden.

Von BARA und ELLZEY [69] werden Wirkungsgrade für die Wärmeübertragung und die Wärmerezirkulation in die Vorwärmzone, sowie das Verhältnis zur laminaren Flammgeschwindigkeit (Anhang XIII) definiert und für 1D Modelle berechnet:

$$\eta_{Wärmestrom} = \frac{\text{Wärmestrom in Vorwärmzone}}{\text{thermischeLeistung}} \quad (88)$$

$$\eta_{Re\ zirkulation} = \frac{\text{Feststoff zu Gas Konvektion in Vorwärmzone}}{\text{thermischeLeistung}} \quad (89)$$

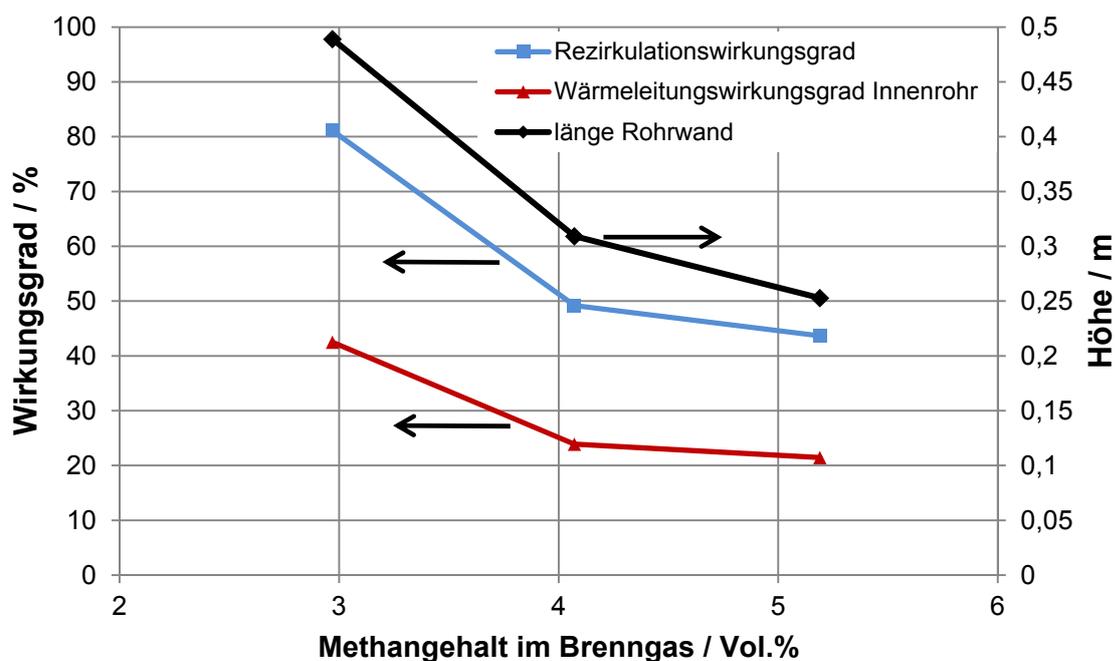
$$n_{Laminar} = \frac{\text{Leerrohrgeschwindigkeit}}{\text{Laminare Flammgeschwindigkeit}} . \quad (90)$$

Die Grenze der Vorwärmzone wird dabei mit der Nullstelle im axialen Profil des Konvektionswärmestroms zwischen Feststoff und Gas (siehe Abbildung 65) definiert. Im 2D Modell ergibt sich entsprechend eine Linie, die dem Verlauf der Flammenfront folgt. Die Berechnung der Wärmeströme folgt Gleichung 84. Die gesamte, von Feststoff an das Gas übertragene Wärmemenge, liefert eine Integration über die Volumenelemente der Vorwärmzone (Anhang XIII). Die entsprechenden Werte sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 20: Ergebnisse nach Gleichung 88, Gleichung 89 und Gleichung 90 (Referenzfall)

Wärmestrom in die Vorwärmzone über Oxidationsfront $\eta_{\text{Wärmestrom,Front}}$	39,07 %
Wärmestrom in die Vorwärmzone über Innenrohrwand $\eta_{\text{Wärmestrom,Wand}}$	20,56 %
Gesamtwärmestrom in Vorwärmzone $\eta_{\text{Wärmestrom}}$	59,63 %
Wärmestrom der Rezirkulation $\eta_{\text{Rezirkulation}}$	53,35 %
Flammgeschwindigkeits-Verhältnis n_{Laminar}	13,5

Im Vergleich mit Simulationen einfacher Porenbrenner (z.B. in [69]), entspricht der Wirkungsgrad der Wärmeleitung aus der Verbrennungszone dem zu erwartenden Wert. Hinzu kommt jedoch die zusätzliche Wärmeübertragung durch die Innenrohrwand, was den Gesamtwirkungsgrad der Wärmeleitung in die Vorwärmzone erhöht. Dementsprechend höher ist auch das Verhältnis der Flammgeschwindigkeiten und der Rezirkulationswirkungsgrad, was als Indikator für die höhere Stabilität gilt. Die entsprechenden Kennzahlen wurden für alle weiteren simulierten Betriebspunkte berechnet und sind in Anhang XIV enthalten. Eindeutige Abhängigkeiten waren nur für die Versuchsreihe I zu treffen, da nur der Methangehalt im Brenngas bei konstanter Leerrohrgeschwindigkeit variiert wurde (Abbildung 66).

**Abbildung 66:** Anteile der Wärmezirkulation und der Wärmeleitung durch das Innenrohr bezogen auf die thermische Leistung sowie die wärmeübertragende Rohrlänge

In der Energieflussbilanz für das gesamte Modell, dargestellt im Sankey Diagramm (Abbildung 67), wird die Vorwärmzone nicht gesondert bilanziert. Als Abschnitt zur Bemessung des Wärmeflusses über die Reaktorwand wird die Mantelfläche der kalten Zone bis zum Schnittpunkt mit der Oxidationsfront berücksichtigt.

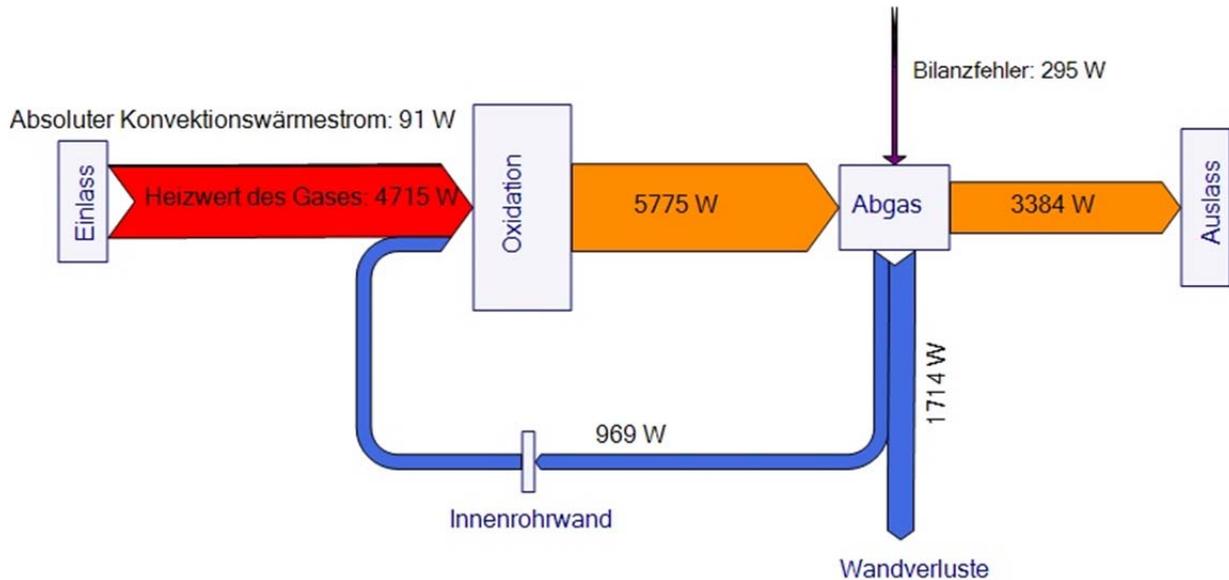


Abbildung 67: Energiebilanz des gesamten Reaktors (Simulation Referenzfall)

10.4. Upscaling

10.4.1. Geometrie und Gitter

Nach der erfolgreichen Validierung des CFD-Modells anhand der Ergebnisse der Technikumsanlage, sollte die Berechnung mit einer größeren Geometrie Aufschluss über das Verhalten und den Betriebsbereich einer technischen Anlage liefern. Die Abmaße des Innenrohres wurden unter Berücksichtigung typischer Größen von Fackelhüten von Deponiegasentsorgungsanlagen und möglicher Baugrößen der SiC-Rohre abgeschätzt. In folgender Skizze sind die wichtigsten Maße enthalten, die in das CFD-Modell implementiert wurden.

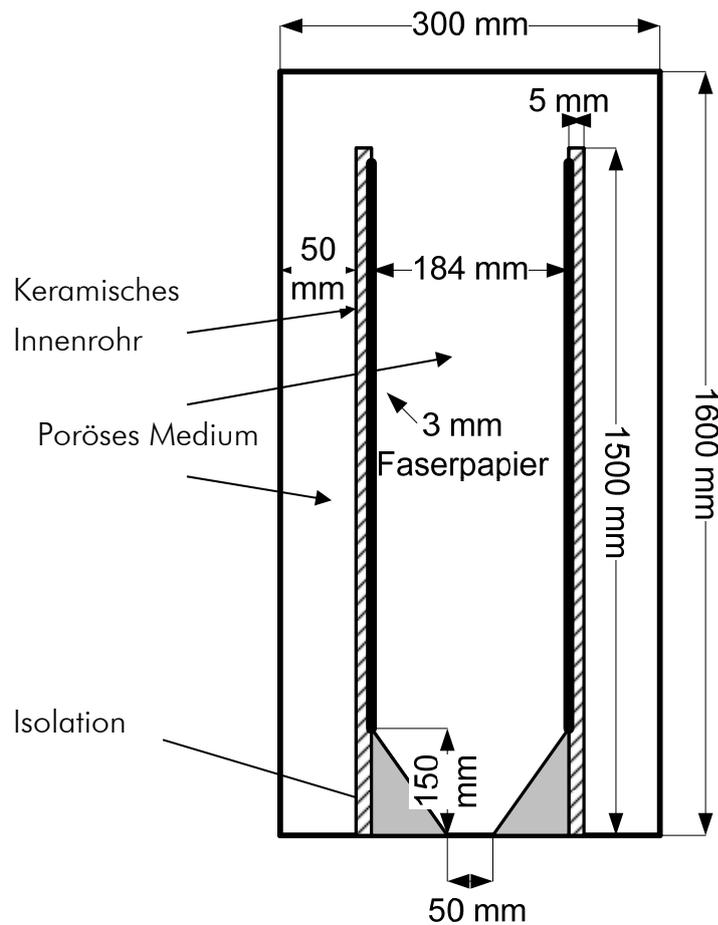


Abbildung 68: Verwendete Maße zur Simulation eines technischen Oxidationsreaktors

Die Breite des Ringspaltes, die Wandstärke des Keramikrohres und die Dicke der Isolation, die in Form des Wärmedurchgangskoeffizienten berücksichtigt wird, sind analog den Abmessungen der Technikumsanlage. Der Durchmesser des Innenrohres wird verdoppelt und die Länge verdreifacht. Die Dicke des Keramikfaserpapiers beträgt genau wie in der Simulation des Referenzfalls 3 mm.

Die Randbedingungen für die Wandverluste werden ebenfalls beibehalten.

Bei der Erstellung des Gitters wird die gleiche Zellgröße wie im Modell der Technikumsanlage verwendet. Dies betrifft ebenfalls die Modellierung der Grenzschicht an den Wänden. Auf eine Verfeinerung des Gitters wird verzichtet, da sich der Einfluss auf das Ergebnis in den Berechnungen der Technikumsanlage als gering erwies. Somit ergeben sich durch die größeren Abmessungen 84131 Zellen.

10.4.2. Simulation der Temperaturfelder

Mit dem Modell der technischen Anlage werden Simulationsrechnungen mit folgenden unterschiedlichen Zielstellungen durchgeführt:

- Simulation mit der Gaszusammensetzung des Referenzfalls und gleicher Leerrohrgeschwindigkeit zur Untersuchung des Geometrieinflusses,
- Simulation einer Kombination von Schaumkeramik und Schüttung im Innenrohr, um den Einfluss einer höheren Ruhewärmeleitfähigkeit in der Vorwärmzone zu untersuchen und den Druckverlust zu senken und
- Variation der Gaszusammensetzung und –menge zum Erstellen eines Kennfeldes für den stabilen stationären Betrieb mit einem realen Deponiegas.

Mit den Ergebnissen lassen sich Erkenntnisse über die optimale Konfiguration und die Leistungsfähigkeit der Technologie erzielen.

Simulation des Referenzfalls

Der Referenzfall ist, wie schon in Abschnitt 8.3. beschrieben, die Umsetzung eines Modellgases (Methan-Stickstoff) mit einem Methangehalt von 11 Vol.-% bei $\lambda=1,1$ und einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,51 m/s im Innenrohr. Als Initialisierungstemperaturfeld wird, wie auch in den Validierungsrechnungen, die 2. Variante gewählt (vgl. Abbildung 45). Um die Lage und die Gestalt der Oxidationszone zu beurteilen, eignen sich in erster Linie die Temperaturfelder der Gasphase, wobei die Geometrie im gleichen Maßstab dargestellt ist.

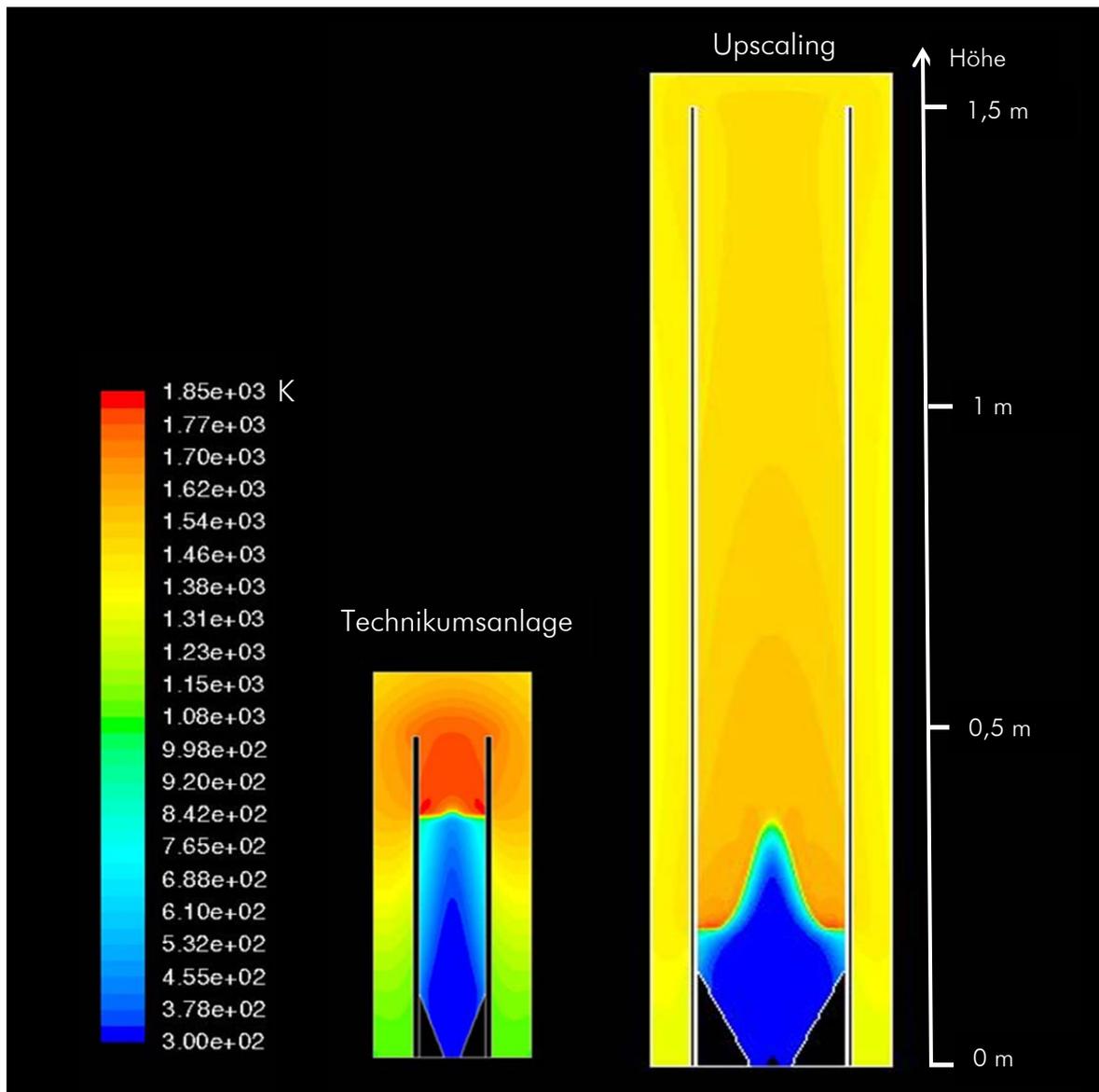


Abbildung 69: Vergleich der Temperaturfelder in der Technikumsanlage und der technischen Anlage für den Referenzfall (Initialisierungstemperaturfeld 2)

Als maßgeblichen Unterschied ist die Form der Oxidationszone auszumachen, die bei der größeren Geometrie ein konisches Profil aufweist, wohingegen diese im kleineren Radius annähernd planar ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Bedingungen in Wandnähe durch die gleichen Leerrohrgeschwindigkeiten ebenfalls annähernd gleich sind, die Dicke der Schüttung jedoch doppelt so groß, so dass die Strömung im Kern des Innenrohres kaum Vorwärmung erfährt. Dementsprechend kommt es zuerst zur Umsetzung im Randbereich des Innenrohres, wohingegen im Kern der Schüttung auf Grund der fehlenden Vorwärmung die notwendige Erwärmung des Gases auf Zündtemperatur, vor allem durch radialen Wärmetransport geschieht. Trotz gleicher Anströmbelastung im Innenrohr befindet sich die Oxidationsfront im technischen Reaktor weiter unten, was den

weitaus geringeren spezifischen Wärmeverlusten geschuldet ist, die zu einer höheren Temperatur im Ringspalt und damit zu einem intensiveren Wärmetransport in die Vorwärmzone führen.

Da die Oxidationsfront in der technischen Geometrie relativ weit unten situiert ist, wird deutlich, dass die Länge des technischen Reaktors für den Referenzfall deutlich überdimensioniert ist. Somit bietet die gewählte Geometrie das Potential, die Anströmbelastung zu vergrößern und damit die Leistung zu erhöhen. Dies wurde in den folgenden Fällen zur Berechnung einer Kombination von Schaumkeramik und Schüttung und zur Quantifizierung des Einsatzbereiches mit realem Deponiegas auch vorgenommen.

Kombination von Schaumkeramik und Schüttung

Schaumkeramiken aus SSiC besitzen im Bereich niedriger Temperaturen eine wesentlich größere effektive Ruhewärmeleitfähigkeit als die verwendete Schüttung (Tabelle 19). Somit besteht die Möglichkeit, dass ein Einsatz im unteren Bereich des Innenrohres, der Vorwärmzone, Vorteile für die Stabilität bedeutet, da der Wärmetransport von der heißen Wand an das frische Gas intensiviert wird. Dem steht jedoch entgegen, dass die radiale Dispersion und damit die radiale Konvektion bei den verwendeten Raschig-Ringen signifikant größer sind als, die der Schaumkeramiken (Tabelle 19). Weiterhin gleichen sich die Unterschiede in der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur durch die intensivere effektive Wärmestrahlung in der verwendeten Schüttung, auf Grund der größeren optischen Weglänge, aus (Tabelle 19).

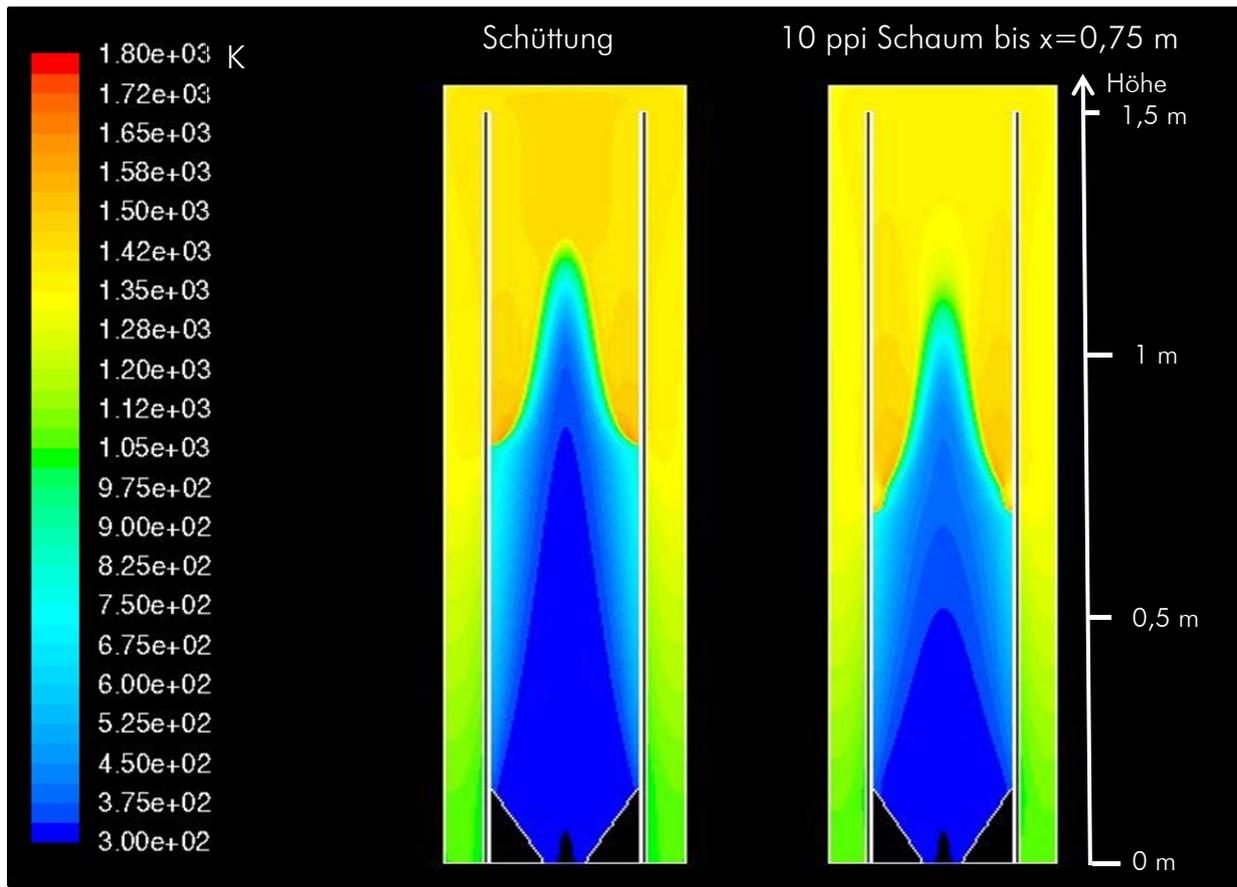


Abbildung 70: Einfluss der Schaumkeramik in der Vorwärmzone (Upscaling); Temperaturfelder (Gas) Deponiegas 7 Vol.-% Methan und $40 \text{ m}^3/\text{h}$ (i.N.), 28 kW

In Abbildung 70 ist ein positiver Einfluss der Verwendung von Schaumkeramiken in der unteren Hälfte des Innenrohrs ($x=0,1$ bis $x=0,75$) auf die Lage der Oxidationszone auszumachen. Weiterhin zeigt sich ein flacheres radiales Temperaturprofil in der Vorwärmzone vor der Zündung an der Innenrohrwand (Abbildung 71).

