

# ZÜND- UND ABBRANDVERHALTEN VON STAUBFÖRMIGEN BRENNSTOFFEN

Dipl.-Ing. Tao Wen, Dipl.-Ing. Daniel Bernhardt, Dr. rer. nat. Kathrin Gebauer,  
Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann, Technische Universität Dresden

Bei der Entwicklung von Brennern und Brennkammersystemen stellen die Effizienzsteigerung, Emissionsminderung und Reisezeitverlängerung nach wie vor die wichtigen Zielstellungen dar. Darüber hinaus spielen zunehmend Fragen der Brennstoff- und Lastflexibilität eine Rolle. Je höher die Anforderungen an die Anlagen gestellt werden, desto präziser müssen diese für den jeweiligen Einsatzfall (Brennstoff, Leistung, Flexibilität, Emission usw.) ausgelegt werden. Das bedeutet, dass über die Laboruntersuchungen und die Erfahrungen aus bereits ähnlichen Praxisanlagen hinaus zunehmend brennstofftechnische Untersuchungen an Pilotanlagen und mathematische Modelle die Auslegung unterstützen müssen. Wichtig ist ebenfalls die Rückkopplung aus der Praxis, um einerseits die Auslegung auf der Basis von Erfahrungen abzusichern und weiter zu verbessern, „scale-up“-Faktoren für Technikums- und Pilotversuche besser abzuschätzen und eine weitere Anpassung der Modelle sowie der Modellparameter vornehmen zu können.

In Abbildung 1 sind diese beschriebenen Entwicklungsschritte mit Beispielen für Untersuchungen und Zielstellungen dargestellt. Die Laboruntersuchungen sind dabei der erste Arbeitsschritt und ihre Ergebnisse dienen als Grundlagen für die nachkommenden Schritte. So können z.B. die aus Abbranduntersuchungen abgeleiteten kinetischen Parameter in CFD-Modellen eingesetzt werden, um die Genauigkeit der Aussage zu erhöhen.

Heutzutage werden Biomassen, Prozessreststoffe und -nebenprodukte sowie Abfälle zunehmend in bestehenden Feuerungsanlagen als Ersatzbrennstoffe für Mono- oder gemeinsam mit fossilen Brennstoffen für die Co-Verbrennung eingesetzt. Dies ist jedoch aufgrund veränderter Brennstoffeigenschaften nicht ohne weiteres möglich. In diesem Fall können die Laboruntersuchungen der neuen Brennstoffe bzw. Brennstoffmischungen die ersten Informationen zum möglichen veränderten Verbrennungsverhalten liefern.

## Entwicklungsschritte

Labor- untersuchungen	<u>Brennstofftechnisches Labor</u> - Elementaranalyse, Feuchteanalysator, Muffelofen, Kalorimeter, FTIR, Siebmaschine, Schmelz-Mikroskop, Zündofen, FIELD-Rohr, TGA usw.
Untersuchung an Pilotanlagen	<u>Technikum</u> - Versuchsanlagen für Staubfeuerung diverser Leistungen: Brennkammer 50 kW und 1 MW.
Mathematische Modellierung	- Erstellung einfacher mathematischer Modelle mit Bilanzgleichungen, - Entwicklung komplexer numerischer Modelle mit Hilfe der kommerziellen Simulationsprogramme, wie z.B. FLUENT, Epsilon usw.
Validierung in der Praxis	<u>Brennkammerhersteller / Industriepartner</u> - Auslegung des Brennkammersystems für den vorgegebenen Brennstoff, - Festlegung der Optimierungsmaßnahmen für bestehende Anlagen.

Abbildung 1: Entwicklungsschritte eines Brennkammersystems für staubförmige Brennstoffe [1].

# 1 BRENNSTOFFCHARAKTERISIERUNG

Die fossilen Festbrennstoffe werden seit Jahrhunderten zur Energieumwandlung eingesetzt und sind deshalb bereits umfangreich untersucht worden, z.B. in [2]. Aus brennstofftechnischer Sicht ist ein Festbrennstoff im Wesentlichen durch die:

- chemischen,
- mechanischen,
- kalorischen und
- reaktionskinetischen

Eigenschaften charakterisiert (siehe z.B. [2, 3]).

Die Methoden zur Bestimmung der chemischen, mechanischen und kalorischen Eigenschaften sind ausführlich in den zugehörigen DIN-, CEN- bzw. ISO-Vorschriften beschrieben. Für die Bestimmung der reaktionskinetischen Eigenschaften gibt es bislang jedoch keine normierte Messmethode. Daher sei hier besonders auf die Untersuchung des Zünd- und Abbrandverhaltens von staubförmigen Brennstoffen eingegangen.