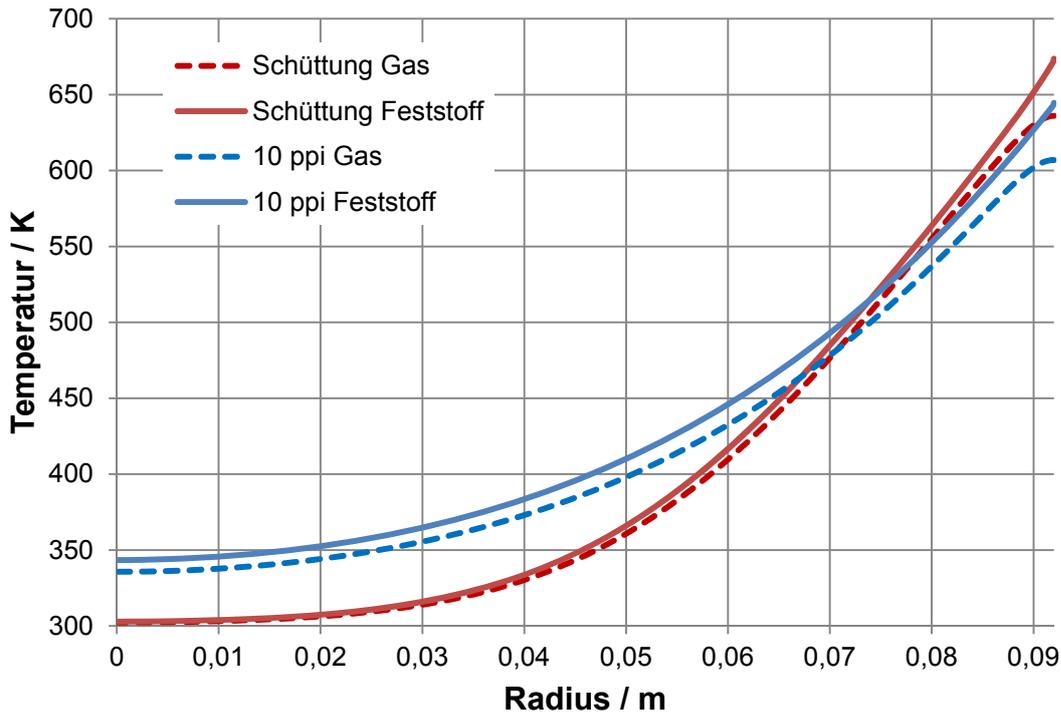


Abbildung 71: Radiales Temperaturprofil im Innenrohr ($x = 0,5$ m) für Schaumkeramik mit 10 ppi und Schüttung

Berechnung mit verschiedenen realen Deponiegazusammensetzungen

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens sind Simulationsrechnungen mit variierten Gaszusammensetzungen und -mengen im relevanten Schwachgasbereich notwendig. Ziel ist es, die Stabilitätsgrenzen zu ermitteln, um so einen Einsatzbereich in Form von minimalen Methankonzentrationen im Deponiegas mit entsprechenden maximalen Durchsätzen zu definieren. Für die weiteren Betrachtung wird ein Luftverhältnis von $\lambda = 1,1$ und ein CO_2 -Gehalt im Deponiegas von 20 Vol.-% beibehalten. Der Betrieb wird als stabil definiert, solange sich die Oxidationsfront im Innenrohr befindet. Als Indikator für den Austrag dient die Methankonzentration in axialer Position im Innenrohr ($r=0$). Die Grenze der Stabilität wird auf einen maximalen Methangehalt von 20 % der Eingangskonzentration am Austritt des Innenrohres festgelegt. Die Höhe, bei der dieser Umsatz des Methans bei $r=0$ erreicht wird, ist im Weiteren repräsentativ für die Höhe der Oxidationszone.

Durch eine Variation der Volumenströme des Deponiegases für gleich bleibende Methangehalte, ist es mit dem Modell für die technische Anlage möglich, die Höhen der Oxidationszone und damit auch die Stabilitätsgrenze zu ermitteln. In Abbildung 72 sind für den betrachteten Bereich der Methangehalte die Höhen der Oxidationszonen dargestellt.

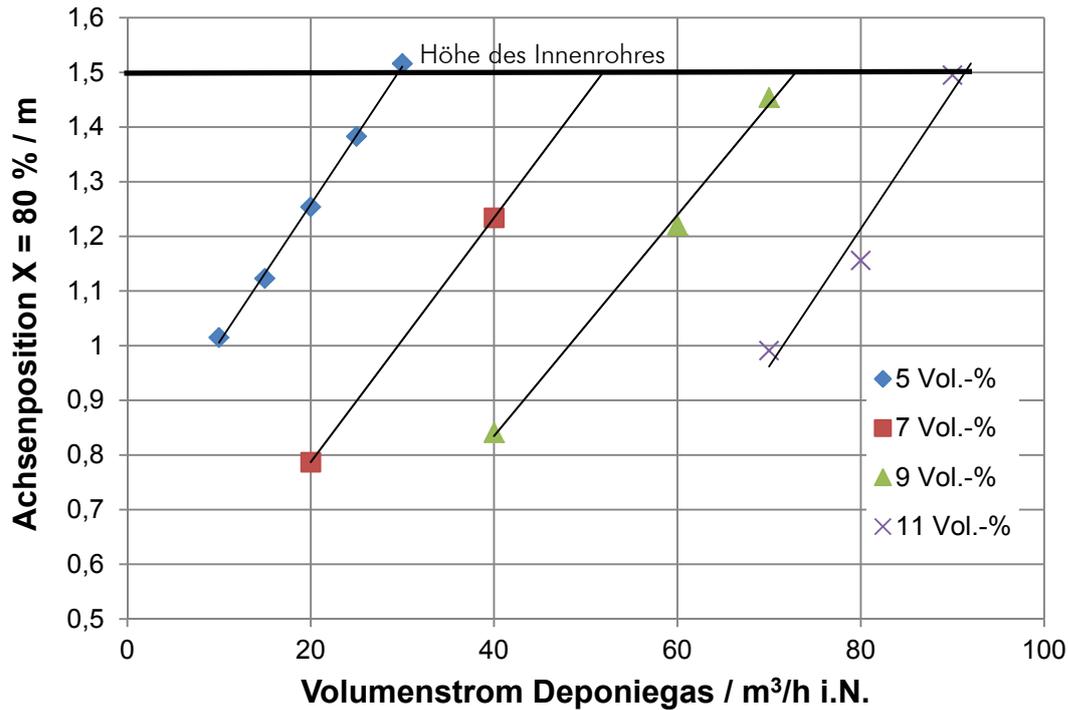


Abbildung 72: Höhe der Oxidationszone in Abhängigkeit von Deponiegasvolumenstrom und Methangehalt

Aus den Schnittpunkten der entstehenden Geraden mit der Höhe des Innenrohres (1,5 m) ergeben sich die jeweiligen oberen Grenzvolumenströme für die entsprechenden Methangehalte (Abbildung 73).

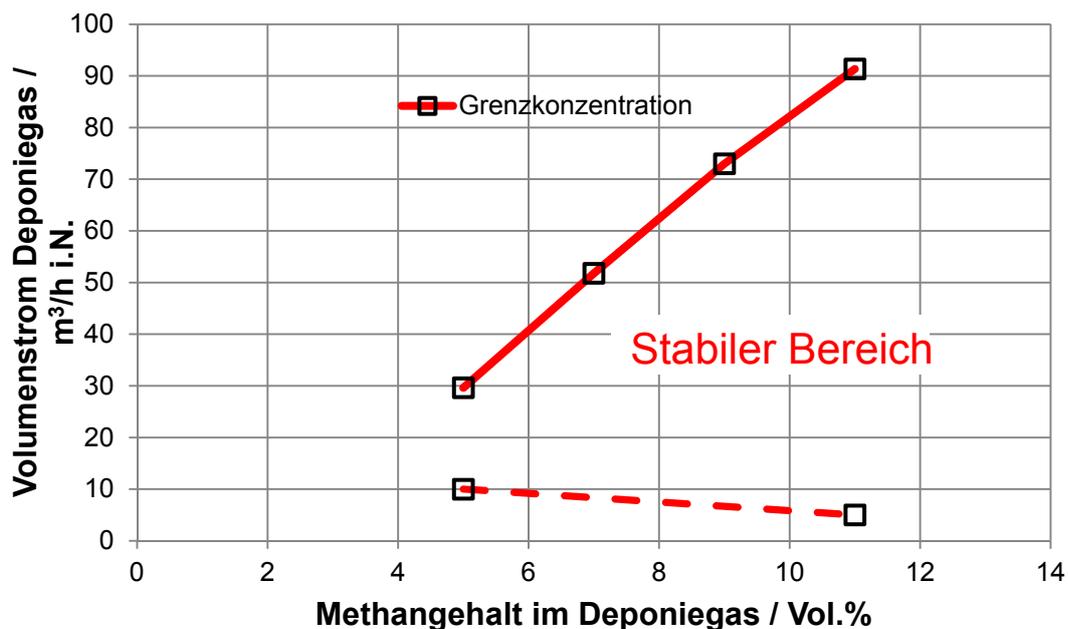


Abbildung 73: Kennlinien aus Simulationsdaten für den stabilen Betrieb der technischen Anlage

Dieses Diagramm ist spezifisch für die gewählten Abmessungen der technischen Anlage zu betrachten, gibt aber einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Technologie. Der stabile Bereich für Deponiegase mit Methangehalten von 5-11 Vol.-% ist nach oben bzgl. des Volumenstroms durch das Austragen der Reaktionszone im Innenrohr begrenzt. Die untere Linie markiert die Begrenzung durch einen zu geringen Energieeintrag gegenüber den Umgebungsverlusten. Sie wurde auf Grund des zu erwartenden flachen Verlaufs nur mit 5 und 11 Vol.-% Methan ermittelt. Unterhalb der angegebenen Volumenströme liefert die Simulationsrechnung keine stabile Oxidationszone mehr. Es ist jedoch zu beachten, dass die Schrittweite für die Absenkung des Deponiegasvolumenstroms $5 \text{ m}^3/\text{h}$ (i.N.) betrug und somit für die untere Grenze eine gewisse Unsicherheit vorhanden ist.

10.5. Fazit

In diesem Abschnitt konnte an Hand der zuvor gewonnenen experimentellen Daten der Technikumsanlage das Modell validiert werden. Sowohl die Lage der Oxidationsfront als auch die Höhe der Temperaturen an den Messstellen werden sehr gut durch die Simulation der einzelnen Betriebspunkte wiedergegeben. Unter diesen Voraussetzungen wurde das porösen Mediums und der Abmessungen des Oxidationsreaktors im Modell variiert. Die Berechnung mit Parametern für SSiC-Schäume zeigen, dass dies vor allem die Eindringtiefe der internen Vorwärmung in das Innenrohr beeinflusst. Die Auswirkungen auf die Lage der Oxidationszone waren eher gering, wobei sich aber signifikant höhere Temperaturen als bei der verwendeten Schüttung einstellen.

An Hand der simulierten Temperaturfelder können der Oxidationsreaktor und die Vorwärmzone bilanziert und so z.B. der rekuperierte Wärmestrom bestimmt werden. Dies wurde beispielhaft für den Referenzfall durchgeführt.

Es wird eine Geometrie für einen technischen Reaktor vorgeschlagen und mit dem für die Technikumsanlage bewährten Modell berechnet. Es zeigt sich im Gegensatz zur kleineren Geometrie eine deutlich konische Oxidationsfront. Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit in der technisch relevanten Größe erfolgt an Hand eines Kennfeldes für die Stabilität der Umsetzung eines realen Deponiegases (20 Vol.-% Kohlendioxid). Dieses Kennfeld konnte durch Simulationsrechnungen unter Variation des Methangehaltes und des Deponiegasvolumenstroms für eine konstante Luftzahl $\lambda=1,1$ erstellt werden. Im relevanten Methanbereich von 5-11 Vol.-% ergibt sich ein maximaler behandelbarer Deponiegasstrom von $30\text{-}90 \text{ m}^3/\text{h}$, was für Deponie-Schwachgase ein typischer Bereich ist. Die Upscaling-Studie verdeutlicht somit eine prinzipielle Funktionsfähigkeit der Technologie in der praktischen Anwendung.

11. Zusammenfassung

Die Verschiebung des Methangehaltes mit zunehmender Standzeit einer Deponie bis weit in den Schwachgasbereich stellt zunehmend eine Herausforderung an die entsprechende Entsorgungstechnik dar. Besonders für Methangehalte < 12 Vol.-% besteht die Notwendigkeit zur Entwicklung von robusten und kostengünstigen Technologien, da sich von schon vorhandenen Verfahren noch keines nachhaltig etablieren konnte. Größtenteils werden entsprechende Gase auf Konzentrationen unterhalb der unteren Explosionsgrenze verdünnt und in die Atmosphäre entlassen. Unter der Maßgabe des Klimaschutzes ergibt sich daraus ein entsprechender Handlungsbedarf.

Ausgehend von aussichtsreichen Voruntersuchungen, wurde zunächst das Ziel verfolgt, einen thermostabilen, auf Keramikschaum aus gesinterem Siliciumcarbid (SSiC) basierenden Hochtemperatur-Katalysator für eine thermisch-katalytische Umsetzung zu entwickeln. Verschiedene Versionen mit Calciumaluminat-Beschichtung und Mangan-Dotierung wurden getestet und bewertet. Berechnungen mit einem 1D-Reaktormodell zeigen jedoch zum einen, dass der katalytische Effekt gegenüber der schnellen thermischen Umsetzung vernachlässigbar ist, was in der späteren praktischen Anwendung durch Forschungspartner bestätigt werden konnte. Zum anderen ist die stabile Umsetzung entsprechender Schwachgase in einem durchströmten, nicht katalytisch aktiven, porösen Medium (SSiC-Schaumkeramik) ohne Austragen der Reaktionszone theoretisch möglich, jedoch nur effektiv, wenn das Brenngas vorgewärmt wird. Ein externer Wärmetauscher geht jedoch zu Lasten der Maßgabe einer einfachen, robusten und kostengünstigen Technologie.

Auf Basis dieser Erkenntnisse konnte ein Konzept mit interner Rekuperation entwickelt werden, wobei ein Teil der Verbrennungswärme im Reaktor zur Vorwärmung des Gasgemisches verwendet wird. Das Ziel ist, bei möglichst geringen Methangehalten einen stationären Betrieb ohne Austragen der Reaktionszone in Richtung Austritt zu gewährleisten. Das wesentliche Bauteil eines solchen Reaktors ist ein keramisches Innenrohr aus dichtem SSiC, in dem die Oxidation stattfindet. Das heiße Rauchgas strömt an der Außenseite dieses Rohres dem frischen Gas entgegen. Durch den Temperaturgradienten über die Rohrwand erfolgt ein Wärmedurchgang, der zur internen Vorwärmung des frischen Gases führt. Dies hat einen superadiabatischen Betrieb zur Folge und trägt damit zu einer stabileren Umsetzung auf Grund der entsprechend höheren Flammgeschwindigkeit bei.

Für einen Referenzfall erfolgte eine 2D-Modellierung mit Ansys Fluent. Es kam der reduzierte Mechanismus GRIMech 1.2 zum Einsatz. Im Gegensatz zu dem 1D-Modell erfolgte eine temperatur-heterogene Behandlung, d.h. für die Gastemperatur und die

Temperatur des porösen Mediums wurden jeweils separate Energieerhaltungsgleichungen aufgestellt, die über einen Wärmeübergangsterm miteinander gekoppelt sind. Für das poröse Medium wurde ein Homogenisierungsansatz verwendet. Die Ergebnisse der Modellierung zeigen die Funktionalität des Konzeptes und lieferten entsprechende Daten zum Bau und Betrieb einer Technikumsanlage zur Validierung des Modells.

Die errichtete Anlage mit einer thermischen Nennleistung von ca. 5 kW enthielt als poröses Medium eine Schüttung von Al_2O_3 -Raschig-Ringen. Das Versuchsprogramm teilte sich in zwei Versuchsreihen auf, Versuchsreihe I mit Methan-Luft-Gemischen mit Äquivalenzverhältnissen $\varphi=0,3-0,5$ ($\lambda=2-3,3$) und Versuchsreihe II mit einem aus Methan und Stickstoff zusammengesetzten Modelldeponiegas von 5-11 Vol.-% Methan wobei die Luftdosierung auf ca. $\lambda=1,1$ eingestellt wurde. Jede dieser Versuchsreihen wurde zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit wiederholt. Ferner ergänzte ein Versuchspunkt mit halbiertes Leistung bei 5 Vol.-% Methangehalt die experimentellen Ergebnisse. Bei keinem dieser Versuchspunkte konnte ein Austragen der Reaktionszone bzw. ein Methandurchbruch beobachtet werden. Alle Versuche liefen auf einen anhand der in der Schüttung platzierten Temperaturmessstellen nachweisbaren stationären Zustand hinaus. Der superadiabatische Betrieb konnte für nahezu alle Versuche messtechnisch bestätigt werden. Das Keramikrohr wies nach diesen Untersuchungen keine Risse auf. Es zeigten sich jedoch Verfärbungen und Verglasungserscheinungen, die durch Festkörperreaktionen mit dem Material der Raschig-Ringe und Phasenumwandlungen erklärt werden können.

Eine Nachrechnung der durchgeführten Experimente mit dem zuvor erstellten axial-symmetrischen 2D-Modell liefert eine sehr gute Übereinstimmung bzgl. der gemessenen Temperaturen in der Schüttung und damit der Lage der Reaktionszone im Innenrohr. Das Modell kann somit als validiert betrachtet werden.

Ein alternatives poröses Medium stellen die schon als Träger der katalytischen Beschichtung verwendeten offenzelligen SSiC-Schaumkeramiken dar. Für die effektive Wärmeleitfähigkeit dieses Materials, welche für diese Anwendung von besonderer Bedeutung ist, existieren jedoch nur wenige Daten, so dass hier zusätzliche Messungen in Verbindung mit einer Modellerstellung ergänzt wurden. Dabei kam in erster Linie die Hot-Disk-Methode bei Raumtemperatur zum Einsatz. Anhand dieser Daten und aus der Literatur entnommenen Modellen konnte eine temperaturabhängige effektive Ruhewärmeleitfähigkeit für SSiC-Schäume mit 10, 20 und 30 ppi ermittelt werden. Eine Validierung der Funktion mit einer Plattenmessapparatur bis zu Heiztemperaturen von 1000 °C führte zu ausreichend guten Ergebnissen, so dass die entsprechenden Leitfähigkeitsmodelle in der Modellierung der porösen Medien im Oxidationsreaktor verwendet werden konnten. Unabhängig davon konnte mit den Messungen ein Beitrag

zum vertieften Verständnis bei der Verwendung dieser aussichtsreichen Materialien in Hochtemperaturanwendungen geleistet werden.

Bei der Simulation des Technikumsreaktors mit Schaumkeramiken werden trotz der höheren Ruhewärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen im Vergleich mit der verwendeten Schüttung geringfügig schlechtere Ergebnisse erzielt. Der Grund dafür ist in der bei der Schüttung um eine Größenordnung höheren Dispersion zu suchen.

Mit dem CFD-Modell erfolgte ein Up-Scaling auf eine technische Größe, die einen typischen Schwachgasanfall einer Deponie entsorgen könnte. Die stationäre Modellierung wurde mit Deponiegasmengen von 5-90 m³/h bei einem Methangehalt von 5-11 Vol.-% und 20 Vol.-% Kohlendioxid (Rest Stickstoff) durchgeführt. Eine Variation dieser Deponiegasparameter ermöglichte das Erstellen eines Kennfeldes für den stabilen Betriebsbereich, nach vorher definierten Kriterien. Für den Fall einer technischen Anlage besitzt eine Ausführung des porösen Mediums im unteren Teil des Innenrohrs als SSiC-Schaumkeramik Vorteile bezüglich der Betriebsstabilität.

Weiterer Forschungsbedarf besteht in der experimentellen und numerischen Untersuchung des Betriebs mit höheren Methangehalten, da ein weit gefasster Betriebsbereich im Interesse der Anwender liegt. Es ist außerdem zu überprüfen, welches Verhalten alternative poröse Medien wie Schaumkeramiken im praktischen Betrieb zeigen. Weiterhin ist zu analysieren, in wie fern sich die keramische Struktur des SSiC-Rohres durch den Kontakt mit anderen Materialien unter den erreichten hohen Temperaturen verändert hat. An Hand dieser Ergebnisse kann beurteilt werden, wie sich dieses elementare Bauteil im Langzeitbetrieb verhalten könnte und welche Schutzmaßnahmen wirkungsvoll wären.

Letztendlich ist es möglich, mit Hilfe des Up-Scalings durch das CFD-Modell als nächste Stufe einen entsprechenden Prototyp im technischen Maßstab zu bauen. Anhand einer solchen Anlage kann das Modell weiter validiert und berechnete Effekte, wie die konische Oxidationsfront, möglicherweise experimentell bestätigt werden.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit ein neuartiges Konzept für die Entsorgung von Deponie-Schwachgasen entwickelt und erfolgreich demonstriert werden. Die systematischen Versuche in einer wesentlich größeren Technikums-Apparatur als in den bisher publizierten Arbeiten tragen zum wissenschaftlichen Erkenntniszuwachs im Gebiet der Oxidation in rekuperativen Gegenstrom-Reaktoren mit porösen Medien bei. Dabei konnte ein entsprechendes CFD-Modell unter Berücksichtigung der Randgängigkeit der Schüttung erstellt und validiert werden, mit welchem auch für technische Apparategrößen detaillierte Konzentrations- und Temperaturverteilungen zugänglich sind.