Bei der Untersuchung der kinetischen Eigenschaften von Festbrennstoffen muss der apparate- und prozesstechnische Hintergrund berücksichtigt werden. Wie allgemein bekannt, gibt es eine große Bandbreite von thermischen Prozessen, welche sich neben der apparatetechnischen Ausstattung auch in den Prozessbedingungen unterscheiden. Besonders wichtig sind dabei Brennstoffarten, Verweilzeit / Verweilzeitverhalten und damit verbundene Aufheizraten und Abbrandverhalten. Bei reaktionskinetischen Betrachtungen ist zwischen langsamen Prozessen, wie z.B. Verbrennung auf dem Rost oder Pyrolyse im Drehrohr und schnellen Prozessen, wie z.B. Flugstromvergasung oder Wirbelschichtverbrennung und Staubfeuerungen zu unterscheiden. In Tabelle 1 wird zur großen Bandbreite der Prozesse eine Einordnung vorgenommen.

Tabelle 1: Klassifikation der thermischen Umsetzungen verschiedener Brennstoffarten [4].

Brennstoffarten	staubförmig	körnig	stückig
Temperatur	mittel → hoch		
Stöchiometrie	Pyrolyse / Vergasung / Verbrennung		
Verweilzeit	ms	s → min	min → h
thermische Prozesse (Beispiele)	- <b>Staubfeuerung</b> - Flugstromvergasung*	- Wirbelschichtfeuerung - Wirbelschichtvergasung - Vergasung im Schachtofen	- Pyrolyse im Drehrohrföfen - Verbrennung im Schachtofen - Rostverbrennung

\* Brennstoffaufbereitung erforderlich.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das Entgasungsverhalten mit zunehmender Aufheizrate verändert, wobei mehr gasförmige Produkte freigesetzt werden. Nach [2] ist die bei der Kohleentgasung freigesetzte Gasmenge bei der üblichen Aufheizrate in Staubfeuerungen von  $10^4 - 10^5$  K/s 25 - 30 % größer als die mit der Standardmethode ermittelte Menge der flüchtigen Bestandteile. Die hier verwendeten Versuchsanlagen - Zündöfen und Reaktionsrohr nach FIELD (FIELD-Rohr) - können die realen Randbedingungen an einer Staubfeuerung wiedergeben.

## 2 UNTERSUCHUNG DES ZÜNDVERHALTENS AM ZÜNDOFEN

Der Begriff „Zündung“ beschreibt theoretisch den Übergang von einem thermischen Quasi-Gleichgewichtszustand zwischen dem Brennstoff und seiner Umgebung zu einem Zustand beschleunigter exothermer Reaktionen verbunden mit einem starken Temperaturanstieg und rapidem Verbrauch des Oxidationsmittels. Die Beschleunigung der chemischen Reaktionen findet ab einer Temperatur statt, die als Zündtemperatur bezeichnet wird.

Die Zündtemperatur eines Brennstoffes ist von vielen äußeren Bedingungen abhängig. Daher können verschiedene Zündtemperaturen definiert werden [2]. Dabei wurde die „charakteristische Zündtemperatur einer Staubwolke  $\vartheta_{z150;21}$ “ von *Zelkowski* als die Temperatur der Luft ( $\psi_{O_2,d} = 21$  Vol.-%) bezeichnet, bei der eine Brennstoffstaubprobe ( $d < 63 \mu\text{m}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ), die in diese Luft eingeblasen wird, nach 150 ms eine Staubflamme entwickelt.

Die Bestimmung der charakteristischen Zündtemperatur einer Staubwolke (Brennstoffpartikelkollektiv) erfolgt an der Versuchsanlage „Zündofen“. In Abbildung 2 ist das Fließbild des Zündofens dargestellt. Der Zündofen besteht aus einem Metallofen aus Nickelbasis-Legierung, welcher elektrisch beheizt wird. Die maximale Ofenwandtemperatur beträgt  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . An einer Seite des Ofens ist die Eindüslanze zentrisch angeordnet. An der gegenüberliegenden Seite registrieren Fotodioden die Lichtintensität im Ofeninnenraum. Als Reaktionsgas können sowohl Luft als auch andere sauerstoffhaltige Synthesegase eingesetzt werden, die durch eine Gasmischstation bereitgestellt werden können.

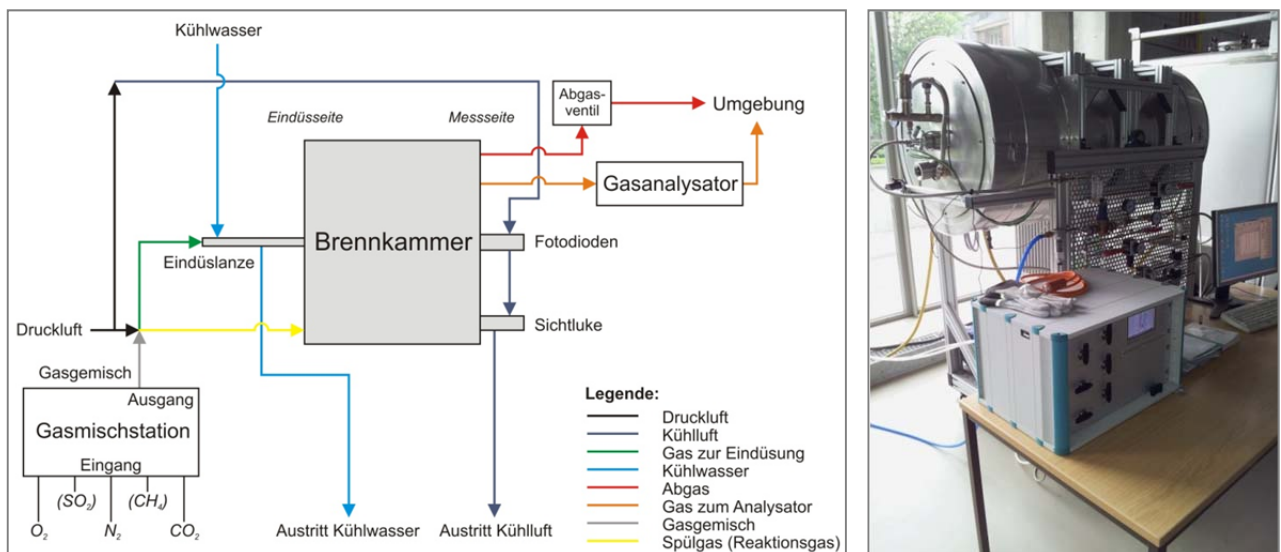


Abbildung 2: Fließbild des Zündofens.

Die Brennstoffstaubproben werden unter folgenden Bedingungen:

- Probe bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  vorgetrocknet (i.wf),
- Korndurchmesser  $d < 63 \mu\text{m}$  und
- Masse je Staubprobe  $m = 0,2 \text{ g}$

mit einem Druckstoß des Reaktionsgases in die vorgeheizte Ofenatmosphäre eingeblasen. Die Untersuchungen werden in der Regel von  $400$  bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $50\text{-K}$ -Schritten durchgeführt. Die Entflammung der Staubwolke wird von Fotodioden registriert und die zeitliche Verzögerung zwischen dem Einblasen und der Entflammung gemessen. Auf diese Weise erhält man den Verlauf der Zündverzögerung in Abhängigkeit von der Gastemperatur im Ofen (sog. Zündhyperbel). Da dieses Messverfahren streng praxisorientiert ist, ist eine Definition der Zündung dahingehend sinnvoll,

wenn diese an die Ausbildung einer Flamme bestimmter Güte gebunden ist. Deshalb wird derjenige Zeitpunkt als Zündung bezeichnet, in dem die Steigerung der Lichtintensität einen bestimmten Wert erreicht. Mit diesem Kriterium wird die Entflammung von Korngruppen und nicht die ersten Funken als Zündung registriert.

In der Regel kann die Zündung eines Kohlepartikels in einer Staubwolke nach zwei unterschiedlichen Mechanismen stattfinden. Die Zündung einer Kohle mit Flüchtigen kann in den aus der Kohle austretenden und in die Umgebung diffundierenden flüchtigen Bestandteilen (heterogene Zündung) beginnen. Über die Flammenentstehung entscheiden zwei Parameter am Ort und zwar die Konzentration der flüchtigen Bestandteile und die Temperatur [2]. Befindet sich ein Kohlepartikel in der Schwebelage, so diffundieren die flüchtigen Bestandteile von der Partikeloberfläche zur Umgebung. Ihre Konzentration ist an der Partikeloberfläche maximal und vermindert sich mit dem Abstand vom Partikel. Das Partikel wird dagegen durch die aus der Umgebung zum Partikel strömende Wärme aufgeheizt. Vor der Zündung ist das Temperaturprofil um das Partikel herum dem Konzentrationsprofil der flüchtigen Bestandteile umgekehrt ähnlich.

Die Zündung der flüchtigen Bestandteile ist nur dort möglich, wo beide Parameter, die Temperatur und Konzentration der flüchtigen Bestandteile, größer sind als die für eine Gaszündung notwendigen Werte. Die Zündung der flüchtigen Bestandteile entsteht deshalb nicht an der Oberfläche (zu niedrige Temperatur) und auch nicht unendlich weit vom Korn (zu niedrige Konzentration der flüchtigen Bestandteile), sondern in einem definierten Abstand vom Partikel [2]. Nach bzw. während der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile erfolgt die Zündung der Oberfläche des Restkoks. Abschließend verbrennt der Restkoks und die Asche bildet das Restprodukt.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Zündung der flüchtigen Bestandteile ist die Aufheizgeschwindigkeit des Partikels, da diese unmittelbar über den Verlauf der Freisetzung und die Ausbreitung der flüchtigen Bestandteile entscheidet. Ist die Aufheizgeschwindigkeit zu groß, so wird bereits an der Partikeloberfläche die Zündtemperatur des Korns erreicht, wenn noch keine oder für eine heterogene Zündung ungenügende Menge an flüchtigen Bestandteilen freigesetzt worden sind. Man spricht in diesem Fall von homogener Zündung. Dies gilt auch, wenn das Korn unabhängig von der Aufheizrate zu wenig oder gar keine flüchtigen Bestandteile enthält bzw. freisetzt.