Die Technologie besitzt das Potential, eine Lücke im Bereich der Entsorgungstechnik von Schwachgasen entsprechend den Anforderungen auszufüllen

Literaturverzeichnis

- [1] G. Rettenberger: Grundsatzvortrag Vergärung-Biogas-Deponiegas. Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 11, Innovation in Forschung und Verfahren, Economica-Verlag, Bonn (1997), S. 255 - 283
- [2] H. Ehrig: Beseitigung von Schwachgas aus Altdeponien unter Einbeziehung konkreter Fallbeispiele in NRW. Studie. Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal (2000)
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Bericht Siedlungsabfallentsorgung (2006)
- [4] Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstiger Entsorgung von Siedlungsabfällen (TASi), Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (idFv. 14.05. 1993)
- [5] AbfAbIV (idFv. 20. 02. 2001), §6
- [6] K.-U. Heyer, K. Hulpe R. Stegmann A. Willand: Deponienachsorge-Dauer und Vorschläge für quantitative Kriterien zur Entlassung aus der Nachsorge. Müll und Abfall (2006), Vol. 2, S. 60-67
- [7] Haase Energietechnik AG: Die Nachsorgephase Vorausschauend planen: Dauerbrenner Deponiegas. Entsorga Magazin (2003) Vol. 1-2, S. 24-26.
- [8] H.-J. Ehrig: Gasprognosemodelle bei unterschiedlichen Deponietypen. In: G. Rettenberger (Hrsg.), R. Stegmann (Hrsg.): Erfassung und Nutzung von Deponiegas. Economica Verlag Bonn (1994), S. 69-86.
- [9] W. H. Stachowitz: „Berechnung“ oder Abschätzung von Gasproduktionsmengen-„Gasprognose“. Kommentare und Anmerkungen. DAS – IB GmbH, DeponieAnlagenbauStachowitz, Flintbekerstrasse 55, Kiel, Deutschland. Verfügbar unter: http://www.das-ib.de/mitteilungen/Kommentar_Gasprognose.pdf [Datum der Abfrage: 15.11.2008]
- [10] G. Rettenberger: Arbeitshilfe Deponiegas. Materialien, Band 65. Landesumweltamt Nordrhein-Westphalen, Essen (2004)
- [11] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Vierter Sachstandsbericht des IPCC: Klimaänderung 2007: Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen (2007)
- [12] Umwelt Bundesamt: Berichterstattung unter den Klimarahmenkonventionen der Vereinten Nationen: Nationaler Inventarbericht zum deutschen Treibhausgasinventar 1990-2006 (2008)
- [13] K. Rosenbusch: Deponiegaserfassung und –verwertung unter dem Aspekt neuer administrativer Anforderungen. In: G. Rettenberger (Hrsg.), R. Stegmann (Hrsg.): Deponiegasnutzung. Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Economica Verlag Bonn (1991), Band 2, S. 27-51
- [14] H. Dernbach: Entgasung bei Altablagerungen auf kleinen Deponien. In: G. Rettenberger (Hrsg.), R. Stegmann (Hrsg.): Deponiegasnutzung. Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Economica Verlag Bonn (1991), Band 2, S. 171-188
- [15] B. Diekmann, K. Heinloth: Energie. Vieweg & Teubner Verlag Wiesbaden (1997)
- [16] W. H. Stachowitz: Integrierte Gasnutzungsanlage mit Dampfkolbenmotor am Beispiel der Deponie Mainz-Budenheim. In: G. Rettenberger (Hrsg.), R. Stegmann (Hrsg.): Neue Aspekte bei der Deponiegasnutzung. Economica Verlag Bonn (1997), S. 212-227

-
- [17] J. Müller: Mikrogasturbinen- Alternativen zum herkömmlichen BHKW? Technik und zukünftige Chancen. Tagungsbandbeitrag BioEnergieTagung (2005) Bad Hersfeld, S. 151-162
- [18] M. Fink: Einsatz von Dampfkolbenmotoren zur Deponiegasverstromung. In: G. Rettenberger (Hrsg.), R. Stegmann (Hrsg.): Erfassung und Nutzung von Deponiegas. Economica Verlag GmbH, Bonn (1994), S. 358-367
- [19] W. H. Stachowitz: Grundlagen der Fassung und Entsorgung von Deponiegas. Handbuch und Lehrgang von DAS-IB GmbH Kiel (2005). <http://www.das-ib.de/mitteilungen> [Datum der Abfrage: 17.11.2008]
- [20] H. Buers: Dezentrale Kraft Wärme Kopplung mit BHKW. Elektropraktiker (2006), Vol. 12, S. 1014-1018
- [21] A. Reller, M. Baumgärtner, J. Soth, U. von Uexküll: Silicone – eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte. GAIA (2000) Vol. 9(1), S. 13 – 24.
- [22] K. Giessler: Fallbeispiel einer 2-stufigen Deponiegasreinigungsanlage für 1000 m³/h (i.N.) Deponiegas mittels Aktivkohle. In: G. Rettenberger (Hrsg.), R. Stegmann (Hrsg.): Erfassung und Nutzung von Deponiegas. Economica Verlag GmbH, Bonn (1994), S. 274-300
- [23] A. Szymanek: Heterogen katalytische Oxidation von Spurenkomponenten in Deponiegas an einem Metalloxid-Katalysator. TU Bergakademie Freiberg/ Fraunhofer Institut UMSICHT Oberhausen. Studienarbeit (2008)
- [24] Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) (idFv. 24.07. 2002)
- [25] A. Tschackert: Deponiegas: Vergangenheit, Bestand, weitere Entwicklung. Bericht der Abfallverwertungsgesellschaft des Landkreises Ludwigsburg mbH. (2005) <http://www.avl-ludwigsburg.de/> [Datum der Abfrage 12.12.08]
- [26] H. Scharff, H. Oonk, R. Vroon, A. Hensen, R. Göschl: Verbesserte Methanoxidation durch Zwangsbelüftung unter einer Deponieabdeckung. Müll und Abfall (2001), Vol. 10, S.591-594
- [27] T. Kahl, F. Riemer: Entwicklung eines Verfahrens zur katalytischen Oxidation von Schwachmethanhaltigen Gasen, gekoppelt mit einem Deponieaerobisierungsverfahren. Endbericht Förderkennzeichen: KF 0272602. Institut für Energetik und Umwelt (2004)
- [28] J. Heerenklage, R. Stegmann: Gezielte Übersaugung zur Erfassung und Behandlung der Schwachgasemissionen auf der als Gewerbegebiet genutzten Altablagerung Kiel Drachensee. Altlasten Spektrum (2004), Vol. 3, S. 148-153
- [29] A. A. Slepterev: Homogeneous high-temperature oxidation of methane. Reaction Kinetics Catalysis Letters (2007) Vol. 91(2), S. 273-282
- [30] R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruckenstein: Catalytic combustion. Catalysis Review-Science and Engineering (1984), Vol. 26 (1), S. 1-58
- [31] W. H. Stachowitz, G. Entfellner, R. Wabersich: Technische Behandlung von Deponierestgasen – Verfahrenvergleich ausgewählter Technologien am Beispiel der Deponie Wörth des LK Miltenberg. In: 9. Bayerischen Abfall - und Deponietage, Tagungsband (2008)

-
- [32] Internetauftritt LANGBEIN&ENGELBRACHT GmbH; http://www.l-e.de/verf_schwachgasentsorgung3.htm
[Datum der Abfrage: 25.02.2009]
- [33] W. H. Stachowitz: Schwachgasentsorgung – Biofilter Fackel, VocsiBox im Vergleich. Symposium in Augsburg: Deponietechnik zwischen TASI und EU – Richtlinie (2001)
- [34] A. Schnappke, W. H. Stachowitz, B. Bilitewski, C. Dornack: Treatment of low calorific landfill Gas – technical economical and ecological comparison of different technologies. Draft for the First International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE). Skiathos island, Greece (2007)
- [35] S. Wood, A. T. Harris: Porous burner for lean-burn applications, Progress in Energy and Combustion Science (2008), Vol. 34, S. 667-684
- [36] T. Takeno, K. Sato: An excess enthalpy flame theory, Combustion Science and Technology (1979), Vol. 20(1), S. 73-84
- [37] Internetauftritt Linde AG;
http://www.selasfluid.com/International/Web/LE/US/likelesfus.nsf/docbyalias/Flameless_Thermal [Datum der Abfrage: 26.05.2011]
- [38] H. M. Hohl: Flameless thermal oxidation reduces emissions at California refinery, Oil & Gas Journal (1996), Vol. 94(45), S. 77-83
- [39] S. R. McAdams: Method and apparatus for thermally reacting chemicals in a matrix bed. US Patent Nr. 6,015,540 (2000)
- [40] BINE Projektinformationsdienst FIZ Karlsruhe GmbH: Flammlose Verbrennung. Projektinfo 07/06 (2006)
- [41] Ökozentrum Langenbruck: Weltbewegende Technik zum Klimaschutz im Tessin. Pressemitteilung 17.01.2007
- [42] A. Al-Halbouni, A. Giese, H. Rahms, K. Görner, I. Schmitz, V. Scheuer, T. Schulzke: Entwicklung flexibler Feuerungssysteme zur Verbrennung von Schwachgasen in Mikrogasturbinen-Brennkammern. VDI-Berichte (2007) Nr. 1988, S. 237-244
- [43] D. Steinbrecht, H.J. Wolff, R. Matzmohr, A. Nassour, H. Didik: Investigations on disposal of low-calorific landfill gases by a small scale fluidized bubbling bed combustion plant. Global NEST Journal (2007), Vol. 9(1), S. 42-50
- [44] D. Steinbrecht, H. Geier: Deutsches Patent Nr. 000019939390A1, Anmeldetag 09.08.1999, Offenlegungstag 22.2.2001
- [45] D. Steinbrecht, V. Spiegelberg: Wirbelschichtfackel zur energetischen Nutzung von Deponieschwachgas. Müll und Abfall (2008), Vol. 11, S. 561-563
- [46] Z. Al-Hamamre, S. Diezinger, T. Talukdar, F. Von Issendorff, D. Trimis: Combustion of low calorific gases from landfills and waste pyrolyses using porous medium burner technology. Process Safety and Environmental Protection (2006), Vol. 84 (B4), S. 297-308

-
- [47] S. Voß, Z. Al-Hamamre, D. Trimis: Charakterisierung des Emissionsverhaltens und der Verbrennungsstabilität von Schwach- und Mittelgasen in Porenbrennern. *Gaswärme International* (2007), Vol. 56, S. 200-204
- [48] LAMBDA Gesellschaft für Gastechnik mbH; <http://www.lambda.de/geschaeftsfelder/Gastechnik/Dienstleistungen/CHC.pdf>; [Datum der Abfrage: 10.02.2009]
- [49] T. Bahr, K. Fricke, K. Hillebrecht, F. Kölsch, B. Reinhard: Clean Development Mechanism, Abfallbehandlung und Methangasoxidation zur Minimierung von Methangasemissionen. *Müll und Abfall* (2006), Vol. 6, S. 290-297
- [50] S. Bohn, J. Gebert, J. Streese-Kleeberg, S. Melchior: MiMethox: Mikrobielle Methanoxidation in Deponieabdeckschichten. Tagungsbeitrag: Darmstädter Seminar – Abfalltechnik Umwelt- und Raumplanung. (2008) Tagungsband 84, S. 33-46
- [51] T.V Choudhary, S. Banerje, V.R Choudhary: Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General* (2002), Vol. 234, S. 1-23
- [52] G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti: Preparation, characterisation and catalytic activity of pure and substituted La-hexaaluminate systems for high temperature catalytic combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* (2001), Vol. 35, S. 137-142
- [53] L. Fabbrini, I. Rossetti, L. Forni: Effect of primer on honeycomb-supported $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ perovskite for methane catalytic flameless combustion *Applied Catalysis B: Environmental* (2003), Vol. 44, S. 107–116
- [54] A. F. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. De Gruyter Verlag Berlin, New York (1995)
- [55] B. Gardner: Sachbericht zum FuE-Vorhaben: Schwachgasentsorgung, Reg.-Nr.:1101/99 (2000). Institut für Energetik und Umwelt (Leipzig)
- [56] D. R. Hardesty, F. J. Weinberg: Burners producing large excess enthalpies. *Combustion Science and Technology* (1974), Vol. 8, S.201-214
- [57] J. G. Wüning, A. Milani (Hrsg.): *Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen*, Vulkan-Verlag Essen (1977)
- [58] P-F. Hsu, R. D. Matthews, J. R. Howell: A numerical investigation of premixed combustion in inert porous media; *Journal of heat transfer* (1993), Vol. 115, S. 744-750
- [59] V. S. Babkin, A. A. Korzhavin, V. A. Bunev: Propagation of premixed gaseous explosion flames in porous media. *Combustion and Flame* (1991), Vol. 87, S.182-190
- [60] D. Trimis, F. Durst: Combustion in a porous medium-advances and applications, *Combustion Science and Technology* (1996), Vol. 121, S. 153-168
- [61] K. Wawrzinek: Untersuchungen zur Prozessführung und Stabilisierung exothermer Hochtemperaturprozesse in porösen Medien für Anwendungen in der chemischen Reaktionstechnik, Fortschrittsbericht VDI Reihe 3 Nr. 785. VDI Verlag Düsseldorf (2003)
- [62] F. Durst, D. Trimis, G. Dimaczek: Brenner, Deutsches Patent Nr. 4322109A1, Anmeldetag 2.7.1993, Offenlegungstag 12.1.1995

-
- [63] J. R. Howell, M. J. Hall, J. L. Ellzey: Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media, *Progress in Energy Combustion Science* (1996), Vol. 22, S. 121-145
- [64] P. H. Bouma, L. P. H. De Goey: Premixed combustion on ceramic foam burners, *Combustion and Flame* (1999), Vol. 199, S. 133-143
- [65] R. W. Francisco, F. Rua, M. Costa, R. C. Catapan, A. A. M. Olivera: On the combustion of hydrogen-rich gaseous fuels with calorific value in a porous burner, *Energy and Fuels* (2010), Vol.24 (2), S. 880-887
- [66] R. C. Catapan, A. A. M. Oliveira, M. Costa: Non-uniform velocity profile mechanism for flame stabilization in a porous radiant burner, *Experimental Thermal and Fluid Science* (2011), Vol. 35, S. 172-179
- [67] T. Takeno, K. Sato: An excess enthalpy flame theory, *Combustion Science and Technology* (1979), Vol. 20, S. 73-84
- [68] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, A. A. Mohamad, M. Z. Abu Bakar: Trends in modeling of porous media combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* (2010), Vol. 36(6), S. 627-650
- [69] A. J. Barra, J. L. Ellzey: Heat recirculation and heat transfer in porous burners, *Combustion and Flame* (2004), Vol. 137 S. 230-241
- [70] L. A. Kennedy, J. P. Binue, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, S. I. Foutko: Chemical structures of Methane-air filtration combustion waves for fuel lean and fuel rich conditions, *Proceedings of the Combustion Institute* (2000), Vol. 28, S. 1431-1438
- [71] X. Y. Zhou, J. C. F. Pereira: Numerical study of combustion and pollutant formation in inert non-homogeneous porous media, *Combustion Science and Technology* (1997), Vol. 130, S. 335-364
- [72] N. O. Moraga, C. E. Rosas, V. I. Bubnovich, N. A. Solari: On predicting two dimensional heat transfer in a cylindrical porous media combustor, *International Journal of Heat and Mass transfer* (2008), Vol. 51, S. 302-311
- [73] M. H. Akbari, P. Riahi, R. Roohi: Lean flammability limits for stable performance with a porous burner, *Applied Energy* (2009), Vol. 86, S. 2635-2643
- [74] J. Shi. M. Xie, G. Li, H. Liu, J. Liu, H. Li: Approximate solutions of lean premixed combustion in porous media with reciprocating flow, *International Journal of heat and Mass Transfer* (2009), Vol. 52, S. 702-708
- [75] S. B. Sathe, R. E. Peck, T. W. Tong: Flame stabilization and Multimode Heat transfer in Inert porous media: A Numerical Study, *Combustion Science and Technology* (1990), Vol. 70, S. 93-109
- [76] P. Talukdar, S. C. Mishra, D. Trimis, F. Durst: Heat Transfer characteristics of a porous radiant burner under the influence of a 2D radiation field, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* (2004), Vol. 84, S. 527-537
- [77] K. Yamamoto N. Takada, M. Misawa: Combustion simulation with Lattice-Boltzmann method in a three dimensional porous structure. *Proceedings of the combustion institute* (2005), Vol. 30, S.1509-1515
- [78] W. Kollenberg (Hrsg.): *Technische Keramik*. Vulkan Verlags GmbH, Oldenburg (2004)
- [79] J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue: Properties of Ceramic foam catalyst supports. *Applied Catalysis A: General* (2000), Vol. 204(1) , S. 19-32

-
- [80] M. Scheffler, P. Colombo (Hrsg.): *Cellular Ceramics: Structure Manufacturing, Properties and Applications*. Wiley VCH Verlags GmbH Co. KG, Weinheim (2005)
- [81] A. Schlegel, P. Benz, S. Buser: Wärmeübertragung und Druckabfall in keramischen Schwammstrukturen bei erzwungener Strömung. *Wärme und Stoffübertragung* (1993), Vol. 23, S. 259-266
- [82] W. Reichelt: Zur Berechnung des Druckverlustes in einphasig durchströmten Kugel- und Zylinderschüttungen. *Chemie Ingenieur Technik* (1971), Vol. 44, S. 1068-1071
- [83] T. Fend, R. Pitz-Paal, O. Reutter: Convective heat transfer investigations in porous materials. *Proceedings of the International Conference Porous Ceramic Materials*, Brüggel (2005)
- [84] L. Younis, R. Viskanta: Experimental determination of the volumetric heat transfer coefficient between stream of air and ceramic foam. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (1993), Vol. 36(6), S. 1425-1432
- [85] M. V. Twigg, J. T. Richardson: Theory and applications of ceramic foam catalysts. *Chemical Engineering Research and Design* (2002), Vol. 80 Part A, S. 184-189
- [86] J. T. Richardson, D. Remue, J.-K. Hung: Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Applied Catalysis A: General* (2003) Vol. 250, S. 319-329
- [87] J. T. Richardson, Y. Peng, D. Remue: Properties of ceramic foam catalysts: pressure drop. *Applied Catalysis A: General* (2000), Vol. 204, S. 19
- [88] A. Reitzmann, F. C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki: Keramische Schwämme – Anwendungspotential monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packung. *Chemie Ingenieur Technik* (2006), Vol. 78, S. 885-898
- [89] O. Reuter, R. Buck, T. Fend, B. Hoffschmidt, A. Pfahl, D. Trimis, S. Decker, V. Stamatov, M. Stein, S. Nemoda, J. Adler, C. Bedrich, S. Standke: Charakterisierung von Strömungsinstabilitäten in volumetrischen Solarreceivern. *Abschlussbericht Verbundvorhaben FKZ 01SF0055-57 (BMBF)* (2004)
- [90] E.-U. Schlünder, E. Tsotsas: Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten. *Georg Thieme Verlag Stuttgart* (1988)
- [91] W. Heschel: *Fluid-Feststoffsysteme*. Vorlesungsskript TU Bergakademie Freiberg (2004)
- [92] M. Giese: *Untersuchung der Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten*, Dissertation TU München (1997)
- [93] M. Winterberg, E. Tsotsas: Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles, *Chemical Engineering Science* (2000), Vol. 55, S. 5937-5943
- [94] M. J. Hall, J. P. Hiatt: Measurements of pore scale flows within and exiting ceramic foams, *Experimental Fluids* (1996), Vol. 20, S. 433-440
- [95] D. Seguin, A. Montillet, J. Comiti and F. Huett: Experimental characterization of flow regimes in various porous media-II: Transition to turbulent regime. *Chemical Engineering Science* (1998), Vol. 53(22), S. 3897-3909
- [96] D. Seguin, A. Montillet, J. Comiti: Experimental characterisation of flow regimes in various porous media-I: Limit of laminar flow regime. *Chemical Engineering Science* (1998), Vol. 53(21), S. 3751-3761

-
- [97] D. C. Koch, J. F. Brady: Dispersion in fixed beds. *Journal of fluid mechanics* (1985), Vol. 154, S. 399-427,
- [98] H. Brauer: Druckverlust in Füllkörpersäulen bei Einphasenströmung, *Chemie-Ingenieur-Technik* (1957), Vol. 29, S. 785-790
- [99] VDI Wärmeatlas, 13. Auflage VDI-Verlag Düsseldorf (2006)
- [100] M. Winterberg: Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen. *Fortschrittsberichte VDI, Reihe 3 Nr. 654*. VDI Verlag Düsseldorf (2000)
- [101] P. Benz, P. Hütter, A. Schlegel: Radiale Stoffdispersionskoeffizienten in durchströmten keramischen Schäumen. *Wärme- und Stoffübertragung* (1993), Vol. 29, S. 125-127
- [102] J. C. F. Pereira, I. Malico, T. C. Hayashi, J. Raposo: Experimental and numerical characterisation of the transverse dispersion at the exit of a short ceramic foam inside a pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2005), Vol. 48, S. 1-14
- [103] M. Steven, A. Mach, F. von Issendorff, M. Altendorfner, A. Delgado: Numerical Simulation of combustion of a low calorific gas mixture in a porous inert medium taking anisotropic dispersion into account. *Proceedings of the Third European Combustion Meeting* (2007), S.1-6
- [104] J. G. Fourrie, J. P. Du Plessis: Effective and coupled thermal conductivities of isotropic open-cellular foams. *American Institute of Chemical Engineers Journal* (2004), Vol. 50(3), S. 547-556
- [105] P. Habisreuther, N. Djordjevic, N. Zarzalis: Numerische Simulation der Mikroströmung in porösen inerten Strukturen. *Chemie Ingenieur Technik* (2008), Vol. 80(3), S. 327-341
- [106] N. O. Moraga, C. E. Rosas, V. I. Bubnovich, N. A. Solari: On predicting two-dimensional heat transfer in a cylindrical porous media combustor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2008), Vol. 51, S. 302-311
- [107] A. A. Mohamad: *Combustion in porous media: Fundamentals and Applications*. In: D. B Ingham, I. Pop (Hrsg.): *Transport phenomena in porous media III*. Elsevier Ltd, Amsterdam (2005)
- [108] P. Zehner, E. U. Schlünder: Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen, *Chemie-Ingenieur-Technik* (1970), Vol. 42, S. 933-941
- [109] P. Zehner, E. U. Schlünder: Einfluß der Wärmestrahlung und des Drucks auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen, *Chemie-Ingenieur-Technik* (1972), Vol. 44, S. 1303-1308
- [110] R. Bauer: Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Form und Größenverteilung. *Dissertation, Universität Karlsruhe* (1976)
- [111] K. Kamiuto, S. Saito, K. Ito: Numerical model for combined conductive and radiative heat transfer in annular packed beds. *Numerical Heat Transfer, Part A* (1993), Vol. 23, S. 433-443
- [112] M. F. Modest: *Radiative heat transfer*. 2nd Edition, Elsevier Science, Amsterdam (2003)
- [113] A. A. Mohamad, R. Viskanta, S. Ramadhyani: Numerical predictions of combustion and heat transfer in a packed bed with embedded coolant tubes. *Combustion Science and Technology* (1994), Vol. 96, S. 387-407