Von einer gemischten Zündung auszugehen, d.h. wenn obengenannte Randbedingungen jeweils

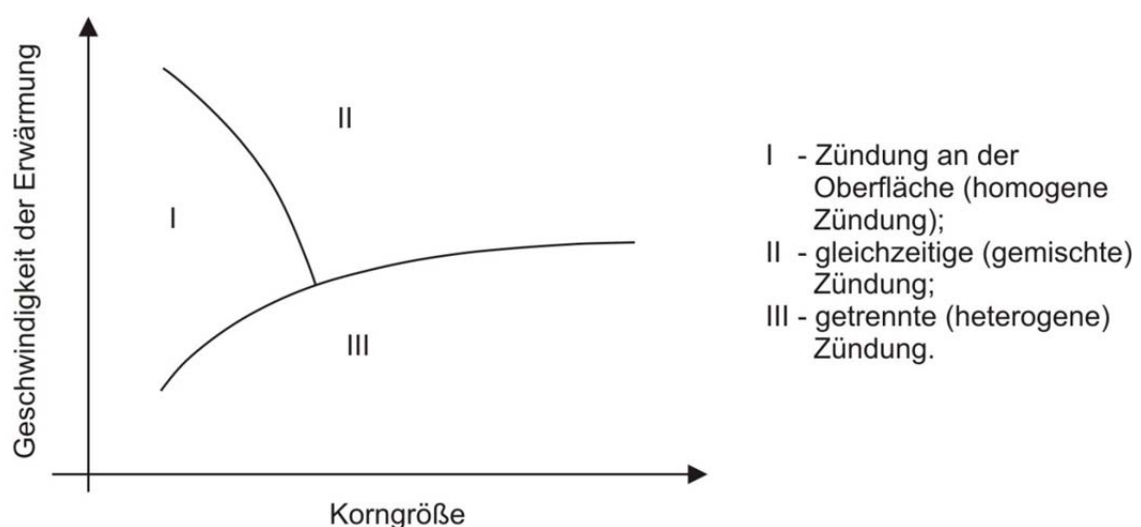


Abbildung 3: Zündmechanismus in Abhängigkeit von Korndurchmesser und Aufheizrate für das Einzelkorn einer hochflüchtigen Steinkohle [6].

partiell erfüllt sind und sich in geeigneter Weise überschneiden [5]. Nach Untersuchungen von [6] trifft dieser Zündmechanismus am Einzelkorn generell für Aufheizgeschwindigkeit  $> 10^3$  K/s zu. Die Abbildung 3 zeigt exemplarisch die Art des auftretenden Zündmechanismus in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Aufheizrate.

## 2.1 EINFLUSSFAKTOREN

Es ist bekannt, dass die Bedingungen, die zur Zündung führen, wie Aufheizrate, Partikeldurchmesser, Staubkonzentration usw. Einflüsse auf das Zündverhalten ausüben. Diese Einflussfaktoren wurden daher als Parameter in die Versuchsdurchführung einbezogen. Im Folgenden wird auf diese Einflussfaktoren eingegangen.

### Einfluss der Korngröße

Mit der Korngröße hängt nicht nur die Aufheizrate zusammen, sondern auch der Quellterm der brennbaren flüchtigen Bestandteile. Für die Zündung der flüchtigen Bestandteile muss eine oberflächenbezogene Mindestentgasungsrate erreicht werden. Dabei spielt die Qualität der Flüchtigen (brennbarer Anteil) auch eine Rolle.

In Abbildung 4 werden die Zündhyperbeln des untersuchten Braunkohlestaubes in drei unterschiedlichen Korngrößen in Abhängigkeit von Gastemperatur dargestellt. Daraus ist es ersichtlich, dass sich die Zündverzögerungen der Kohlestaubwolke mit absenkenden Korngrößen verringern. Ein wichtiger Grund dafür liegt darin, dass sich die kleinen Partikel unter der Aufheizung in einer heißen Gasumgebung viele schneller erwärmen im Vergleich zu den großen. Dies kann vereinfacht mit der massenbezogenen Kornoberfläche erklärt werden

$$\hat{A}_{PO} = \frac{A_{PO}}{m_P} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_P^2}{\rho_P \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_P^3} = \frac{3}{\rho_P \cdot r_P} \quad (1).$$

Die Kornoberfläche ist die Wärmeübertragungsfläche. Je größer die massenbezogene Kornoberfläche ist, desto schneller wird das Korn durch die Wärmezufuhr aus der Umgebung aufgewärmt. Damit ist die brennstoffspezifische Zündtemperatur bei kleinerer Korngröße schneller zu erreichen. Ob bei biogenen Brennstoffen das gleiche Phänomen ebenfalls auftritt, wird in Abbildung 5 gezeigt.

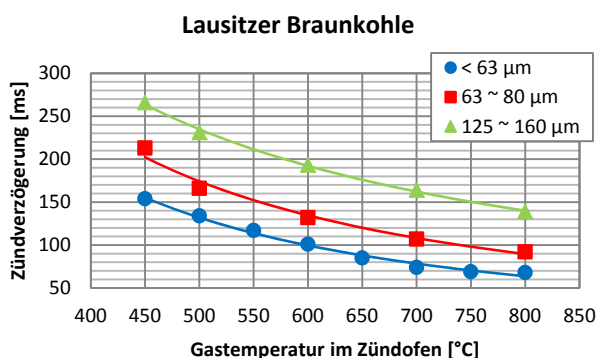


Abbildung 4: Zündhyperbeln des Lausitzer Braunkohlestaubes in Abhängigkeit von Korngrößen (i.w.f / m = 0,2 g / Luft / flüchtige Bestandteile: 55,55 Ma.-% i.waf).

die Proben mit dem Korndurchmesser zwischen 125 und 160 µm bei dieser Temperatur eine geschlossene Flamme bilden können. Außerdem braucht der Holzstaub mit der Korngröße  $< 63$  µm im Vergleich zur Korngröße 63 - 80 µm längere Zeit, um eine geschlossene Flamme zu bilden.

Nach [7] wird für eine Zündung der flüchtigen Bestandteile im kornnahen Bereich eine Mindeststromstärke der austretenden brennbaren Gase benötigt. Sie ist durch die Entgasungsrate, bezo-

gen auf die äußere Kornoberfläche gegeben. Die Entgasungsrate wird von der Korngröße und der Aufheizrate beeinflusst. Da die Entgasung im ganzen Volumen stattfindet, steigt die Menge der Entgasungsprodukte mit der dritten Potenz des Kornradius, die Oberfläche dagegen nur mit der zweiten. D.h. die Massenstromstärke der freigesetzten brennbaren flüchtigen Bestandteile nimmt dann mit der Korngröße zu (Beispiel: Entgasung mit dem Arrhenius-Ansatz 1. Ordnung):

$$\tilde{m}_{V,b}(t) = \frac{\frac{d\xi_V}{dt} \cdot m_P \cdot \xi_b}{A_{PO}} = \frac{k_V \cdot [\xi_{V,\max} - \xi_V(t)] \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_P^3 \cdot \rho_P \cdot \xi_b}{4 \cdot \pi \cdot r_P^2} \quad (2),$$

mit  $k_V$  als Entgasungsgeschwindigkeitskonstante und  $\xi_b$  als brennbarer Anteil der austretenden flüchtigen Bestandteile. Das erklärt, warum bei niedrigen Temperaturen (bedeutet zugleich niedrige Aufheizrate) erst ab einer Mindestkorngröße eine Zündung an den flüchtigen Bestandteilen auftritt (Entflammung). Bei der kleinen Korngröße  $< 63 \mu\text{m}$  findet die Zündung erst statt, wenn die Mindeststromstärke der brennbaren Entgasungsprodukte erreicht wird. Die Zündverzögerung ist in diesem Fall deshalb größer als die der größeren Korngrößen. Ähnliche Verläufe sind ebenfalls bei dem untersuchten Torf beobachtet worden.

Dieses Phänomen tritt aber bei den Braunkohleproben nicht auf. Ursache dafür könnte die Qualität der flüchtigen Bestandteile sein. Die Entgasungsprodukte der Braunkohle sind heizwertreicher und

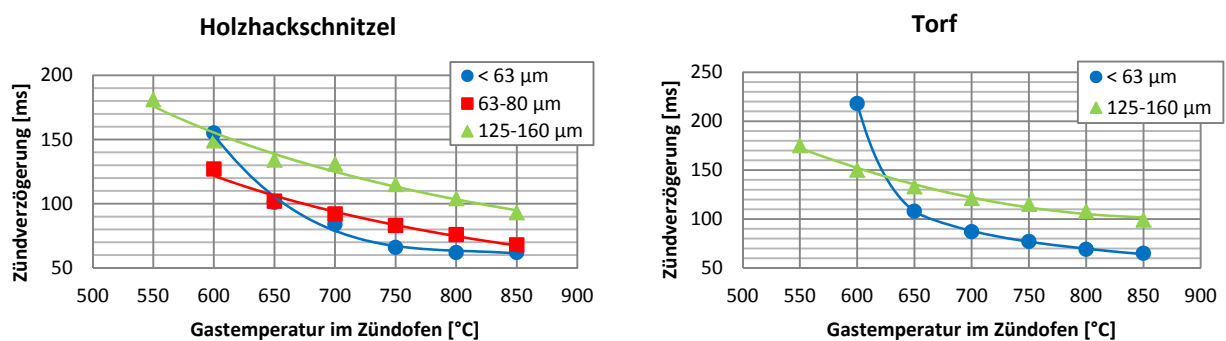


Abbildung 5: Zündhyperbeln in Abhängigkeit von Korngrößen ( $i.wf / m = 0,2 \text{ g / Luft}$ ).  
links: Holz hackschnitzel (flüchtige Bestandteile: 81,49 Ma.-% i.waf);  
rechts: Torf (flüchtige Bestandteile: 82,97 Ma.-% i.waf).

bei der kleinen Korngröße  $< 63 \mu\text{m}$  kann die Mindeststromstärke immer noch erreicht werden. Diese Aussage muss jedoch in weiteren Untersuchungen bewiesen werden.