-
- [114] K. Kamiuto, M. Iwamoto, M. Sato, T. Nishimura: Radiation-extinction coefficients of packed-sphere systems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (1991), Vol. 45, S 93-97
- [115] Fluent Inc.: *Fluent 6.3 Users Guide* (2006)
- [116] W. Xu, H. Zhang, Z. Yang, J. Zhang: The effective thermal conductivity of three-dimensional reticulated foam materials. *Journal of porous mater* (2009), Vol. 16, S. 65-71
- [117] A. Reitzmann, A. Bareis, B. Kraushaar-Czarnetzki: Simulation of a reactor for the partial oxidation of o-Xylene to phthalic anhydride packed with ceramic foam monoliths. *OIL GAS European Magazine* (2006), Vol. 2, S. 94-98
- [118] V. Skibina, R. Wulf: persönliche Mitteilung, 22.03.2011
- [119] B. Dietrich, G. Schell, E. C. Bucharsky, R. Oberacker, M. J. Hoffmann, W. Schnabel, M. Kind, H. Martin: Determination of the thermal properties of ceramic sponges, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2010), Vol. 53, S. 198-205
- [120] D. Böttge: Persönliche Mitteilung, 28.02.2008
- [121] P. F. Hsu, J. R. Howell: Measurement of thermal conductivity and optical properties of porous partially stabilized Zirconia, *Experimental heat transfer* (1992), Vol. 5, S. 293-313
- [122] R. Mital: J. P. Gore, R. Viskanta: Measurement of radiative properties of cellular ceramics at high temperatures, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* (1996), Vol. 10, S. 33-39
- [123] H. P. Martin, G. Standke, J. Adler: A new oxidation protection strategy for silicon carbide foams, *Advanced Engineering Materials* (2008), Vol. 10(3), S. 227-234
- [124] L. B. Younis, R. Viskanta: Experimental determination of the volumetric heat transfer coefficient between stream of air and ceramic foam. *International Journal of heat and mass transfer* (1993), Vol.36, S. 149-172
- [125] X.Fu, R. Viskanta, J. P. Gore: Measurements of volumetric heat transfer coefficient of cellular ceramic. *Experimental Thermal Fluid Science* (1998), Vol. 17, S. 285-293
- [126] A. Schlegel, P. Benz, S. Buser: Wärmeübertragung und Druckabfall in keramischen Schaumstrukturen bei erzwungener Strömung. *Wärme- und Stoffübertragung* (1993), Vol. 28, S.259-266
- [127] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hasjiivanov, H. Knözinger: Structure and redox properties of MnOx/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its use in CO and CH₄ oxidation. *Applied Catalysis A: General* (2003), Vol. 243, S. 67-79
- [128] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y. Han: Re-investigating the CO-oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts, *Catalysis today* (2008), Vol. 131, S. 477-482
- [129] J. Kettner: Homogene Methanoxidation in keramischen Schwämmen, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg (2010)
- [130] D. Böttge, J. Adler, J. Pröter, S. Höra, M. Endisch, T. Kuchling, M. Nacken: Katalytisch-thermische Entsorgung methanhaltiger Schwachgase – MethaKat, Abschlussbericht FKZ: 01LS05016 BMBF (2010)
- [131] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama: Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. *Applied Catalysis* (1986) Vol. 26, S. 265-276

-
- [132] Bavarian Center for applied Energy Research – ZAE: Bestimmung der Strahlungswärmeleitfähigkeit von Porenkörpern. Report ZAE2 – 0808 – 01 (2008)
- [133] S. Wood: Ultra-Lean Methane Combustion in porous burners: Mitigation of methane emissions, pilot-scale demonstration and computational fluid-dynamics model. PhD-Thesis, The University of Sidney (2010)
- [134] K. V. Dobrego, N. N. Gnedilov, I.M. Kozlov, V.I. Bubnovich, H.A. Gonzales: Numerical investigation of the new regenerator-recuperator scheme of VOC oxidizer. *International Journal of Heat and Mass transfer* (2005), Vol. 48, S. 4695-4703
- [135] N. N. Gnedilov, K. V. Dobrego, I. M. Kozlov: Parametric study of recuperative VOC oxidation reactor with porous media, *International Journal of Heat and Mass transfer* (2007), Vol. 50, S. 2787-2794
- [136] K. Xu, M. Liu, P. Zhao: Stability of lean combustion in mini scale porous media combustor with heat recuperation, *Chemical Engineering and Processing* (2011) Vol. 50, S. 608-613
- [137] N. N. Gnedilov, K. V. Dobrego, I. M. Kozlov, E. S. Shmlev: Numerical study and optimization of the porous media VOC oxidizer with electric heating elements. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2006), Vol. 49, S. 5062–5069
- [138] M. Xie, M. Dong, N. Lu J. Shi: Numerical simulation of methane-air filtration combustion in porous media for hydrogen production. *Heat Transfer – Asian Research* (2009), Vol. 38(8), S. 536-547
- [139] F. Contarin, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, L. A. Kennedy: A reciprocal flow filtration combustor with embedded heat exchangers: numerical study, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2003), Vol. 46, S. 949-961
- [140] M. Frenklach, H. Wang, C.-L. Yu, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, D.F. Davidson, E.J. Chang, G.P. Smith, D.M. Golden, W.C. Gardiner and V. Lissianski: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [141] P. Bocj, J.-C. Nièpce: *Ceramic Materials, Process, Properties and Applications*. ISTE Ltd, London (2007)
- [142] Y. G. Gogotsi, V. A. Lavrenko: *Corrosion of High-Performance Ceramics*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1992)

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Mögliche Verläufe der Deponiegasbildung	9
Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der Deponiegaszusammensetzung	10
Abbildung 3: Einteilung methanhaltiger Gase anhand des Heizwertes	13
Abbildung 4: Fackeltypen	15
Abbildung 5: Schema des Depotherm Reaktors	17
Abbildung 6: Luftmengen bei RTO im Vergleich zu Verbrennung mit $\lambda=1,5$	18
Abbildung 7: Prinzip der VocsiBox	19
Abbildung 8: Beispiele für Brenner mit Wärmezirkulation	20
Abbildung 9: Thermatrix-Verfahren	20
Abbildung 10: C-nox Schwachgasfackel	21
Abbildung 11: Prinzip des FLOX-Brenners	22
Abbildung 12: Schema der stationären Wirbelschichtfackel	23
Abbildung 13: Schema der Lambda CHC-Technologie	25
Abbildung 14: Calciumaluminat-Wabenkörper	27
Abbildung 15: Vergleich der Flammgeschwindigkeiten in porösen Medien und freien Flammen	35
Abbildung 16: Idealisiertes Schema der Enthalpie-Überschuss-Verbrennung	36
Abbildung 17: Wärmeströme und Flammenstabilisierung in einem 2-Zonen-Brenner	38
Abbildung 18: Radialer und sphärischer Brenner	39
Abbildung 19: Stabilisierung mit konischer Flammenfront	40
Abbildung 20: Porenstruktur 30 ppi α -Al ₂ O ₃	45
Abbildung 21: Theoretische Porositätsverteilung für Vollzylinder und Raschigringe	50
Abbildung 22: Einheitszelle Modell paralleler Wärmestromlinien nach	56
Abbildung 23: Modellvergleich Strahlungswärmeleitfähigkeit Raschigringe	59
Abbildung 24: Aufnahme der angeschliffenen Schnittflächen	62
Abbildung 25: Vergleich Strahlungswärmeleitfähigkeit von Schaumkeramiken	65
Abbildung 26: Vergleich der berechneten temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten und den mit Hilfe der Plattenmessapparatur ermittelten Werte	66

Abbildung 27: T_{10} -Temperaturen verbesserter Katalysatoren	73
Abbildung 28: Einfluss der Sintertemperatur	73
Abbildung 29: Schema der Wärmeströme am differentiellen Volumenelement	77
Abbildung 30: Kennlinien in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur	84
Abbildung 31: Einfluss des Katalysators und der effektiven Wärmeleitfähigkeit	85
Abbildung 32: Kennlinien des stabilen Bereichs in Abhängigkeit des Luftüberschusses	86
Abbildung 33: Errichtete Pilotanlage der Firma Lambda für zyklischen Betrieb	88
Abbildung 34: Skizze Reaktordesign	91
Abbildung 35: Reaktorschema nach Gnesdilov	92
Abbildung 36: Versuchsaufbau von XU et al.	94
Abbildung 37: Geometrie des Testreaktors	97
Abbildung 38: Grundgitter Testanlage und in der Verbrennungszone verfeinertes Gitter (rotationssymmetrisch)	99
Abbildung 39: Geschwindigkeiten der Strömung bei Raumtemperatur	102
Abbildung 40: Geschwindigkeitsvektoren im oberen Bereich des Diffusors	102
Abbildung 41: Temperaturverteilungen Referenzfall	103
Abbildung 42: Konzentrationsverteilung OH und Kohlenmonoxid (Referenzfall)	104
Abbildung 43: Einfluss der WLF der Schüttung, des Faserpapiers und des Wärmedurchgangskoeffizienten	106
Abbildung 44: Vergleich der axialen Temperaturprofile des Feststoffs für verschieden Gitter (Referenzfall)	107
Abbildung 45: Initialisierungstemperaturen	108
Abbildung 46: Temperaturfelder (Gas) für die jeweiligen Initialisierungstemperaturen	109
Abbildung 47: Technikumsanlage zur Schwachgasentsorgung	112
Abbildung 48: Versuchsanlage im Aufbau	113
Abbildung 49: Einfaches Anlagenschema mit Temperaturmessstellen	113
Abbildung 50: Typischer Versuchsablauf	116
Abbildung 51: Typischer Temperaturverlauf im Innenrohr in der Startphase	117
Abbildung 52: Gemessene Temperaturen im stationären Zustand in Versuchsreihe I inklusive Wiederholungsversuche	120

	166
Abbildung 53: Radiales Temperaturprofil BP2c, Messstelle T2	121
Abbildung 54: Gemessene Temperaturen im stationären Zustand für Versuchsreihe II inklusive Wiederholungsversuche	123
Abbildung 55: Einfluss des Modellgasvolumenstroms (Vergleich der Versuchspunkte BP9b und BP10a)	124
Abbildung 56: Einfluss der Sauerstoffkonzentration	125
Abbildung 57: Gegenüberstellung der adiabatischen Verbrennungstemperaturen und der maximal gemessenen Temperaturen im stationären Betrieb.	127
Abbildung 58: SSiC-Rohr nach Beendigung der Versuchsreihen.	128
Abbildung 59: Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	129
Abbildung 60: Simulierte und berechnete axiale Schüttungstemperaturen der Versuchsreihe II (BP6-9)	132
Abbildung 61: Simulierte und berechnete axiale Schüttungstemperaturen der Versuchsreihe I (BP1-3, Wiederholung a, b, und c)	133
Abbildung 62: Einfluss der Schaumkeramik im Innenrohr auf die Temperaturverteilung (Gastemperatur)	136
Abbildung 63: Simulierter Temperaturverlauf für die Schüttung und 20 ppi SSiC Schaumkeramik in Wandnähe des Innenrohrs ($r=0,04$ m)	137
Abbildung 64: Simulierter Molanteil der CH_3 Radikale für die Schüttung und 20 ppi SSiC Schaumkeramik in Wandnähe des Innenrohrs ($r=0,04$ m)	138
Abbildung 65: Konvektionsströme Feststoff-Gas entlang der Reaktorlänge an zwei radialen Positionen (Referenzfall)	140
Abbildung 66: Anteile der Wärmezirkulation und der Wärmeleitung durch das Innenrohr bezogen auf die thermische Leistung sowie die wärmeübertragende Rohrlänge	142
Abbildung 67: Energiebilanz gesamter Reaktor (Simulation Referenzfall)	143
Abbildung 68: Verwendete Maße zur Simulation eines technischen Oxidationsreaktors	144
Abbildung 69: Vergleich der Temperaturfelder in der Technikumsanlage und der technischen Anlage für den Referenzfall	146
Abbildung 70: Einfluss der Schaumkeramik in der Vorwärmzone; Temperaturfelder (Gas) Deponiegas 7 Vol.-% Methan, $40 \text{ m}^3/\text{h}$ (i.N.), 28 kW	148

- Abbildung 71: Radiales Temperaturprofil im Innenrohr ($x = 0,5$ m) für
Schaumkeramik 10 ppi und Schüttung 149
- Abbildung 72: Höhe der Oxidationszone in Abhängigkeit von Deponiegas-
volumenstrom und Methangehalt 150
- Abbildung 73: Kennlinien für den stabilen Betrieb der technischen Anlage 150

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Überblick dezentrale Verstromung von energiehaltigen Gasen	14
Tabelle 2: Vergleich der existierenden Verfahren zur Schwachgasentsorgung	30
Tabelle 3: Korrelationsgleichungen effektive Ruhewärmeleitfähigkeit	60
Tabelle 4: Messergebnisse Hot-Disk (Raumtemperatur)	61
Tabelle 5: Anpassung des Parameter A an Messdaten der Hot-Disc-Messung für 30 ppi	63
Tabelle 6: Angepasste Parameter b (Gleichung 54) für vermessene Proben	64
Tabelle 7: Strahlungseigenschaften verschiedener offenzelliger Schaumkeramiken	64
Tabelle 8: Verbesserte Katalysatoren (Calciumaluminatschicht CA6 (IKTS))	72
Tabelle 9: BET-Oberfläche der reinen Calciumaluminat	74
Tabelle 10: BET-Oberflächen der Katalysatoren B und F	75
Tabelle 11: XRD-Analyse der calcinierten Mangannitrate (qualitativ)	76
Tabelle 12: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen	81
Tabelle 13: Ergebnisse der Parametervariation auf die Flammenfronthöhe	93
Tabelle 14: Überblick über die Ergebnisse der Parametervariation	105
Tabelle 15: Gasversorgung Technikumsanlage	112
Tabelle 16: Betriebspunkte der Versuchsreihe I	119
Tabelle 17: Betriebspunkte der Versuchsreihe II	122
Tabelle 18: Vergleich von Ausgewählten Parametern für Schüttung aus Raschig- Ringen und verschiedenen offenzelligen SSiC-Schäumen	134
Tabelle 19: Ergebnisse nach Gleichung 88, Gleichung 89 und Gleichung 90	142

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AbfAbIV	Abfallablagerungsverordnung
CFD	Computational Fluid Dynamics
CKW	Chlorierter Kohlenwasserstoff
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff
i.N.	im Normzustand (273,15 K; 101325 pa)
IfE	Institut für Energetik (Leipzig)
IPCC	International Panel for Climatic Change
PMA	Platten-Mess-Apparatur
ppi	pores per inch (Poren pro Zoll)
RTO	Regenerative Thermische Oxidation
SSiC	Gesintertes Siliciumcarbit
TA	Technische Anleitung
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall

Symbole (lateinisch)

A	Parameter
A_1	linearer anisotroper Phasenfunktionskoeffizient
a	Temperaturleitfähigkeit
B	Parameter, Verformungsfaktor
BP	Betriebspunkt
C	Konstante
C_f	Formfaktor
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
d_s	Sauter-Durchmesser
E	Energie absolut
F	Forchheimer-Koeffizient
G	Fluss der einfallenden Strahlung
\dot{H}	Enthalpiestrom, absolut
h	massebezogene spezifische Enthalpie
h_v	volumenbezogener Wärmeübergangskoeffizient
I_b	Strahlungsintensität
\bar{J}	Diffusionsstrom
K	spezifische Permeabilität
K_{Disp}	Koeffizient zur Berechnung der Dispersion
Kn	Knudsen ZAhl
k	Geschwindigkeitskonstante
k_w	Wärmedurchgangskoeffizient Reaktorwand
l	Länge
M	molare Masse
\dot{m}	Massenstrom

Nu	Nusselt-Zahl
n	Brechungsindex
n_{ppi}	Porendichte in ppi
P	Leistung
p	Druck
Pe	Peclet-Zahl
Pr	Prandl-Zahl
\dot{Q}	Wärmestrom, absolut
\dot{q}	spezifischer Wärmestrom, oberflächenbezogen
R	Stoffänderungsgeschwindigkeit, Radius absolut
Re	Reynolds-Zahl
r	radiale Koordinate, Reaktionsgeschwindigkeit
S	Oberfläche
s	Abstand
s_L	laminare Flammengeschwindigkeit
T	Temperatur
T_{10}	Reaktionstemperatur für 10 % Umsatz
U_S	Umfang des Schattenriss
w	Strömungsgeschwindigkeit
w_0	Leerrohrgeschwindigkeit
x	axiale Koordinate, Molanteil
x_{rad}	charakteristische Strahlungsweglänge
X	Umsatz
Y	Masseanteil
z	Längenkoordinate

Symbole (griechisch)

α	Wärmeübergangskoeffizient
β	Extinktion, Korrekturwert
γ	einzelne „Third body efficiency“
Λ	freie Weglänge
λ	volumetrischer Luftüberschuss, Wärmeleitfähigkeit
ε	Porosität
ε_P	spektraler Emissionsgrad
τ	optische Dicke
$\tau_{Verbrennung}$	Verbrennungsgeschwindigkeit
$\bar{\tau}_{eff}$	Spannungs-Tensor
φ	Äquivalenzverhältnis (molar, volumetrisch)
φ_s	Abflachungsfaktor
ρ	Dichte
η	dynamische Viskosität, Wirkungsgrad
σ_S	Boltzmann Konstante
ψ	Parameter in Dispersionskoeffizient für Raschigringe
ω	Albedo
ν	Stöchiometriekoeffizient
Γ	Third body efficiency

∇ Nabla-Operator

Indizes

A	Oberflächenbezogen
a	außen
aus	Bilanzraum verlassende Größe
C	Kern der Strömung
D	Diffusion
EK	Einzelkorn
ein	in Bilanzraum eintretende Größe
eff	effektiv
f	Fluid
G	Gasphase, gasförmig
H	hydraulisch
i	Index Spezies i, innen
j	Index Reaktion
lam	laminar
m	mittel, mittlere Größe, molekular
P	Partikel, Pore
R	rückgeführt
rad	Wärmestrahlung
s	solid, Feststoff
s-ad	superadiabatisch
th	thermisch
turb	turbulent
V	Verbrennung, Volumetrisch
WÜ	Wärmeübergang
Z	Zylinder

Verzeichnis der Anhänge

- I. Berechnung der Methangehalte im Reaktionsgemisch
- II. Druckverlustkennwerte Schaumkeramik
- III. Hot-Disk-Messung
- IV. Plattenmessapparatur
- V. Katalysatorteststand
- VI. Fluent-Numerische Parameter
- VII. Stoffwerte und Eigenschaften
- VIII. GRIMesh1.2 (Chemkin Format)
- IX. Berechnung Gaszusammensetzung
- X. Anfahrplan für Technikumsanlage
- XI. Versuchsauswertung Technikumsanlage
- XII. Laminare Flammengeschwindigkeiten und adiabatische Verbrennungstemperaturen
- XIII. Berechnung des Rezirkulationswirkungsgrades
- XIV. Energetische Bilanzierung - Technikumsanlage

Anhang I: Berechnung der Methangehalte im Reaktionsgemisch

Ausgehend vom Methangehalt im Deponiegas, lässt sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches folgendermaßen errechnen.

Der Mindest-Sauerstoffbedarf $O_{2,\min}$ ergibt sich aus der Stöchiometrie der Summenreaktionsgleichung:

$$O_{2,\min} = c_{CH_4,DG} \cdot 2 \cdot \dot{V}_{DG} \quad (I-1)$$

Die Mindestluftmenge L_{\min} berechnet sich durch

$$L_{\min} = \frac{O_{2,\min}}{0,21} \quad (I-2)$$

Mit Hilfe der Luftzahl λ kann die reale Luftmenge L berechnet werden:

$$L = \lambda \cdot L_{\min} \quad (I-3)$$

Somit ergibt sich der Methangehalt im Brenngas $c_{CH_4,BG}$ aus folgender Gleichung:

$$c_{CH_4,BG} = c_{CH_4,DG} \frac{\dot{V}_{DG}}{\dot{V}_{DG} + L} \quad (I-4)$$

In der nachfolgenden Abbildung sind für verschiedene typische Methankonzentrationen die Konzentrationen im Gasgemisch (nach Luftzumischung) für drei Luftzahlen dargestellt.

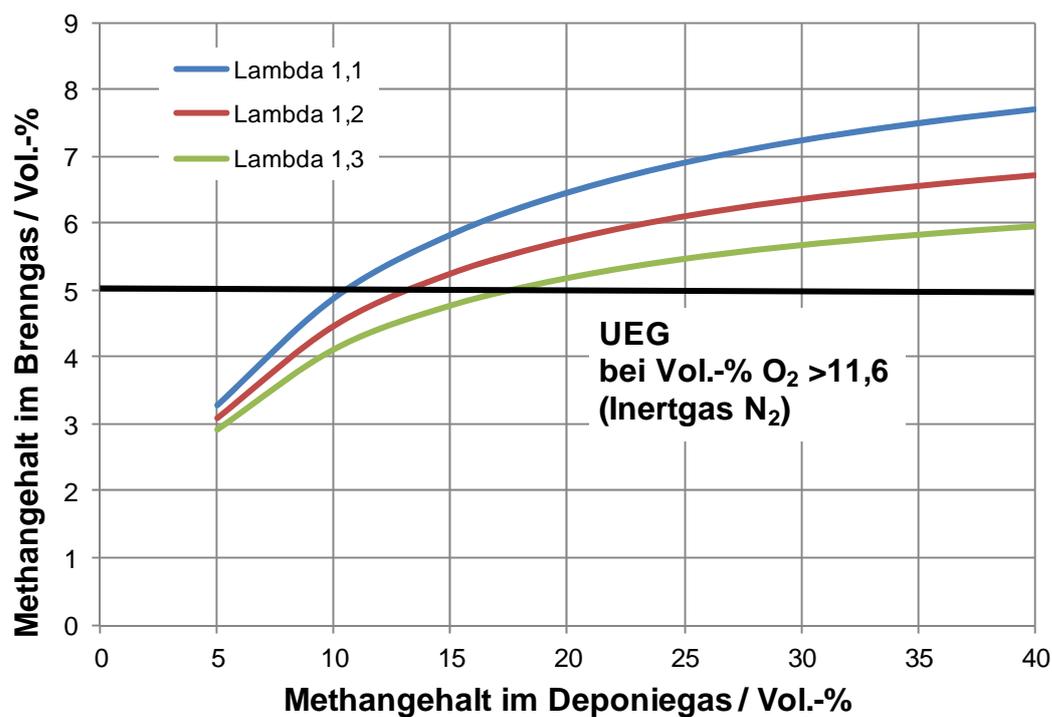


Abbildung I-1: Methangehalte im Gasgemisch gegenüber Methangehalten im Deponiegas

Explosionsbereich von Deponiegas-Luft-Gemischen

Im nachfolgenden Explosionsdreieck ist der Explosionsbereich für Stickstoff und Kohlendioxid als Inertgaskomponente des Deponiegases aufgezeigt.

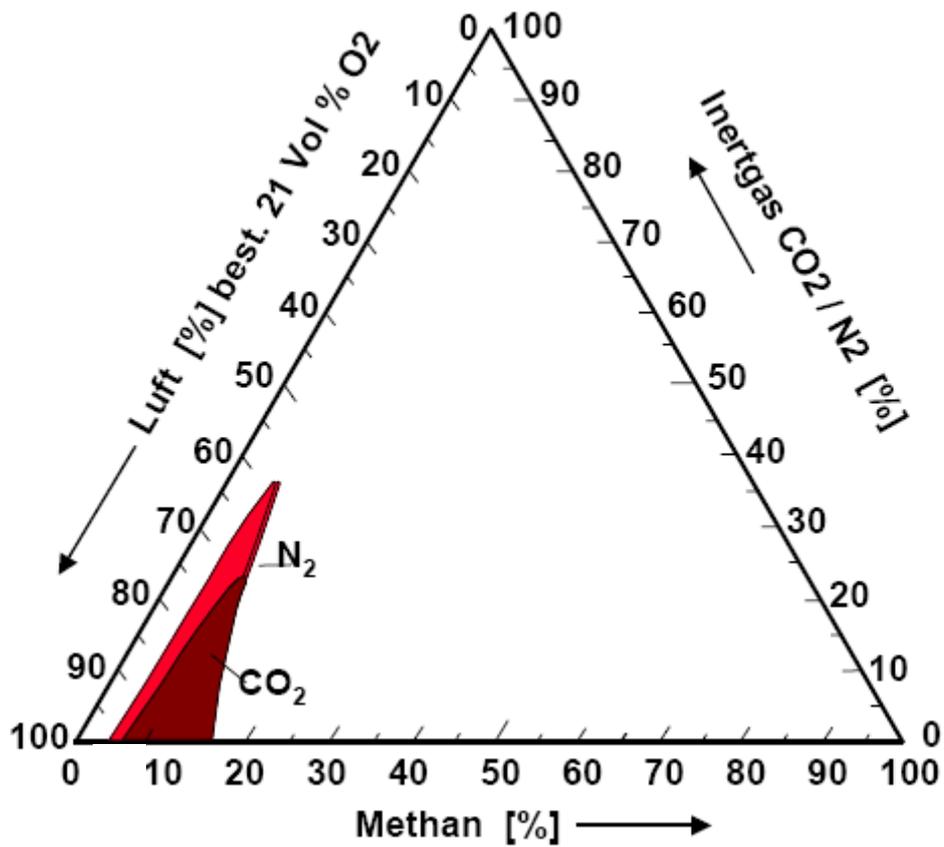


Abbildung I-2: Explosionsdreieck Methan ¹

Der Explosionsbereich ist zwischen 5 Vol.-% (Untere Ex-Grenze – UEG) und 15 Vol.-% (Obere Ex-Grenze – OEG) bei mindestens 11,6 Vol.-% Sauerstoff ausgewiesen.

¹ G. Rettenberger, R. Tabasaran: UBA –Forschungsbericht 12/1982, Nr. 10302207 Teil I

Anhang II: Druckverlustkennwerte Schaumkeramik

Die entsprechenden Ergebnisse wurden im Rahmen des BMBF-Projektes „Methakat“ (FKZ 01LS05072) vom Fraunhofer IKTS in Dresden zur Verfügung gestellt.

Anhand einer Blendenmessung wurden für typische SSiC-Keramikschaume der Porendichten 10, 20 und 30 ppi, der Druckverlust in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit aufgenommen (Abbildung II-1).

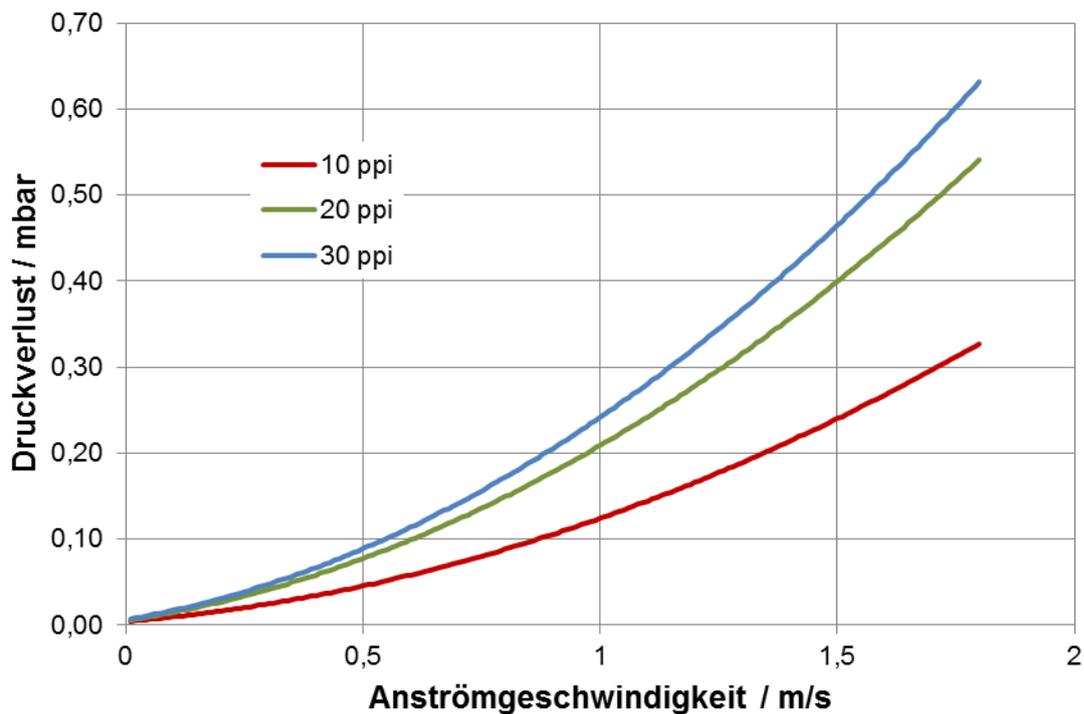


Abbildung II-1: Druckverlust in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für SSiC-Schaumkeramiken mit typischer Stegdicke

Die Messungen fanden mit Luft bei Raumtemperatur und Proben von 40x40x25 mm statt. Anhand der Messwerte wurden die spezifische Permeabilität K und der Inertialkoeffizient β in Gleichung 33 angepasst.

Tabelle II-1: Druckverlustkennwerte

Parameter	10 ppi	20 ppi	30 ppi
spez. Permeabilität K in m^2	$5,28 \cdot 10^{-8}$	$3,39 \cdot 10^{-8}$	$2,91 \cdot 10^{-8}$
Inertialkoeffizient in m^{-1}	155	286	331

Anhang III: Hot-Disk Messung

Methode:

Bei der Hot-Disk Messung handelt es sich um ein instationäres Verfahren nach ISO 22007-2. Der flächige Sensor dient als Wärmequelle und als Temperaturfühler zugleich. Er wird zwischen zwei, vom Material identische Probenstücke gelegt. Aus dem Verlauf der Temperaturänderung über die Zeit während eines Heizimpulses werden die Wärmeleitfähigkeit der Probe und die Temperaturleitfähigkeit ermittelt.

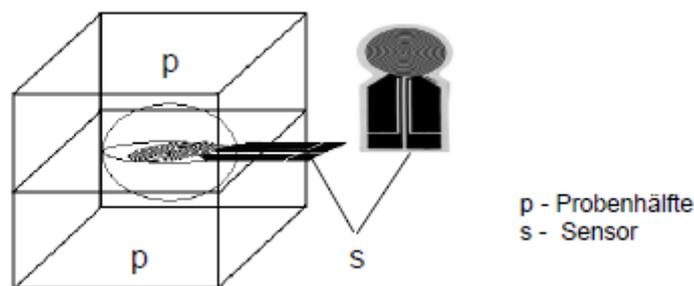


Abbildung III-1: Schematische Darstellung Messprinzip Hot-Disk

Materialien:

Es wurden für die Porendichten 10, 20, und 30 ppi jeweils unbeschichtete und mit Calciumaluminat beschichtete SSiC-Probenwürfel untersucht (katalytische Supportschicht).

Für die Untersuchungen mit dem Hot-Disk-Verfahren wurden vom IKTS Probenwürfel mit der Kantenlänge 50 mm bereitgestellt. In einer ersten Messreihe wurden die Proben so verwendet wie sie geliefert wurden. In einer zweiten Messreihe erfolgte, vor der erneuten Messung, ein Anschleifen, der den Sensor einschließenden Flächen, um den Kontakt zu verbessern. Für eine dritte Messreihe kamen größere Probenwürfel mit einer Kantenlänge von 120 mm zum Einsatz (nur unbeschichtet). Diese wurden von zwei Seiten angeschliffen, um die Anisotropie, bedingt durch Verformung beim Herstellungsprozess des Polyurethan-Vorläufers, berücksichtigen zu können. Weiterhin wurden die Messungen mit drei verschiedenen Sensorgrößen (Radien) durchgeführt ($R=6,403$ mm; $R=14,61$ mm; $R=29,52$ mm).

Durchführung:



Abbildung III-2: Messaufbau (120 mm Würfel)

Die Messungen wurden am Fraunhofer IFAM (Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung) in Dresden mit einem Gerät vom Typ TPS 2500S durchgeführt. In den folgenden Abbildungen wird ein Beispiel für die aufgenommenen mittleren Temperaturen am Sensor (Abbildung III-3) gegeben. Die Wärmeleitfähigkeit wird aus dem im Erfolgsfall linearen Anstieg der Sensortemperatur über eine Funktion einer dimensionslosen Zeit $D(\tau)$ berechnet (Abbildung III-4, unterer Graph). Die genaue mathematische Beschreibung der von der Software vorgenommenen Auswertung ist in [III-1] enthalten.

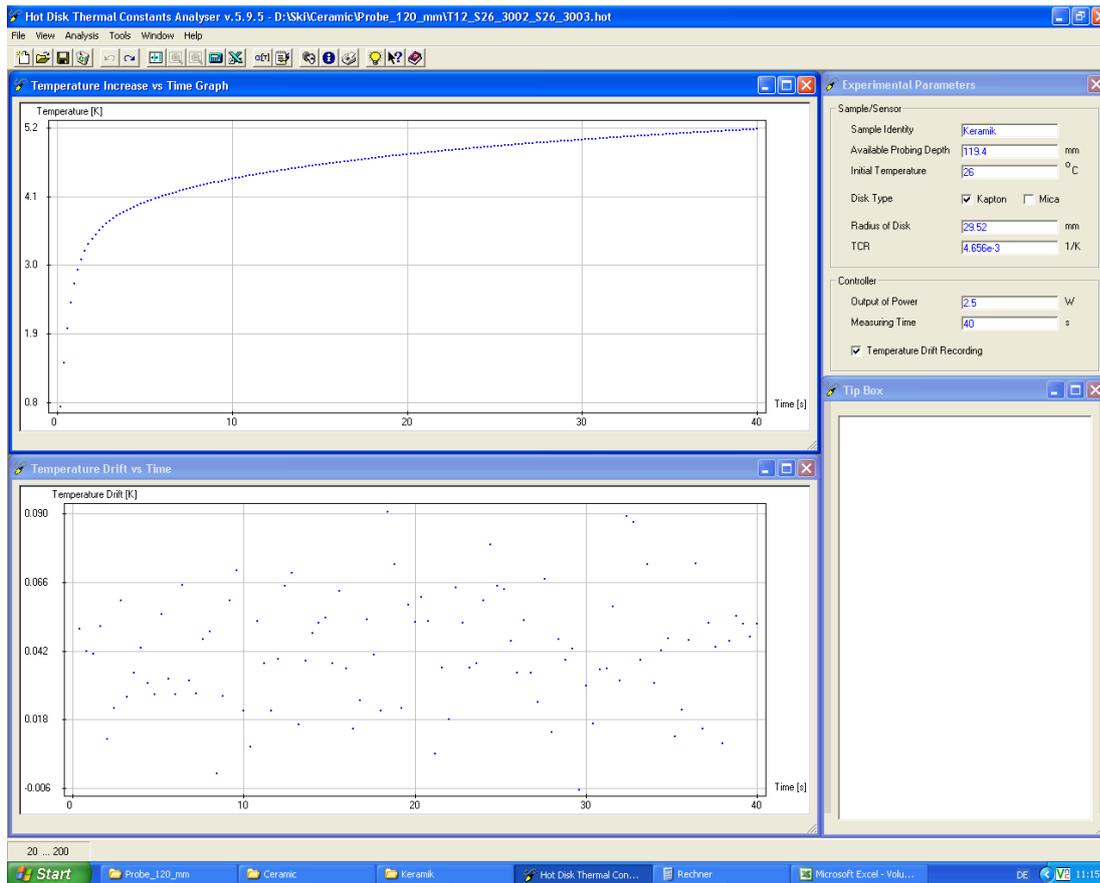


Abbildung III-3: Screenshot nach Messwertaufnahme (Beispiel)

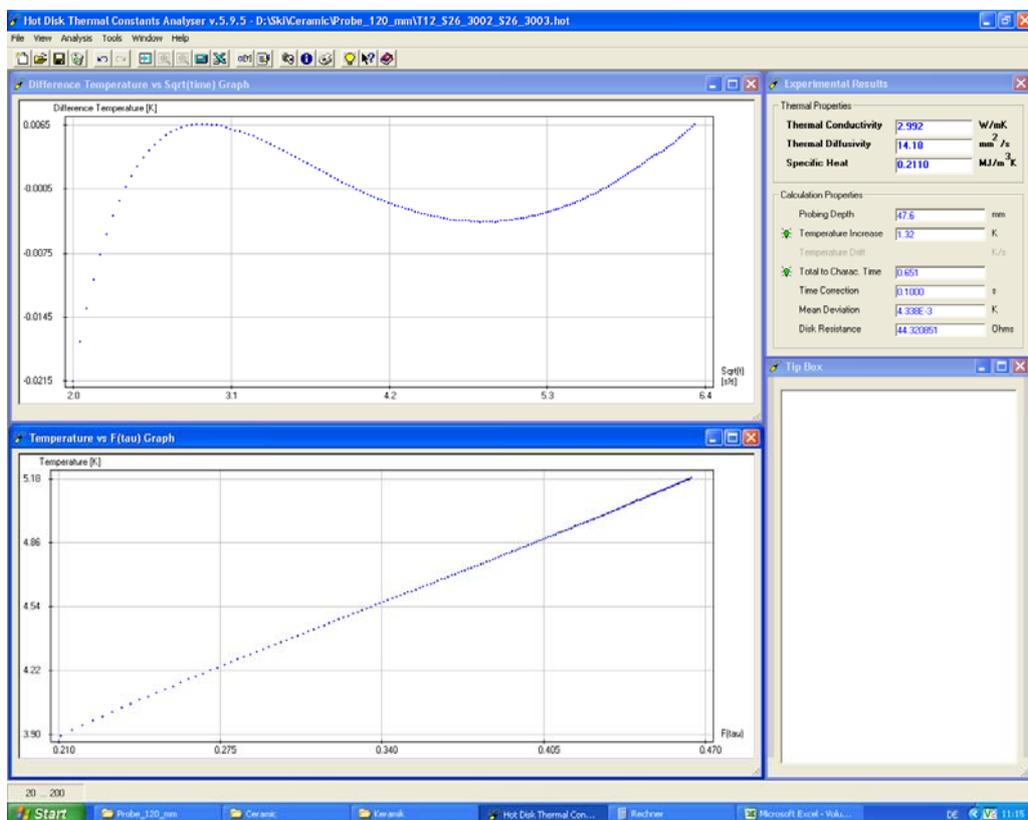


Abbildung III-4: Screenshot nach Auswertung (Beispiel)

In nachfolgender Tabelle ist beispielhaft ein Messprotokoll dargestellt.

Tabelle III-1: Messprotokoll 20 ppi, 120 mm Kantenlänge, stehende Zelle

Wärmeleitfähigkeitsmessung (Standard-Messung)					
Test-Nr. (Dateiname _Tx) x =	1	1	2	2	Mittel
Sensor-Nr.					
Raumtemperatur in °C	26	26	26	26	
Heizleistung in W	2,5	2,5	2,5	2,5	
Messdauer in sec	40	40	40	40	
Messpunkte von	20	20	20	20	
Bis	200	200	200	200	
Temperaturdriftkorrektur	-	-	-	-	
Sensorwärmekapazitätsvorgabe	-	-	-	-	
Feinanalyse	-	-	-	-	
Wärmeeindringtiefe in mm	55,9	47,4	55,4	48,1	
Temperaturerhöhung in K	1,38	1,38	1,34	1,34	
Dimensionslose Zeit	0,897	0,645	0,880	0,664	
für Mittelwert genutzt	-	-	-	-	
Wärmekapazität in MJ/(m ³ K)	0,1478	-	0,1550	-	
Vorgabe		0,2049	-	0,2049	
Temperaturleitfähigkeit in mm ² /s	19,53	14,04	19,18	14,47	
Wärmeleitfähigkeit in W/(m K)	2,886	2,877	2,973	2,965	

Die Daten in der Tabelle beruhen auf 2 Messungen mit der gleichen Probe. Bei Messung 2 wurde jedoch der Aufbau zur Untersuchung der Wiederholbarkeit neu zusammengesetzt und der obere Würfel um 90° verdreht. Weiterhin wurden jeweils zwei Auswertungen durchgeführt. Dabei wurde zum einen die Wärmekapazität durch die Messsoftware berechnet und zum anderen ein entsprechender Wert, berechnet über Porosität und Feststoffwärmekapazität, vorgegeben. Dabei erwies sich die gemessene Wärmekapazität als zu gering. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit unterschied sich jedoch nur geringfügig für die verschiedenen Messungen und Auswertungen.

Ergebnisse:**Tabelle III-2:** Messergebnisse Hot-Disk (Raumtemperatur); Sensor R=6,403 mm

Porendichte	nicht angeschliffen		nachträglich angeschliffen	
	Wärmeleitfähigkeit in W/m/K unbeschichtet	Wärmeleitfähigkeit in W/m/K beschichtet	Wärmeleitfähigkeit in W/m/K unbeschichtet	Wärmeleitfähigkeit in W/m/K beschichtet
10 ppi	0,0768	0,0937	0,3502	0,1894
20 ppi	0,0977	0,1074	0,5632	0,5177
30 ppi	0,12435	0,2585	0,5786	-

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ergebnisse durch die nachträgliche Bearbeitung der Proben verbessert wurden. Auf Grund des besseren Kontaktes des Sensors mit der geschliffenen Oberfläche, sind diese Ergebnisse als die zuverlässigeren zu betrachten.

Da der Kontakt des Sensors mit der Probe nur über die Stege der Schaumkeramik besteht, wurde die Messung für die angeschliffenen Proben mit einem größeren Sensor wiederholt umso eine repräsentativere Messfläche bereitzustellen.

Tabelle III-3: Messergebnisse Hot-Disk (Raumtemperatur); R= 14,61 mm

Porendichte	nachträglich angeschliffen		Beschichtungsmasse in Ma.-%
	Wärmeleitfähigkeit in W/m/K unbeschichtet	Wärmeleitfähigkeit in W/m/K beschichtet	
10 ppi	2,68	2,37	20,0
20 ppi	2,265	3,023	24,8
30 ppi	2,047	3,734	33,1

Die Ergebnisse mit dem größeren Sensor liegen deutlich über denen in Tabelle I-2, jedoch waren die Probenabmessungen nicht ausreichend, d.h. die Eindringtiefe des Wärmeimpulses war größer als die kritische Abmessung der Probe. Dies ließ noch höhere Wärmeleitfähigkeiten erwarten. Weiterhin ist der Einfluss der Porendichte für beschichtete und unbeschichtete Proben konträr. Dies kann unter Einbeziehung der relativen Massenanteile der Beschichtung erklärt werden, die mit steigender Zelldichte ebenfalls ansteigt. Der Zusammenhang ist nahezu linear.

Die für die danach hergestellten größeren Probenwürfel (120 mm) erhaltenen Ergebnisse mit dem Sensor von 29,53 mm Durchmesser sind in Abschnitt 5.7.4. aufgeführt. Diese Messungen erfüllten alle Qualitätsanforderungen (z.B. Eindringtiefe) und zeigten nochmals höhere Wärmeleitfähigkeiten als die bisherigen Messungen.

[III-1] Y. He: Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part1. Theoretical considerations. Thermochemica Acta Vol. 436 S.123-129, 2005

Anhang IV: Plattenmessapparatur

Methode:

Die Messung mit der Plattenmessapparatur (PMA2) erfolgt stationär. Die Messbedingungen müssen so gestaltet werden, dass sich nach Erreichen des stationären Zustandes ein eindimensionales Temperaturfeld in der Messzone herausgebildet hat. Plattenverfahren arbeiten mit ebenen Probekörpern. Aus dem Wärmestrom durch die Messzone, der Temperaturdifferenz zwischen den Probenoberflächen und der Probengeometrie (Messfläche und Probendicke) kann die effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet werden.

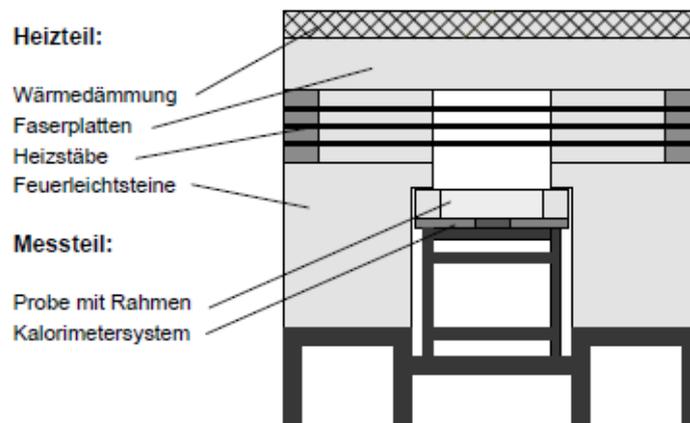


Abbildung IV-1 Schematischer Aufbau einer Plattenmessapparatur

Materialien:

Es wurden insgesamt 4 Proben vermessen. Davon zwei unbeschichtete SSiC-Schaumkeramiken (20 ppi und 30 ppi) von 50 mm Dicke und zwei mit Calciumaluminat beschichtete 30 ppi Schäume (50 mm und 40 mm Dicke).

Durchführung:

Die Messungen wurden vom Institut für Wärmetechnik und Technische Thermodynamik (IWTT) der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Die maximale Heiztemperatur betrug ca. 1000 °C. Nach einer Aufheizphase mit mehreren stationären Messpunkten folgte eine Abkühlphase.

Ergebnisse:

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der mittleren Probertemperatur für die unbeschichteten SSiC-Schäume ist in Abbildung V-2 und Abbildung V-3 dargestellt. Dabei ist die Richtung der Temperaturrampe mit entsprechenden Pfeilen gekennzeichnet.