#### Einfluss der Staubkonzentration

Um den Einfluss der Staubkonzentration im Ofen darzustellen, wurde die Einwaage ausgewählter Brennstoffstaubproben in 100 mg-Schritten von 100 bis 500 mg variiert. Dabei sind zwei fossile und zwei biogene Brennstoffe untersucht worden. Die Auswertung (siehe Abbildung 6) zeigt, dass die Zündzeiten des untersuchten Steinkohle- und Holz hackschnitzelstaubs mit zunehmender Staubkonzentration (d.h. zunehmende Masse der Probe im konstanten Ofenvolumen) ansteigen. Die Zündverzögerungen der Braunkohle und der Getreidereststoffe nehmen anfangs ebenfalls zu, sinken jedoch nach Durchlauf eines Maximums wieder ab. Dieser Verlauf kann durch zwei konkurrierende Effekte erklärt werden, wenn eine kalte Staubwolke in eine heiße Umgebung eingeblasen wird [2]. Die Brennstoffstaubwolke stellt eine Wärmesenke im Ofen dar, die die Gastemperatur absenkt. Je größer der Staubmenge ist, desto langsamer werden die Partikel aufgeheizt. Damit verzögern sich ebenfalls die Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen und die Entflammung. Dennoch setzt eine weiter steigende Anzahl von Brennstoffpartikeln mehr brennbare flüchtige Be-

standteile pro Volumeneinheit frei, die schneller eine entflammbare Mischung bilden können. Dies führt zur Absenkung der minimalen Zündtemperaturen.

Die untersuchte Steinkohle hat den geringsten Anteil an flüchtigen Bestandteilen. Ihr Zündverhalten ist deshalb gegen die erhöhte Konzentration der freigesetzten flüchtigen Bestandteile nicht

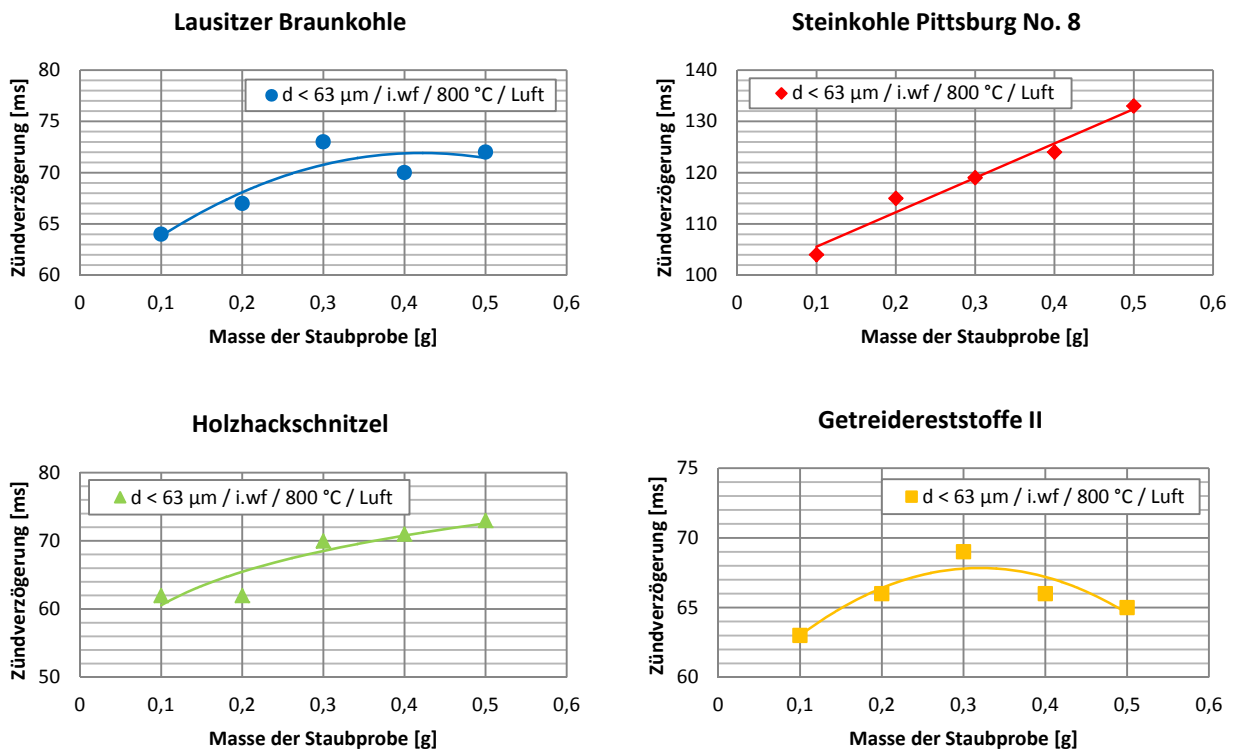


Abbildung 6: Zündverzögerungen diverser Brennstoffe mit verschiedenen Probenmengen bei 800 °C. Flüchtige Bestandteile (i.wf): Lausitzer Braunkohle - 55,55 Ma.-% / Steinkohle Pittsburg No. 8 - 37,05 Ma.-% / Holzhackschnitzel - 81,49 Ma.-% / Getreidereststoffe II - 82,87 Ma.-%).

empfindlich.