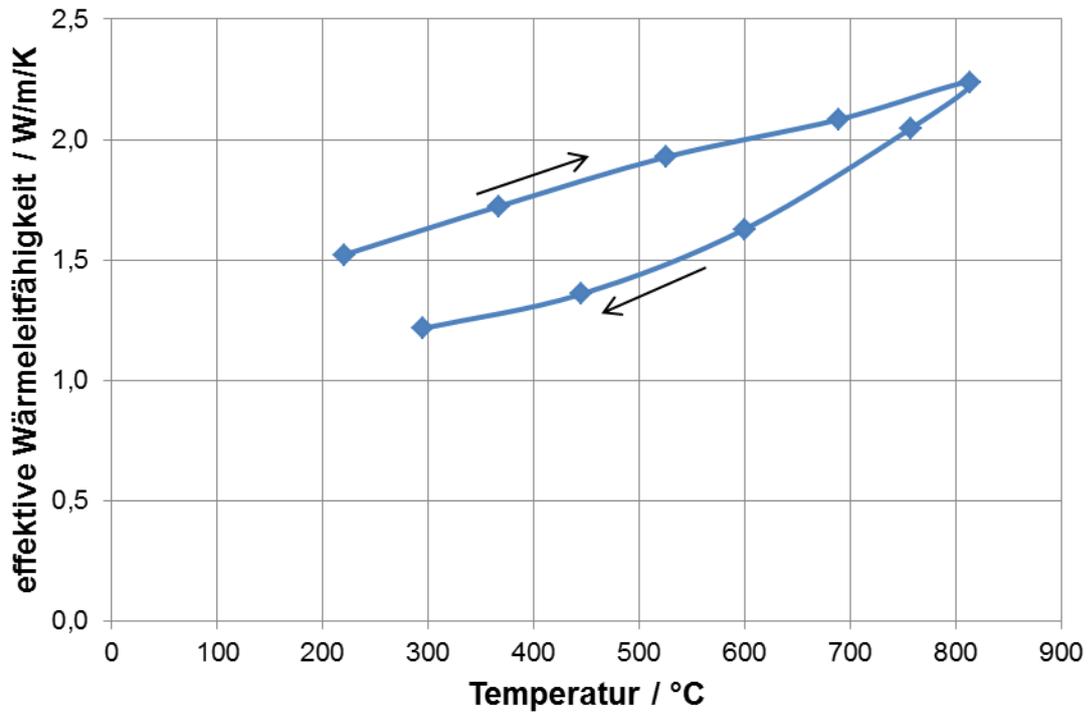


Abbildung IV-2: Gemessene Wärmeleitfähigkeit für unbeschichtete SSiC-Schaumkeramik, 20 ppi

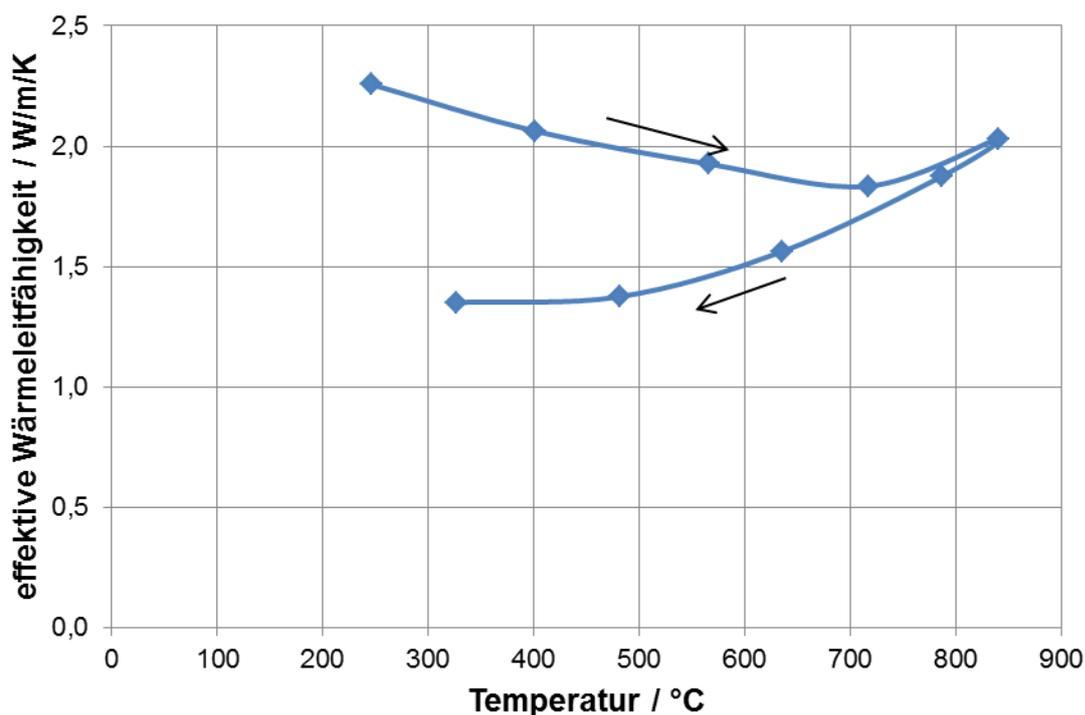


Abbildung IV-2: Gemessene Wärmeleitfähigkeit für unbeschichtete SSiC-Schaumkeramik, 30 ppi

Auffällig sind die großen Unterschiede zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve, wobei die Wärmeleitfähigkeit beim Abkühlen signifikant geringer ist. Weiterhin konnte nach dem Ausbau aus der Plattenmessapparatur eine vermehrte Brüchigkeit des Materials sowie weißer Niederschlag festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung wären Oxidationsprozesse bei hohen Temperaturen unter Bildung von SiO_2 , was eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt als SiC. Die Messungen an beschichteten Proben unterstützen diese Vermutung, da dieser Effekt nicht auftrat (Abbildung V-4).

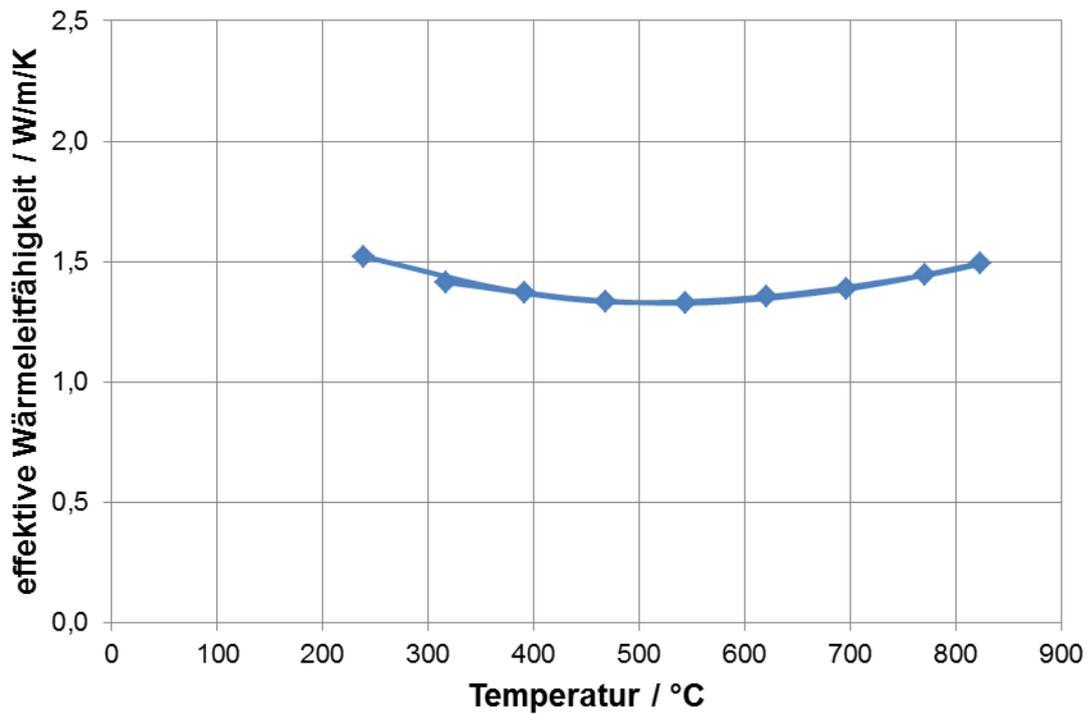


Abbildung IV-4: Gemessene Wärmeleitfähigkeit für beschichtete SiC-Schaumkeramik, 30 ppi, 50 mm Probendicke

Aus diesem Grund wird die gemessene Wärmeleitfähigkeit in der Aufheizphase als die der ursprünglichen Probe entsprechende angesehen.

Anhang V: Katalysatorerteststand

Katalysatorerteststand:

Die Teststrecke dient der Erprobung von Katalysatormustern hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität. Das Deponiegas wird durch die Gase CO_2 , N_2 und CH_4 sowie bei einigen Versuchen H_2S als potentiell Katalysatorgift simuliert. Die Dosierung der Gase und der Verbrennungsluft erfolgt über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler. Abbildung V-1 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Anlage.

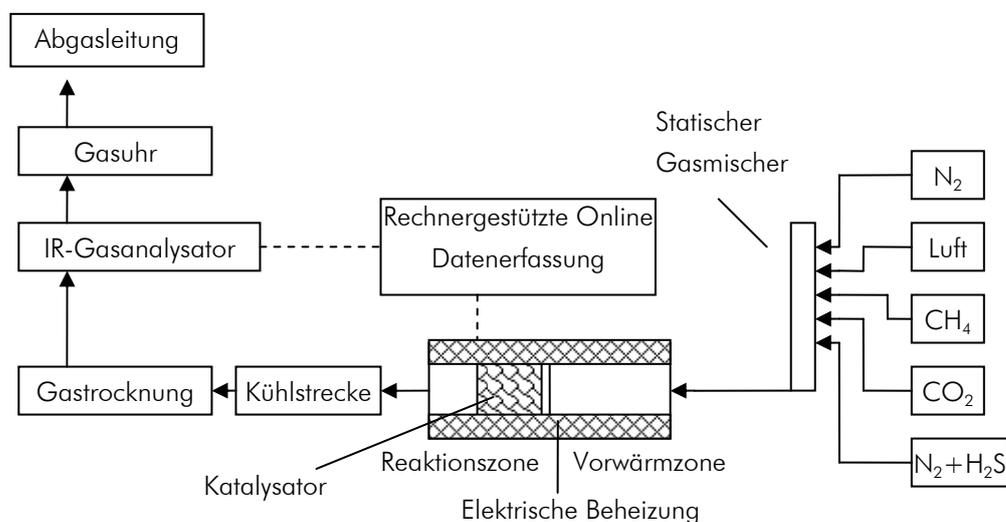


Abbildung V-1: Vereinfachtes Schema der Katalysatorerteststrecke

Kernstück der Anlage ist der eigentliche Reaktor, ein elektrisch beheiztes Quarzglasrohr, in das die Katalysatorbausteine eingesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Durchströmen einer Vorwärmzone in der Reaktionszone des Quarzrohrs am zu untersuchenden keramischen Katalysator umgesetzt. Die Katalysatorbausteine besitzen einen Durchmesser von 19 mm bei einer Länge von 30 mm. Es können ein bis drei Katalysatorbausteine in der Reaktionszone platziert werden. Die Anlage wird unter Normaldruck betrieben. Das Gas wird online mit einem IR-Analysator untersucht. Der Volumenstrom kann zwischen 10 l/h und 50 l/h variiert werden, das entspricht Raumgeschwindigkeiten (Space Velocity) zwischen 400 h^{-1} und 6500 h^{-1} . Die maximale Reaktortemperatur beträgt $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abgaskonzentrationen (CH_4 , CO_2 , CO und SO_2) werden gemeinsam mit der aktuellen Reaktortemperatur aufgezeichnet. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Konzentrationen aller enthaltenen Gaskomponenten über eine Probenabnahme durch externe gaschromatographische Analyse zu ermitteln.

Methode der Temperaturprogrammierten Oxidation

Bei der Temperaturprogrammierten Oxidation wird dem Reaktor bei konstantem Gasstrom eine Temperaturrampe aufgeprägt. Die Konzentration einer oder mehrerer Schlüsselkomponenten wird durch eine Online-Analyse kontinuierlich erfasst. Unter der Voraussetzung von geringen Aufheizgeschwindigkeiten im Vergleich zur Verweilzeit des Gases und minimaler Verzögerung zwischen Reaktor und Online-Messgerät, kann die gemessene Gaszusammensetzung der Reaktortemperatur direkt zugeordnet und somit dem Ergebnis einer stationären Betriebsweise gleichgesetzt werden. Im Ergebnis erhält man die zu einer definierten Verweilzeit gehörigen Methanumsätze in Abhängigkeit der Temperatur.

Aus dem gemessenen Verlauf der Methangehalte im Produktgas konnte mit Gleichung V-1 für jede Temperatur der entsprechende Endumsatz $U(T)$ berechnet werden.

$$X(T) = \frac{x_{CH_4,0} - x_{CH_4}(T)}{x_{CH_4,0}} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (V-1)$$

$x_{CH_4,0}$ Anfangsmolanteil Methan [mol/mol]

$x_{CH_4}(T)$ Molanteil Methan am Reaktoraustritt bei Referenztemperatur [mol/mol]

Der Verlauf dieser Temperatur-Umsatz-Kurven liefert wichtige Aussagen über die ablaufenden Reaktionen und die Aktivität des untersuchten Katalysators. Katalysatoren mit hoher Aktivität besitzen bei gleichen Temperaturen die höchsten Methanumsätze und benötigen die niedrigste Temperatur für einen festgelegten Umsatz (z.B. T_{10} -Wert: Temperatur für einen Methanumsatz von 10 %).

Das Screening wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Raumgeschwindigkeit (Space Velocity) 400 h^{-1} ; Verweilzeit 10,2 s i.N.,
- Aufheizgeschwindigkeit 1 K/min,
- 2,5 Vol.-% Methan (4 % im Deponiegas); $\lambda = 1,5$,
- Reaktionszone: 3 Katalysatorbausteine (ca. 25 ml) und

Voruntersuchungen zeigten, dass unter diesen Bedingungen die Unterschiede in der Aktivität maximal sichtbar werden.

Anhang VII – Stoffwerte und Eigenschaften

Gase:

Die Stoffwerte der Gase wurden anhand der zum GRIMesh1.2 gehörenden thermodynamischen Daten (NASA-Polynome) entnommen oder durch Fluent aus diesen berechnet.

Gasundurchlässige Feststoffe:

- Wärmekapazitäten waren für die stationäre Berechnung nicht notwendig.
- Die Wärmeleitfähigkeit des SSiC-Rohres wurde anhand Gleichung 52 berechnet.
- Die Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmung um den Konus am Einlass und der Wärmedämmung zur Umgebung wurde gemäß Herstellerangaben auf 0,1 W/m/K gesetzt. Dabei handelt es sich um einen mittleren Wert für die zu erwartenden Temperaturen in der Isolation.
- Die Wärmeleitfähigkeit des Faserpapiers wurde durch eine auf Herstellerangaben beruhende Korrelation berechnet:

$$\lambda_{s,\text{Papier}} = 0,012484 \cdot e^{0,001991 \cdot T} \quad (\text{VII-1})$$

- Der Wärmeübergangskoeffizient der Außenwand der Reaktoren an die Umgebung konnte mit $\alpha = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$ abgeschätzt werden. Der entsprechende Wärmedurchgangskoeffizient ergab sich nach folgender Gleichung:

$$k_{\text{Wand}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{s}{\lambda_{\text{Dämmung}}}} \quad (\text{VII-2})$$

Die Krümmung des zylindrischen Mantels sowie der der Wärmedurchgangswiderstand des Stahlmantels, wurden auf Grund des relativ großen Radius zu Dicke Verhältnisses der Isolationshalbschalen bzw. auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Stahls vernachlässigt.

Für eine Wandstärke $s = 0,05 \text{ m}$ ergibt sich ein einheitlicher Wärmedurchgangskoeffizient für die Wandverluste von $4 \text{ W/m}^2/\text{K}$.

Stoffwerte der Al₂O₃-Raschig-Ring-Schüttung:

- Wärmeleitfähigkeit des Al₂O₃¹:

$$\lambda_{s,Al_2O_3} = 1,489861 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 - 8,735254 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 1,914929 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1,882515 \cdot 10^{-1} \cdot T + 76,8$$

T ... Temperatur in K

(VII-3)

- Die Emmissivität:

Korrelationsgleichung basierend auf Messdaten aus der Literatur²,

$$e_{Al_2O_3} = -0,3620977 \cdot \ln(T) + 3,03$$

T...Temperatur in K

(VII-4)

- Porosität³: $\epsilon_{Schütt} = 0,625$
- Spezifische Oberfläche³: $A_O = 315 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Abmessungen der Raschig-Ringe³: $h = d = 15\text{mm}$; $s = 2,5\text{-}3 \text{ mm}$

Emmissivität e des SSiC:⁴

$$e_{SSiC} = 0,9$$

¹ Y.S. Touloukian, R.W. Powel, C.Y. Ho, P.G. Klemens (Eds.): Thermal Conductivity – Nonmetallic Solids. The TRPC Data Series, vol. 2, IFI Plenum, New York, Washington, 1970.

² Y.S. Touloukian, D. P. DeWitt: Thermal Radiative Properties – Nonmetallic Solids. The TRPC Data Series, vol. 8, IFI Plenum, New York, Washington, 1972.

³ Vereinigte Füllkörper Fabriken: Datenblatt Zylindrische Ringe-Ao, per Email am 01.02.2011

⁴ O. Pickenäcker, K. Pickenäcker, K. Wawrzinek, D. Trimis, W. E. C. Pritzkow, C. Müller, P. Goedtke, U. Papenburg, J. Adler, G. Standke, H. Heymer, W. Tauscher, F. Jansen: Neuartige keramische Hochtemperaturbauteile für die Porenbrennertechnik, I. Keramische Zeitschrift Vol. 51/2 S.108-111, 1999

Anhang VIII – GRIMesh2.1 (Chemkin Format)

```

! GRI-Mech Version 1.2 released 11/16/94 CHEMKIN-II format
! See README file at anonymous FTP site GRI_MECH at CRVAX.SRI.COM or
! WorldWideWeb home page at http://di esel .fsc.psu.edu/~gri_mech
! for additional information, contacts, and disclaimer.
ELEMENTS
O H C N AR
END
SPECIES
CH4 O2 CO2 H2O N2 O H2 H2O2
C CH CH2 CH2(S) CH3 H2 CO H
HCO CH2O CH2OH CH3O CH3OH C2H C2H2 C2H3
C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH OH AR
END
! THERMO
! Insert GRI-Mech thermodynamics here or use in default file
! END
REACTIONS
2O+M<=>O2+M 1.200E+17 -1.000 0.00
H2/ 2.40/ H2O/15.40/ CH4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO2/ 3.60/ C2H6/ 3.00/ AR/ 0.83/
O+H+M<=>OH+M 5.000E+17 -1.000 0.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/
O+H2<=>H+OH 5.000E+04 2.670 6290.00
O+H2O<=>OH+O2 2.000E+13 0.000 0.00
O+H2O2<=>OH+HO2 9.630E+06 2.000 4000.00
O+CH<=>H+CO 5.700E+13 0.000 0.00
O+CH2<=>H+HCO 8.000E+13 0.000 0.00
O+CH2(S)<=>H2+CO 1.500E+13 0.000 0.00
O+CH2(S)<=>H+HCO 1.500E+13 0.000 0.00
O+CH3<=>H+CH2O 8.430E+13 0.000 0.00
O+CH4<=>OH+CH3 1.020E+09 1.500 8600.00
O+CO+M<=>CO2+M 6.020E+14 0.000 3000.00
H2/2.00/ O2/6.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/3.50/ C2H6/3.00/ AR/0.50/
O+HCO<=>OH+CO 3.000E+13 0.000 0.00
O+HCO<=>H+CO2 3.000E+13 0.000 0.00
O+CH2O<=>OH+HCO 3.900E+13 0.000 3540.00
O+CH2OH<=>OH+CH2O 1.000E+13 0.000 0.00
O+CH3O<=>OH+CH2O 1.000E+13 0.000 0.00
O+CH3OH<=>OH+CH2OH 3.880E+05 2.500 3100.00
O+CH3OH<=>OH+CH3O 1.300E+05 2.500 5000.00
O+C2H<=>CH+CO 5.000E+13 0.000 0.00
O+C2H2<=>H+HCCO 1.020E+07 2.000 1900.00
O+C2H2<=>OH+C2H 4.600E+19 -1.410 28950.00
O+C2H2<=>CO+CH2 1.020E+07 2.000 1900.00
O+C2H3<=>H+CH2CO 3.000E+13 0.000 0.00
O+C2H4<=>CH3+HCO 1.920E+07 1.830 220.00
O+C2H5<=>CH3+CH2O 1.320E+14 0.000 0.00
O+C2H6<=>OH+C2H5 8.980E+07 1.920 5690.00
O+HCCO<=>H+2CO 1.000E+14 0.000 0.00
O+CH2CO<=>OH+HCCO 1.000E+13 0.000 8000.00
O+CH2CO<=>CH2+CO2 1.750E+12 0.000 1350.00
O2+CO<=>O+CO2 2.500E+12 0.000 47800.00
O2+CH2O<=>HO2+HCO 1.000E+14 0.000 40000.00
H+O2+M<=>HO2+M 2.800E+18 -0.860 0.00
O2/0.00/ H2O/0.00/ CO/0.75/ CO2/1.50/ C2H6/1.50/ N2/0.00/ AR/0.00/
H+2O2<=>HO2+O2 3.000E+20 -1.720 0.00
H+O2+H2O<=>HO2+H2O 9.380E+18 -0.760 0.00
H+O2+N2<=>HO2+N2 3.750E+20 -1.720 0.00
H+O2+AR<=>HO2+AR 7.000E+17 -0.800 0.00
H+O2<=>O+OH 8.300E+13 0.000 14413.00
2H+M<=>H2+M 1.000E+18 -1.000 0.00
H2/0.00/ H2O/0.00/ CH4/2.00/ CO2/0.00/ C2H6/3.00/ AR/0.63/
2H+H2<=>2H2 9.000E+16 -0.600 0.00
2H+H2O<=>H2+H2O 6.000E+19 -1.250 0.00
2H+CO2<=>H2+CO2 5.500E+20 -2.000 0.00
H+OH+M<=>H2O+M 2.200E+22 -2.000 0.00
H2/0.73/ H2O/3.65/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.38/
H+HO2<=>O+H2O 3.970E+12 0.000 671.00
H+HO2<=>O2+H2 2.800E+13 0.000 1068.00
H+HO2<=>2OH 1.340E+14 0.000 635.00
H+H2O2<=>HO2+H2 1.210E+07 2.000 5200.00
H+H2O2<=>OH+H2O 1.000E+13 0.000 3600.00
H+CH<=>C+H2 1.100E+14 0.000 0.00
H+CH2(+M)<=>CH3(+M) 2.500E+16 -0.800 0.00
LOW / 3.200E+27 -3.140 1230.00/
TROE/ 0.6800 78.00 1995.00 5590.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/
H+CH2(S)<=>CH+H2 3.000E+13 0.000 0.00
H+CH3(+M)<=>CH4(+M) 1.270E+16 -0.630 383.00
LOW / 2.477E+33 -4.760 2440.00/
TROE/ 0.7830 74.00 2941.00 6964.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/
H+CH4<=>CH3+H2 6.600E+08 1.620 10840.00
H+HCO(+M)<=>CH2O(+M) 1.090E+12 0.480 -260.00
LOW / 1.350E+24 -2.570 1425.00/
TROE/ 0.7824 271.00 2755.00 6570.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/

```

H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13	0.000	0.00
H+CH2O(+M)<=>CH2OH(+M)	5.400E+11	0.454	3600.00
LOW / 1.270E+32	-4.820	6530.00/	
TROE/ 0.7187	103.00	1291.00	4160.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O(+M)<=>CH3O(+M)	5.400E+11	0.454	2600.00
LOW / 2.200E+30	-4.800	5560.00/	
TROE/ 0.7580	94.00	1555.00	4200.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O<=>HCO+H2	2.300E+10	1.050	3275.00
H+CH2OH(+M)<=>CH3OH(+M)	1.800E+13	0.000	0.00
LOW / 3.000E+31	-4.800	3300.00/	
TROE/ 0.7679	338.00	1812.00	5081.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2OH<=>H2+CH2O	2.000E+13	0.000	0.00
H+CH2OH<=>OH+CH3	1.200E+13	0.000	0.00
H+CH2OH<=>CH2(S)+H2O	6.000E+12	0.000	0.00
H+CH3O(+M)<=>CH3OH(+M)	5.000E+13	0.000	0.00
LOW / 8.600E+28	-4.000	3025.00/	
TROE/ 0.8902	144.00	2838.00	45569.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH3O<=>H+CH2OH	3.400E+06	1.600	0.00
H+CH3O<=>H2+CH2O	2.000E+13	0.000	0.00
H+CH3O<=>OH+CH3	3.200E+13	0.000	0.00
H+CH3O<=>CH2(S)+H2O	1.600E+13	0.000	0.00
H+CH3OH<=>CH2OH+H2	1.700E+07	2.100	4870.00
H+CH3OH<=>CH3O+H2	4.200E+06	2.100	4870.00
H+C2H(+M)<=>C2H2(+M)	1.000E+17	-1.000	0.00
LOW / 3.750E+33	-4.800	1900.00/	
TROE/ 0.6464	132.00	1315.00	5566.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+C2H2(+M)<=>C2H3(+M)	5.600E+12	0.000	2400.00
LOW / 3.800E+40	-7.270	7220.00/	
TROE/ 0.7507	98.50	1302.00	4167.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+C2H3(+M)<=>C2H4(+M)	6.080E+12	0.270	280.00
LOW / 1.400E+30	-3.860	3320.00/	
TROE/ 0.7820	207.50	2663.00	6095.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+C2H3<=>H2+C2H2	3.000E+13	0.000	0.00
H+C2H4(+M)<=>C2H5(+M)	1.080E+12	0.454	1820.00
LOW / 1.200E+42	-7.620	6970.00/	
TROE/ 0.9753	210.00	984.00	4374.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+C2H4<=>C2H3+H2	1.325E+06	2.530	12240.00
H+C2H5(+M)<=>C2H6(+M)	5.210E+17	-0.990	1580.00
LOW / 1.990E+41	-7.080	6685.00/	
TROE/ 0.8422	125.00	2219.00	6882.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+C2H5<=>H2+C2H4	2.000E+12	0.000	0.00
H+C2H6<=>C2H5+H2	1.150E+08	1.900	7530.00
H+HCCO<=>CH2(S)+CO	1.000E+14	0.000	0.00
H+CH2CO<=>HCCO+H2	5.000E+13	0.000	8000.00
H+CH2CO<=>CH3+CO	1.130E+13	0.000	3428.00
H+HCCOH<=>H+CH2CO	1.000E+13	0.000	0.00
H2+CO(+M)<=>CH2O(+M)	4.300E+07	1.500	79600.00
LOW / 5.070E+27	-3.420	84350.00/	
TROE/ 0.9320	197.00	1540.00	10300.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
OH+H2<=>H+H2O	2.160E+08	1.510	3430.00
2OH(+M)<=>H2O2(+M)	7.400E+13	-0.370	0.00
LOW / 2.300E+18	-0.900	-1700.00/	
TROE/ 0.7346	94.00	1756.00	5182.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
2OH<=>O+H2O	3.570E+04	2.400	-2110.00
OH+H2O<=>O2+H2O	2.900E+13	0.000	-500.00
OH+H2O2<=>HO2+H2O	1.750E+12	0.000	320.00
DUPLICATE			
OH+H2O2<=>HO2+H2O	5.800E+14	0.000	9560.00
DUPLICATE			
OH+C<=>H+CO	5.000E+13	0.000	0.00
OH+CH<=>H+HCO	3.000E+13	0.000	0.00
OH+CH2<=>H+CH2O	2.000E+13	0.000	0.00
OH+CH2<=>CH+H2O	1.130E+07	2.000	3000.00
OH+CH2(S)<=>H+CH2O	3.000E+13	0.000	0.00
OH+CH3(+M)<=>CH3OH(+M)	6.300E+13	0.000	0.00
LOW / 2.700E+38	-6.300	3100.00/	
TROE/ 0.2105	83.50	5398.00	8370.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
OH+CH3<=>CH2+H2O	5.600E+07	1.600	5420.00
OH+CH3<=>CH2(S)+H2O	2.501E+13	0.000	0.00
OH+CH4<=>CH3+H2O	1.000E+08	1.600	3120.00
OH+CO<=>H+CO2	4.760E+07	1.228	70.00
OH+HCO<=>H2O+CO	5.000E+13	0.000	0.00
OH+CH2O<=>HCO+H2O	3.430E+09	1.180	-447.00
OH+CH2OH<=>H2O+CH2O	5.000E+12	0.000	0.00
OH+CH3O<=>H2O+CH2O	5.000E+12	0.000	0.00
OH+CH3OH<=>CH2OH+H2O	1.440E+06	2.000	-840.00
OH+CH3OH<=>CH3O+H2O	6.300E+06	2.000	1500.00
OH+C2H<=>H+HCCO	2.000E+13	0.000	0.00

OH+C2H2<=>H+CH2CO	2.180E-04	4.500	-1000.00
OH+C2H2<=>H+HCCOH	5.040E+05	2.300	13500.00
OH+C2H2<=>C2H+H2O	3.370E+07	2.000	14000.00
OH+C2H2<=>CH3+CO	4.830E-04	4.000	-2000.00
OH+C2H3<=>H2O+C2H2	5.000E+12	0.000	0.00
OH+C2H4<=>C2H3+H2O	3.600E+06	2.000	2500.00
OH+C2H6<=>C2H5+H2O	3.540E+06	2.120	870.00
OH+CH2CO<=>HCCO+H2O	7.500E+12	0.000	2000.00
2HO2<=>O2+H2O2	1.300E+11	0.000	-1630.00
DUPLICATE			
2HO2<=>O2+H2O2	4.200E+14	0.000	12000.00
DUPLICATE			
HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13	0.000	0.00
HO2+CH3<=>O2+CH4	1.000E+12	0.000	0.00
HO2+CH3<=>OH+CH3O	2.000E+13	0.000	0.00
HO2+CO<=>OH+CO2	1.500E+14	0.000	23600.00
HO2+CH2O<=>HCO+H2O2	1.000E+12	0.000	8000.00
C+O2<=>O+CO	5.800E+13	0.000	576.00
C+CH2<=>H+C2H	5.000E+13	0.000	0.00
C+CH3<=>H+C2H2	5.000E+13	0.000	0.00
CH+O2<=>O+HCO	3.300E+13	0.000	0.00
CH+H2<=>H+CH2	1.107E+08	1.790	1670.00
CH+H2O<=>H+CH2O	5.710E+12	0.000	-755.00
CH+CH2<=>H+C2H2	4.000E+13	0.000	0.00
CH+CH3<=>H+C2H3	3.000E+13	0.000	0.00
CH+CH4<=>H+C2H4	6.000E+13	0.000	0.00
CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)	5.000E+13	0.000	0.00
LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/			
TROE/ 0.5757 237.00 1652.00 5069.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
CH+CO2<=>HCO+CO	3.400E+12	0.000	690.00
CH+CH2O<=>H+CH2CO	9.460E+13	0.000	-515.00
CH+HCCO<=>CO+C2H2	5.000E+13	0.000	0.00
CH2+O2<=>OH+HCO	1.320E+13	0.000	1500.00
CH2+H2<=>H+CH3	5.000E+05	2.000	7230.00
2CH2<=>H2+C2H2	3.200E+13	0.000	0.00
CH2+CH3<=>H+C2H4	4.000E+13	0.000	0.00
CH2+CH4<=>2CH3	2.460E+06	2.000	8270.00
CH2+CO(+M)<=>CH2CO(+M)	8.100E+11	0.500	4510.00
LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/			
TROE/ 0.5907 275.00 1226.00 5185.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
CH2+HCCO<=>C2H3+CO	3.000E+13	0.000	0.00
CH2(S)+N2<=>CH2+N2	1.500E+13	0.000	600.00
CH2(S)+AR<=>CH2+AR	9.000E+12	0.000	600.00
CH2(S)+O2<=>H+OH+CO	2.800E+13	0.000	0.00
CH2(S)+O2<=>CO+H2O	1.200E+13	0.000	0.00
CH2(S)+H2<=>CH3+H	7.000E+13	0.000	0.00
CH2(S)+H2O(+M)<=>CH3OH(+M)	2.000E+13	0.000	0.00
LOW / 2.700E+38 -6.300 3100.00/			
TROE/ 0.1507 134.00 2383.00 7265.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
CH2(S)+H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13	0.000	0.00
CH2(S)+CH3<=>H+C2H4	1.200E+13	0.000	-570.00
CH2(S)+CH4<=>2CH3	1.600E+13	0.000	-570.00
CH2(S)+CO<=>CH2+CO	9.000E+12	0.000	0.00
CH2(S)+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12	0.000	0.00
CH2(S)+CO2<=>CO+CH2O	1.400E+13	0.000	0.00
CH2(S)+C2H6<=>CH3+C2H5	4.000E+13	0.000	-550.00
CH3+O2<=>O+CH3O	2.675E+13	0.000	28800.00
CH3+O2<=>OH+CH2O	3.600E+10	0.000	8940.00
CH3+H2O2<=>HO2+CH4	2.450E+04	2.470	5180.00
2CH3(+M)<=>C2H6(+M)	2.120E+16	-0.970	620.00
LOW / 1.770E+50 -9.670 6220.00/			
TROE/ 0.5325 151.00 1038.00 4970.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
2CH3<=>H+C2H5	4.990E+12	0.100	10600.00
CH3+HCO<=>CH4+CO	2.648E+13	0.000	0.00
CH3+CH2O<=>HCO+CH4	3.320E+03	2.810	5860.00
CH3+CH3OH<=>CH2OH+CH4	3.000E+07	1.500	9940.00
CH3+CH3OH<=>CH3O+CH4	1.000E+07	1.500	9940.00
CH3+C2H4<=>C2H3+CH4	2.270E+05	2.000	9200.00
CH3+C2H6<=>C2H5+CH4	6.140E+06	1.740	10450.00
HCO+H2O<=>H+CO+H2O	2.244E+18	-1.000	17000.00
HCO+M<=>H+CO+M	1.870E+17	-1.000	17000.00
H2/2.00/ H2O/0.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
HCO+O2<=>HO2+CO	7.600E+12	0.000	400.00
CH2OH+O2<=>HO2+CH2O	1.800E+13	0.000	900.00
CH3O+O2<=>HO2+CH2O	4.280E-13	7.600	-3530.00
C2H+O2<=>HCO+CO	5.000E+13	0.000	1500.00
C2H+H2<=>H+C2H2	4.070E+05	2.400	200.00
C2H3+O2<=>HCO+CH2O	3.980E+12	0.000	-240.00
C2H4(+M)<=>H2+C2H2(+M)	8.000E+12	0.440	88770.00
LOW / 7.000E+50 -9.310 99860.00/			
TROE/ 0.7345 180.00 1035.00 5417.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
C2H5+O2<=>HO2+C2H4	8.400E+11	0.000	3875.00
HCCO+O2<=>OH+2CO	1.600E+12	0.000	854.00
2HCCO<=>2CO+C2H2	1.000E+13	0.000	0.00
END			

Anhang IX – Berechnung Gaszusammensetzung

Alle Berechnungen erfolgen unter der Annahme Ideales Gas. Aus diesem Grund kann der Volumenanteil v dem Molanteil x gleichgesetzt werden.

Luft wird als Gemisch von 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Stickstoff betrachtet.

Unter der Vorgabe der Deponiegaszusammensetzung erfolgt die Berechnung der Zusammensetzung des vorgemischten Brenngases wie folgt:

- Benötigter Sauerstoff:

$$x_{O_2, zu} = 2 \cdot x_{CH_4, D} \cdot \lambda \quad (IX-1)$$

- Luftstickstoff:

$$x_{N_2, zu} = 3,762 \cdot x_{O_2, zu} \quad (IX-2)$$

- Summe der Anteile mit Verbrennungsluft bezogen auf Volumen des Deponiegases:

$$\Sigma = x_{CH_4, D} + x_{CO_2, D} + x_{N_2, D} + x_{O_2, zu} + x_{N_2, zu} \quad (IX-3)$$

- Normierung der Anteile auf das vorgemischte Brenngas:

$$x_{N_2, B} = \frac{x_{N_2, D} + x_{N_2, zu}}{\Sigma} \quad (IX-4)$$

$$x_{O_2, B} = \frac{x_{O_2, zu}}{\Sigma} \quad (IX-5)$$

$$x_{CH_4, B} = \frac{x_{CH_4, D}}{\Sigma} \quad (IX-6)$$

$$x_{CO_2, B} = \frac{x_{CO_2, D}}{\Sigma} \quad (IX-7)$$

- Umrechnung in Masseanteile:

$$w_{i, B} = x_{i, B} \frac{M_i}{\bar{M}} \quad (IX-8)$$

$$\text{Mit } \bar{M} = \sum_i x_{i, B} \cdot M_i \quad (IX-9)$$

Anhang X: Anfahrplan Technikumsanlage

Im Zuge der Untersuchungen an der Technikumsanlage mit interner Rekuperation, wurde für diese eine Anfahrprozedur entwickelt. Ziel war es den Reaktor in einer adäquaten Zeit auf Betriebstemperatur für die Schwachgasumsetzung aufzuheizen. Die Zündung und Aufheizung erfolgte mit zündfähigem Methan-Luft-Gemisch.

Tabelle X-1: Anfahrprozedur Technikumsreaktor

Zeit nach Zündung	Methangehalt	Volumenstrom / l/min		P _{therm} / kW
		Methan	Luft	
Zündung (etwa 1 min Zündfunke)	7,3	2,5	34	1,5
5 min	8,0	3,7	46	2,2
10 min	7,3	5,3	72	3,2
15 min	6,3	12,2	194	7,3

Die Umstellung auf den gewünschten Betriebspunkt zur Schwachgasoxidation erfolgte dann nach ca. 1,5-2 h.

Anhang XI – Versuchsauswertung Technikumsanlage

Für jeden Betriebspunkt wurden gewisse Sollwerte an den Massedurchflussreglern eingestellt. Auf Grund des verwendeten Materials (z.B. höhere Ungenauigkeit der Dosierung der Verbrennungsluft) und auftretenden Schlupfstrom, war es notwendig, basierend auf die gemessenen Gaszusammensetzungen, die tatsächlich den Reaktor passierenden Ströme zu berechnen. Dementsprechend konnte dann die tatsächliche Verbrennungsleistung und der Schlupfgasstrom quantifiziert werden.

Gaschromatographisch gemessen wurde die Gaszusammensetzung im Brenngas und im Rauchgas. Die Massedurchflussregler für Stickstoff und Methan konnten einer Nachkalibrierung unterzogen werden. Für die Luftdosierung war dies nicht möglich, so dass mit der ursprünglichen Kalibrierung gearbeitet werden musste.

Vor der Probenahmestelle zur Messung der Rauchgaszusammensetzung wurde das entstandene Wasser abgetrennt. Dementsprechend mussten die Konzentrationen der gemessenen Gase korrigiert werden.

$$x_{i,aus} = x_{i,gemessen} \cdot (1 - 2 \cdot x_{CH_4,0}) \quad (XI-1)$$

Der Gesamtvolumenstrom konnte an Hand der dosierten Methanmenge und der gemessenen Methankonzentration im Brenngas berechnet werden:

$$\dot{V}_{ges} = \frac{\dot{V}_{CH_4}}{x_{CH_4,BG}} \quad (XI-2)$$

Die reale dosierte Luftmenge errechnete sich wie folgt:

$$\dot{V}_{Luft} = \dot{V}_{ges} - \dot{V}_{CH_4} - \dot{V}_{N_2} \quad (XI-3)$$

Daraus ergibt sich:

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{Luft} \cdot 0,21}{\dot{V}_{CH_4} \cdot 2} \quad (XI-4)$$

Unter Verwendung der Rauchgaszusammensetzung kann der Schlupfanteil S errechnet werden:

$$\dot{V}_{Schlupf} = \dot{V}_{ges} \cdot \left(1 - \frac{x_{CH_4,BG} - x_{CH_4,RG}}{x_{CH_4,BG}} \right) \quad (XI-5)$$

$$S = \frac{\dot{V}_{Schlupf}}{\dot{V}_{ges}} \quad (XI-6)$$

Die Leistung errechnet sich unter Verwendung des unteren Heizwertes für Methan von $H_U=35,88 \text{ MJ/m}^3$ (i.N.) mit:

$$P_{th} = H_{U,CH_4} \cdot V_{ges} \cdot x_{CH_4} \cdot (1 - S) \quad (XI-7)$$

Für die Nachrechnung der Betriebspunkte mit dem CFD-Modell wurde der um den Schlupf korrigierte Volumenstrom verwendet.

Unter Berücksichtigung des Schlupfes berechnete sich die CO_2 Konzentration im Rauchgas über

$$x_{CO_2,theo} = x_{CH_4,BG} - x_{CH_4,RG} \quad (XI-8)$$

Dieser Wert konnte mit den tatsächlich ermittelten verglichen werden und ermöglicht eine Abschätzung der Schwankungsbreite der Gaszusammensetzung. Dabei waren die Abweichungen in Versuchsreihe I wesentlich größer (gemittelter relativer Fehler $e_I=10,5\%$; $e_{II}=5,1\%$). Dies ist auf die fehlerbehaftete Luftdosierung zurückzuführen, die bei höherer Luftmenge den größten Einfluss besitzt.

Alle relevanten Zahlenwerte der Ergebnisse der Versuchsreihe I und II sind in Tabelle XI-1 und XI-2 zusammengefasst.

Tabelle XI-1: Ergebnisse Versuchsreihe I:

	Versuchsreihe I							
Betriebspunkt	BP1a	BP1b	BP2a	BP2b	BP2c	BP3a	BP3b	
Methan im Deponiegas								Vol.-%
Methan im Brenngas	5,189	5,189	4,072	4,072	4,331	2,97	3,321	Vol.-%
equivalence ratio	0,521	0,521	0,404	0,404	0,431	0,292	0,327	-
Lambda	1,919	1,919	2,474	2,474	2,319	3,43	3,06	-
CO _{2,theo}	4,017	4,767	3,719	3,719	3,927	-	3,048	Vol.-%
CO _{2,RG}	4,663	4,551	3,446	3,446	3,251	-	2,722	Vol.-%
Methanvolumenstrom	8,67	8,67	7	7	7	5,17	5,17	l/min
Deponiegasvolumenstrom								m ³ /h
Brenngasvolumenstrom	10,03	10,03	10,32	10,32	9,7	10,4	9,33	m ³ /h
Leistung	4,77	4,77	3,82	3,82	3,79	2,84	2,8	kW
Schlupf	8,14	8,14	8,66	8,66	9,33	8,2	9,56	%
T0	32	35	32	32	31	29	29	°C
T1				44	44		33	°C
T2	1350	1316		250	592		160	°C
T3	1282	1201	1279,5	1239	1197,2	582	724	°C
T4	1160	1116	964,1	1021	1052	817	817	°C
T5	818	879	678,2	707	724	593	551	°C
T6	550	568	458	468	478	408	393	°C
Stabilisierungszone	1	1	2	2	1,5	3	3	-
Adiabatische Verbrennungstemperatur	1373,1	1373,1	1289,8	1289,8	1344,9	-	1126	K
Adiabatische Verbrennungstemperatur	1100,1	1100,1	1016,8	1016,8	1071,9	-	853	°C

Tabelle XI-2: Ergebnisse Versuchsreihe II:

	Versuchsreihe II									
Betriebspunkt	BP6a	BP6b	BP7a	BP7b	BP8a	BP8b	BP9a	BP9b	BP10	
Methan im Deponiegas	11	11	9	9	7	7	5	5	5	Vol.-%
Methan im Brenngas	5,21	5,17	4,48	4,49	4,063	4,115	3,328	3,434	3,328	Vol.-%
equivalence ratio	0,94	0,929	0,85	0,854	0,922	0,951	0,948	1,045	0,948	-
Lambda	1,06	1,076	1,176	1,171	1,084	1,052	1,054	0,957	1,054	-
CO _{2,theo}	4,770	4,639	4,064	4,064	3,719	3,764	3,094	3,194	-	Vol.-%
CO _{2,RG}	4,586	4,305	4,026	3,754	3,552	3,597	2,959	2,945	-	Vol.-%
Methanvolumenstrom	8,67	8,67	7,25	7,25	5,52	5,52	3,94	3,94	1,97	l/min
Deponiegasvolumenstrom	4,73	4,73	4,73	4,73	4,73	4,73	4,73	4,73	2,365	m ³ /h
Brenngasvolumenstrom	9,98	10,06	9,7	9,7	8,16	8,05	7,2	6,89	3,6	m ³ /h
Leistung	4,75	4,65	3,93	3,92	3,22	3,02	2,19	2,19	1,095	kW
Schlupf	8,45	10,27	9,28	9,48	8,46	8,54	7,02	6,98	7,02	%
T0	35	33	32	31	31	30	32	30	32,8	°C
T1		44		44		44		44	56	°C
T2	1075	1428		294		260		205	283	°C
T3	1385	1329	1370	1348	1300	1348	818	932	1098	°C
T4	1245	1208	1093	1091	948	956	770	789	660	°C
T5	892	841	744	724	642	613	517	488	371	°C
T6	573	542	489	482	426	401	343	335	226	°C
Stabilisierungszone	1,5	1,5	2	2	2	2	2,5	2,5	2	-
Adiabatische Verbrennungstemperatur	1532,2	1524	1381,5	1383,5	1293,7	1304,9	1133,4	1157	1133,4	K
Adiabatische Verbrennungstemperatur	1259,2	1251	1108,5	1110,5	1020,7	1031,9	860,4	884	860,4	°C

Anhang XII – Laminare Flammengeschwindigkeit und adiabatische Verbrennungstemperatur

Grundlagen:

Die laminare Flammengeschwindigkeit ist eine wichtige Kenngröße zur Quantifizierung der Verbrennungsgeschwindigkeit und damit der Stabilität einer Flamme. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe des Premix-Tools des Programms Chemkin gewonnen. Es wurden Kinetik und thermodynamische Daten des reduzierten Mechanismus GRIMesh1.2 verwendet.

Ergebnisse:

Bei den untersuchten Gaszusammensetzungen handelt es sich um, sowohl in der Literatur experimentell als auch in Modellen häufig verwendete, Methan-Luft Gemische. Weiterhin wurden Modell-Deponiegase mit Methan und Stickstoff (verwendet im Experiment) sowie Methan-Stickstoff-Kohlendioxid (reale Deponiegaszusammensetzung) für die Berechnungen verwendet.