### Einfluss der Brennstofffeuchte

Der Einfluss des Wassergehaltes auf das Zündverhalten kann ebenfalls am Zündofen untersucht werden. Die im Analysezustand (i.an) befindlichen Proben, d.h. mit bestimmter Brennstofffeuchte, wurden unter gleichen Bedingungen (gleiche Korngröße und Gasatmosphäre) wie die getrockneten Proben im Zündofen untersucht. Die Zündverzögerungen in Abhängigkeit von den Gastemperaturen im Ofen wurden registriert und dann mit den Ergebnissen der trockenen Proben gegenübergestellt (siehe Abbildung 7).

Aus dem Vergleich ist ersichtlich, dass sich die Zündverzögerungen der untersuchten Braunkohle im Trocken- und Analysezustand nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die Zündhyperbel der trockenen Proben verläuft nur geringfügig unterhalb der Kurve der feuchten Proben.

Bei beiden untersuchten Biomassen wurden geringfügige Verringerungen des Zündverzuges im Vergleich mit den trockenen Proben im niedrigen Temperaturbereich beobachtet. Die Abweichungen nehmen jedoch mit steigender Gastemperatur ab und sind bei hohen Temperaturen kaum signifikant.

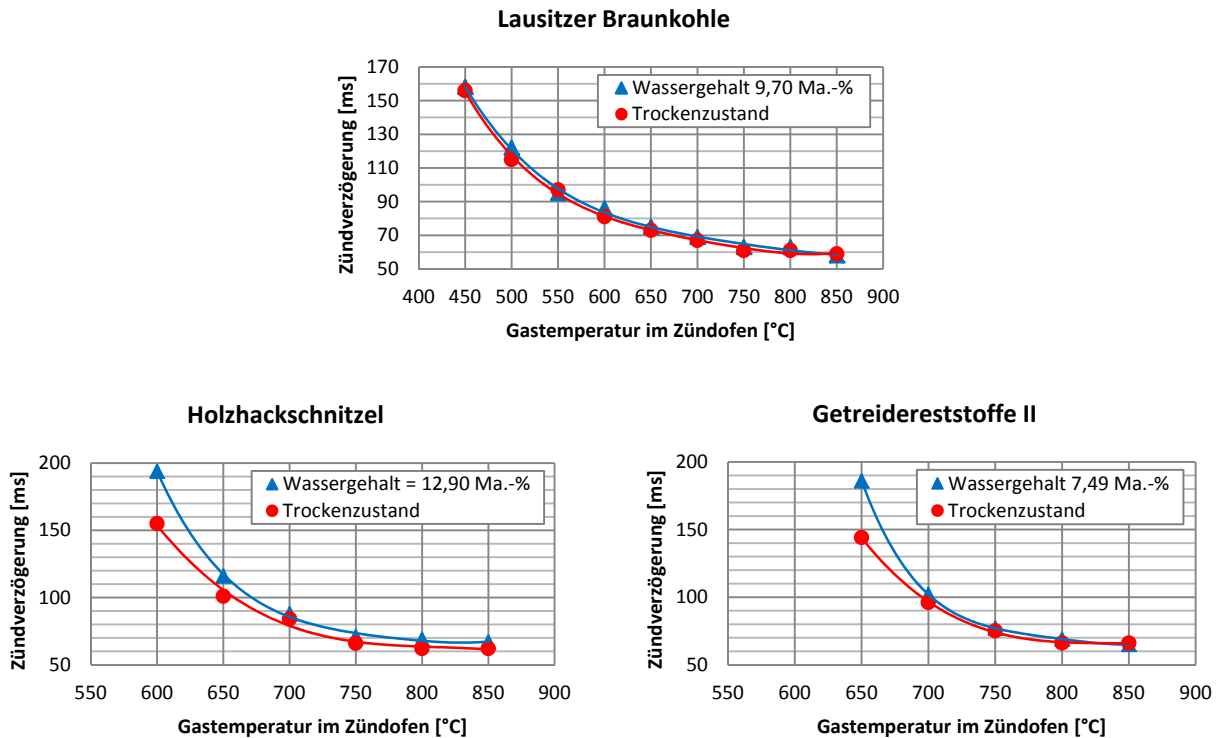


Abbildung 7: Vergleich der Zündverzögerungen ausgewählter staubförmiger Brennstoffe im Trocken- und Analysenzustand ( $d < 63 \mu\text{m} / \text{m} = 0,2 \text{ g} / \text{Luft}$ ).