In nachfolgender Tabelle sind Ergebnisse für die Methan-Luft-Gemische aufgeführt. Der Luftüberschuss wird durch das Äquivalenzverhältnis ϕ charakterisiert:

$$\phi = \frac{x_{O_2,stöch}}{x_{O_2}} \quad . \quad (XII-1)$$

Tabelle XII-1: Adiabatische Temperaturerhöhungen und laminare Flammengeschwindigkeiten für Methan-Luft-Gemische (300 K Anströmtemperatur)

ϕ	$x_{CH_4, Brenngas}$ in Vol. %	T_{ad} in K	Laminare Flammengeschwindigkeit s_L in cm/s i.N.
0,4	4,03	1281	0,71
0,5	4,99	1482	3,73
0,6	5,93	1670	10,40
0,7	6,85		18,12
0,8	7,75		25,95
0,9	8,63		32,32

Diese Ergebnisse sind denen in der Literatur¹ publizierten äquivalent. Demnach können auch die weiteren Ergebnisse als validiert betrachtet werden. Für die Methan-Stickstoff-

¹ A. J .Barra, J. L. Ellzey: Heat recirculation and heat transfer in porous burners, Combustion and Flame (2004), Vol. 137 S. 230-241

Gemische wurde der Luftüberschuss mit $\lambda=1,1$ konstant gehalten. Weiterhin wurde die Anströmtemperatur des Gases in drei Stufen variiert (300 K, 400 K, 500 K). Es ergaben sich folgende Ergebnisse.

Tabelle XII-2: Adiabatische Temperaturerhöhungen und laminare Flammgeschwindigkeiten für Methan-Stickstoff-Gemische (Deponiegas), $\lambda=1,1$ und verschiedenen Anströmtemperaturen

$x_{\text{CH}_4, \text{Deponiegas}}$ in Vol.-%	$x_{\text{CH}_4, \text{Brenngas}}$ in Vol.-%	300 K		400 K		500 K	
		T_{ad} in K	s_L in cm/s i.N.	T_{ad} in K	s_L in cm/s i.N.	T_{ad} in K	s_L in cm/s i.N.
3	2,28	-	-	980	-	1069	
7	4,04	1288	-	1371	1,37	1453	2,93
9	4,63	1413	1,69	1494	3,39	1575	5,95
11	5,11	1511	3,43	1591	5,80	1670	9,26
15	5,83	1655	7,13	1732	10,65	1809	15,33
30	7,24	1917	18,03	-	-	-	-

Der Einfluss des im Deponiegas reichlich enthaltenen Kohlendioxids wird in folgender Tabelle deutlich. Die Berechnungen wurden mit jeweils 40 Vol.-% CO_2 anstelle des entsprechenden Stickstoffs durchgeführt und mit dem Methan-Stickstoff-Gemisch verglichen.

Tabelle XII-3: Adiabatische Temperaturerhöhungen und laminare Flammgeschwindigkeiten für Methan-Stickstoff-Kohlendioxid-Gemische (Deponiegas), $\lambda=1,1$ und verschiedenen Anströmtemperaturen im Vergleich zu Methan-Stickstoff-Gemisch

$x_{\text{CH}_4, \text{Deponiegas}}$ in Vol.-%	$x_{\text{CH}_4, \text{Brenngas}}$ in Vol.-%	300 K		300 K 40 Vol.-% CO_2		500 K 40 Vol.-% CO_2	
		T_{ad} in K	s_L in cm/s i.N.	T_{ad} in K	s_L in cm/s i.N.	T_{ad} in K	s_L in cm/s i.N.
		7	4,04	1288	-	-	-
9	4,63	1413	1,69	-	-	1456	1,91
11	5,11	1511	3,43	1398	1,04	1552	3,63
15	5,83	1655	7,13	1545	3,14	1698	7,53

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass den größten Einfluss die Starttemperatur bzw. die Anströmtemperatur besitzt. Höhere Anströmtemperaturen, die in höhere adiabatische Verbrennungstemperaturen resultieren, steigern die laminare Flammgeschwindigkeit. Ebenso führt ein höherer Energiegehalt (höherer Methangehalt im Deponiegas bzw. geringerer Luftüberschuss) zu höheren laminaren Flammgeschwindigkeiten.

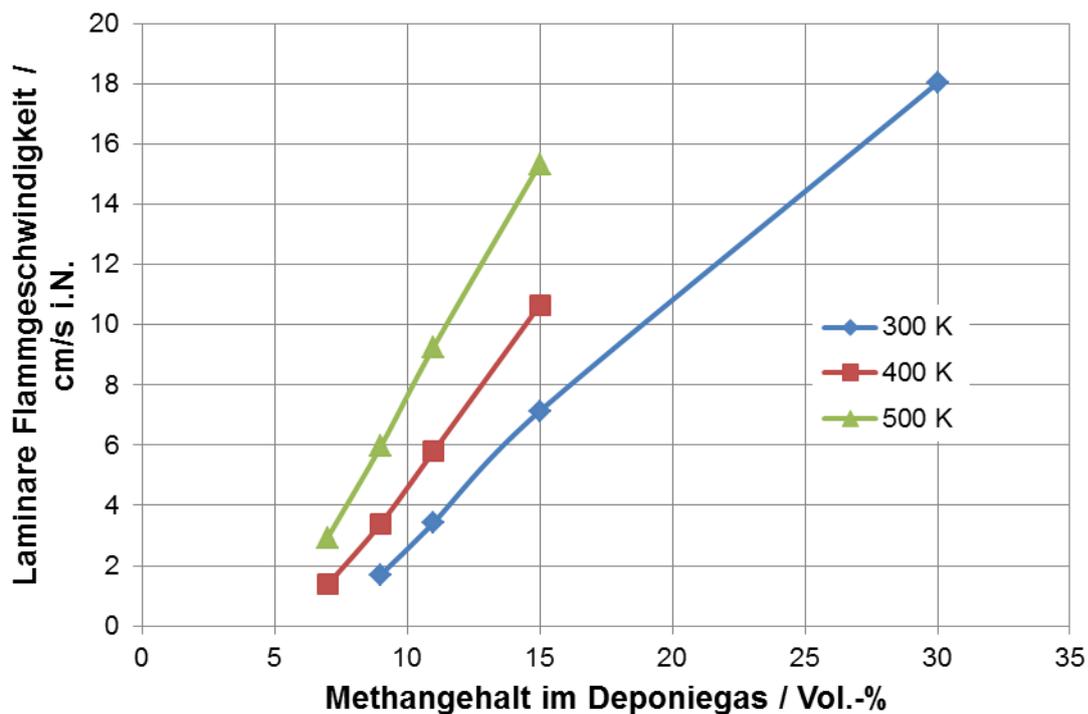


Abbildung XII-1: Einfluss der Anströmtemperatur und des Methangehaltes auf die laminare Flammgeschwindigkeit (Inertgas Stickstoff)

Um den Einfluss der Gaszusammensetzung und der Vorwärmtemperatur unabhängig von der resultierenden adiabatischen Verbrennungstemperatur zu betrachten eignet sich folgende Darstellung.

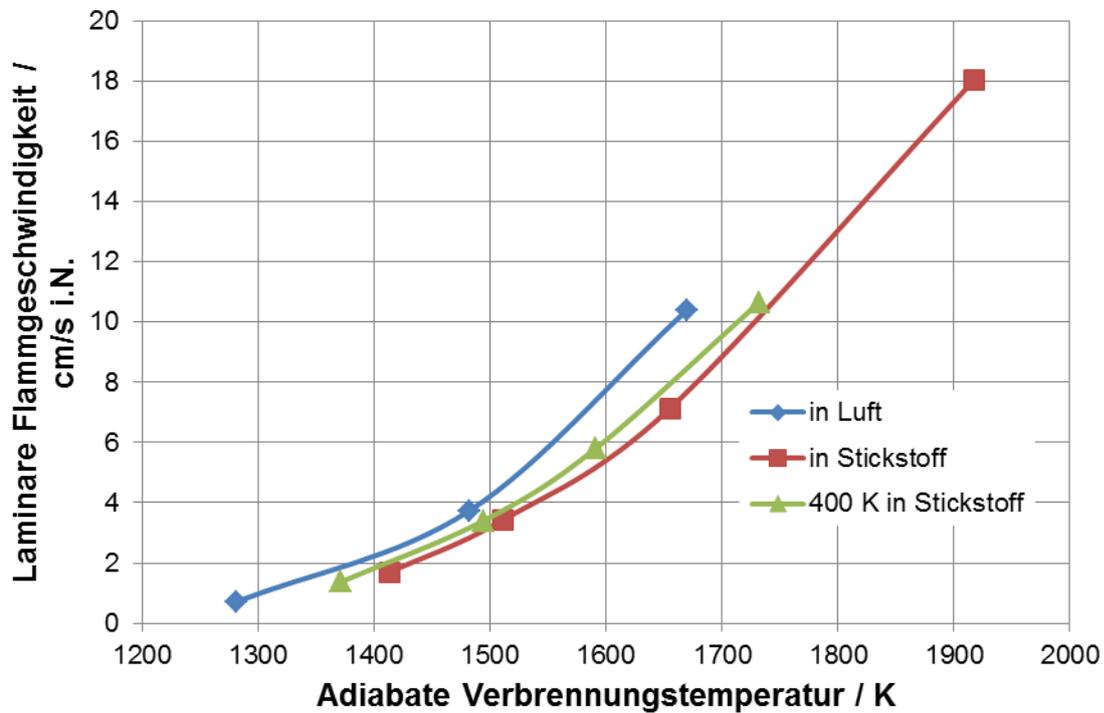


Abbildung XII-2: Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit von der adiabatischen Flammentemperatur

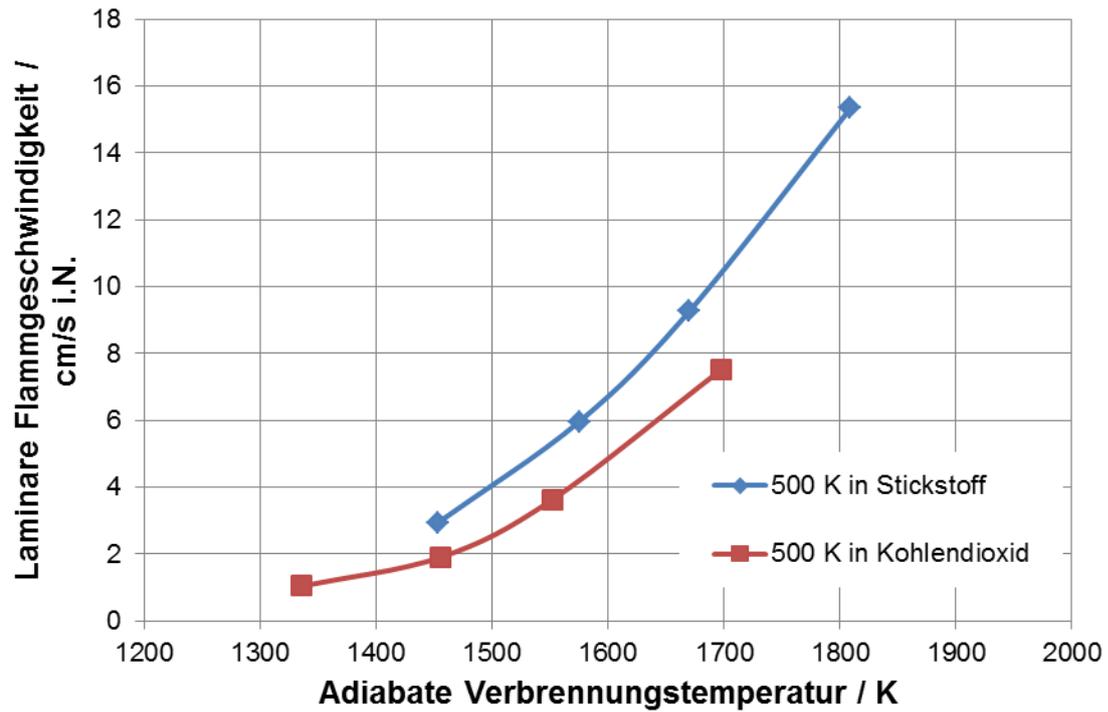


Abbildung XII-3: Einfluss des Kohlendioxids auf die laminare Flammgeschwindigkeit bei vergleichbaren adiabatischen Flammentemperaturen

Anhang XIII: Berechnung des Rezirkulationswirkungsgrades

Der Rezirkulationswirkungsgrad ist nach BARRA und ELLZEY folgendermaßen definiert ¹:

$$\eta_{\text{Rezirkulation}} = \frac{\text{Feststoff zu Gas Konvektion in Vorwärmzone}}{\text{thermische Leistung}}. \quad (\text{XIII-1})$$

Es ist somit notwendig den Wärmestrom zu ermitteln, der vom Feststoff auf das Gas übertragen wird. Für jeden Punkt im Reaktorraum ist der Wärmestrom

$$\dot{q}_V = h_V \cdot (T_{\text{Gas}} - T_{\text{solid}}). \quad (\text{XIII-2})$$

Für den eindimensionalen Fall ergibt sich somit eine typische Kurve des volumenbezogenen Wärmestroms zwischen Gas und fester Matrix über die Länge.

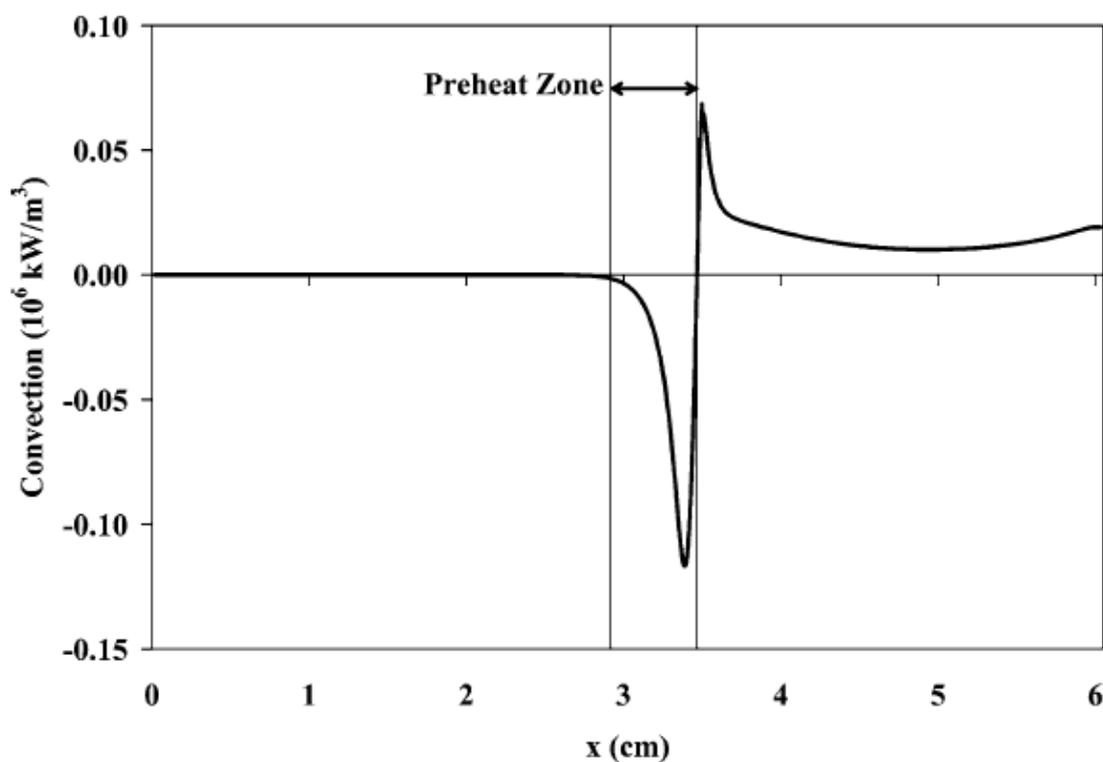


Abbildung X XIII -1: Konvektionswärmestrom im eindimensionalen Porenbrenner¹

Die Vorwärmzone („Preheat zone“) endet mit der Richtungsumkehr des Gradienten des Konvektionswärmestroms durch die Freisetzung der Verbrennungswärme im Gas.

¹ A. J. Barra, J. L. Ellzey: Heat recirculation and heat transfer in porous burners, Combustion and Flame (2004), Vol. 137 S. 230-241

Der vom Feststoff zum Gas übertragene Wärmestrom errechnet sich über das Integral des Volumens bis zum Ende der Vorwärmzone (x_0), definiert durch den Schnittpunkt der volumenbezogenen Konvektionswärmestroms mit der Nulllinie.

$$\dot{Q}_{Konv,S-G} = -A_Q \int_{x=0}^{x_0} \dot{q}_V dx \quad (\text{XIII -3})$$

Bei den in dieser Arbeit berechneten axialsymmetrischen, zweidimensionalen Temperaturfeldern, mit teilweise konischer Flammenfront, ist eine Bestimmung nur eines x_0 zur Lage der Vorwärmzone nicht möglich. Ein Beispiel für die Verläufe des volumenbezogenen Konvektionswärmestroms in Abhängigkeit des Radius ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

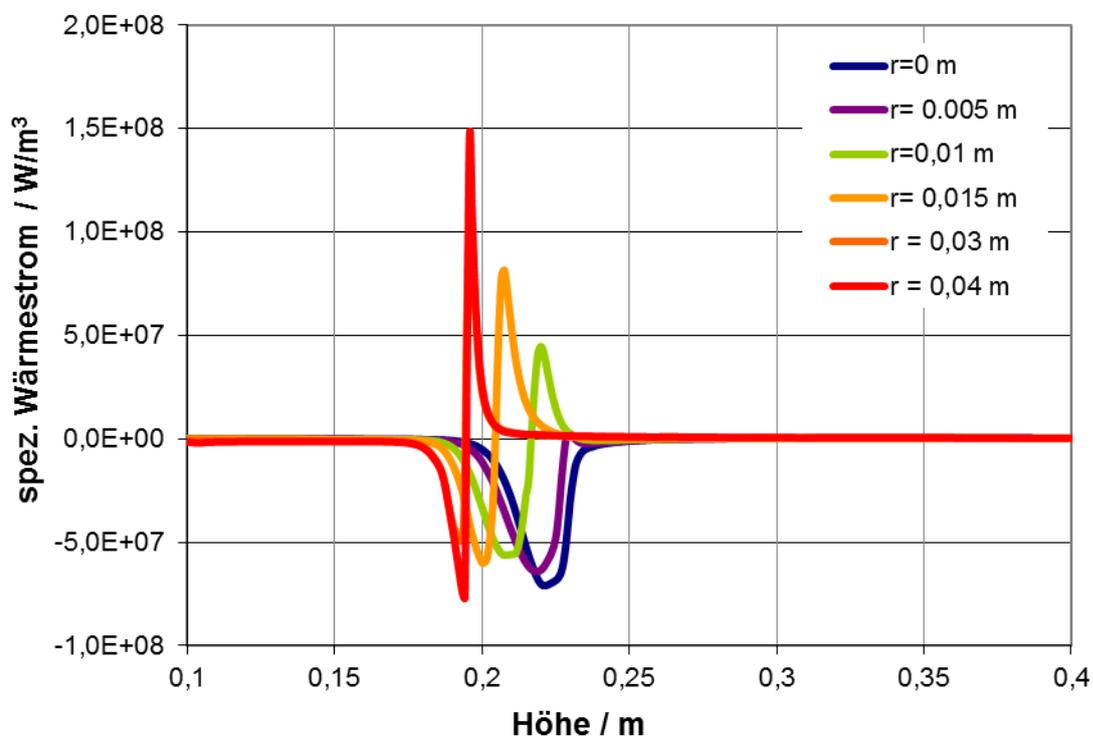


Abbildung- XIII -2: Beispiel für Konvektionswärmeströme in Längsrichtung für verschiedene Radien

Um dennoch Rezirkulationswirkungsgrade zu berechnen, wurde eine Diskretisierung in radialer Richtung durchgeführt, d. h. der Innenzylinder wurde in mehrere Kreisringe segmentiert.

Tabelle XIII-1: Beispiel für radiale Segmentierung des Innenzylinders

Radiale Koordinate der Segmentmitte r_m in m	Radiale Koordinate der Segment-innenseite r_i in m	Radiale Koordinate der Segmentinnenseite r_o in m	Querschnittsfläche $A_{Q,r}$ in m ²
0	0	0,0025	1,96E-05
0,005	0,0025	0,0075	1,57E-04
0,01	0,0075	0,0125	3,14E-04
0,015	0,0125	0,0175	4,71E-04
0,02	0,0175	0,0225	6,28E-04
0,025	0,0225	0,0275	7,85E-04
0,03	0,0275	0,0325	9,42E-04
0,035	0,0325	0,0375	1,10E-03
0,04	0,0375	0,0405	7,35E-04
0,041	0,0405	0,042	3,89E-04

Dementsprechend kann für jedes Segment anhand des volumenbezogenen Konvektionswärmestroms über die Länge x für die jeweilige radiale Koordinate r_m ein Parameter $x_{0,r,m}$ bestimmt werden, der das Ende der Vorwärmzone charakterisiert.

Der von der festen Matrix zum Gas übertragene Wärmestrom kann demnach wie folgt berechnet werden:

$$\dot{Q}_{Konv,S-G} = - \sum_{r_m=0}^{r_m=0,041} \left[A_{Q,r_m} \int_{x=0}^{x_0,r_m} \dot{q}_{V,r_m} dx \right] \quad (\text{XIII -4})$$

Da die Daten als diskrete Werte vorliegen wurde die Integration numerisch durchgeführt. Eine weitere Verfeinerung des Gitters in radialer Richtung führt zu ähnlichen Ergebnissen, so dass für alle Berechnungen die Radien aus Tabelle XIII-1 verwendet wurden.

Anhang XIV: Energetische Bilanzierung - Technikumsanlage

Die Datenbasis für folgende Berechnungen lieferten die Simulationen der Versuchspunkte der Technikumsanlage.

	Referenzfall Schüttung	Referenzfall Schaum 10 ppi	Referenzfall Schaum 20 ppi	Referenzfall Schaum 30 ppi
P_{th} / W	4714,8	4714,8	4714,8	4714,8
$x_{Vorwärmung}$ in m	0,29	0,37	0,37	0,36
$\eta_{Re\ zirkulation}$	53 %	49 %	49 %	45 %
$\eta_{Wärmeleitung, Front}$	39 %	25 %	32 %	26 %
$\eta_{Wärmeleitung, Wand}$	21 %	29 %	31 %	29 %
Methangehalt Gasgemisch in Vol.-%	5,1	5,1	5,1	5,1
\dot{V}_{gesamt} in l/min i.N.	169,8	169,8	169,8	169,8
w_0 in m/s	0,51	0,51	0,51	0,51

	BP1	BP2	BP3	BP6	BP7	BP8	BP9
P_{th} in W	4770	3820	2840	4750	3930	3220	2190
$x_{Vorwärmung}$ in m	0,25	0,31	0,489	0,33	0,33	0,45	0,48
$\eta_{Re\ zirkulation}$	44 %	49 %	81 %	54 %	51 %	72 %	77 %
$\eta_{Wärmeleitung, Front}$	27 %	28 %	42 %	25 %	26 %	27 %	35%
$\eta_{Wärmeleitung, Wand}$	21 %	24 %	43 %	33 %	29 %	46 %	47%
Methangehalt Gasgemisch in Vol.-%	5,19	4,07	2,97	5,21	4,48	4,06	3,33
\dot{V}_{gesamt} in l/min i.N.	153,6	157,1	159,1	152,2	146,7	124,4	111,6
w_0 in m/s	0,46	0,47	0,48	0,46	0,44	0,37	0,34