Die Anwesenheit des Wassers verzögert generell die Entflammung der Brennstoffstäube. Die Brennstoffpartikel wurden in die heiße Gasatmosphäre eingeblasen und durch die Wärmezufuhr aus dem umhüllenden Heißgas und der Ofenwand erhitzt. Die Verdampfung der Brennstofffeuchte verlangsamt den Aufheizprozess der Partikel. Zweitens ist der brennbare Anteil der nassen Proben aufgrund der Anwesenheit des Wassers geringer ( $m = 0,2 \text{ g}$ ), d.h. die Trockenproben enthalten mehr brennbare Flüchtige als die Nassproben, sodass die für die Entflammung notwendige minimale Konzentration an flüchtigen Bestandteilen schneller erreicht werden kann.

#### Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas

In vielen Verbrennungsprozessen kann statt Luft sauerstoffhaltiges Prozessgas als Reaktionsgas eingesetzt (von der Sauerstoffanreicherung bis zur Oxyfuel-Ausführung) werden. Dabei weicht die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas von der gewöhnlichen Konzentration in Luft ab.

Am Zündofen wurden drei ausgewählte Brennstoffe in vier unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen nach dem Zündverzug untersucht. Der restliche Anteil der Reaktionsgase ist Kohlendioxid. In folgender Abbildung werden die zugehörigen Untersuchungsergebnisse dargestellt und mit dem Luftfall verglichen.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass sich die Zündverzögerungen aller untersuchten Brennstoffe generell mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas verringern. Die minimale Zündtemperatur sinkt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration. Die zeitlichen Abstände zwischen den Zündhyperbeln bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen verringern sich mit steigender Gastemperatur im Ofen. Hohe Gastemperatur bedeutet zugleich hohe Aufheizrate, sodass die für die Zündung notwendige Temperatur schnell erreicht wird.



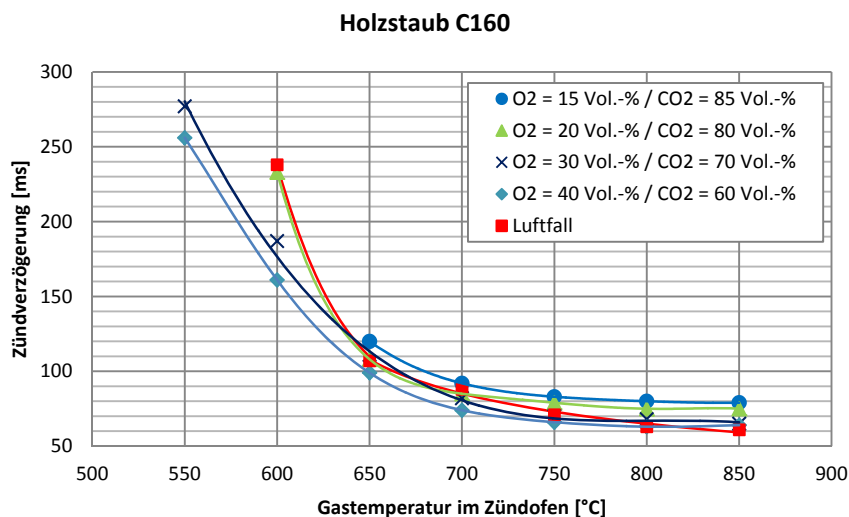
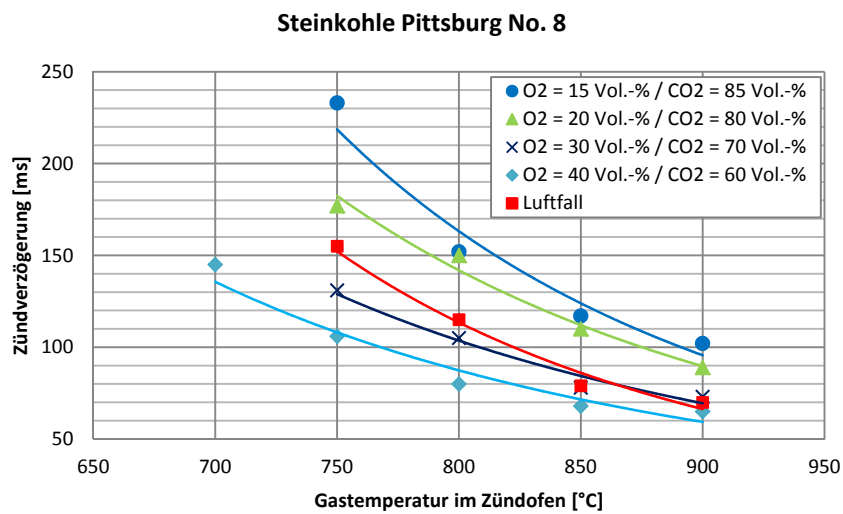
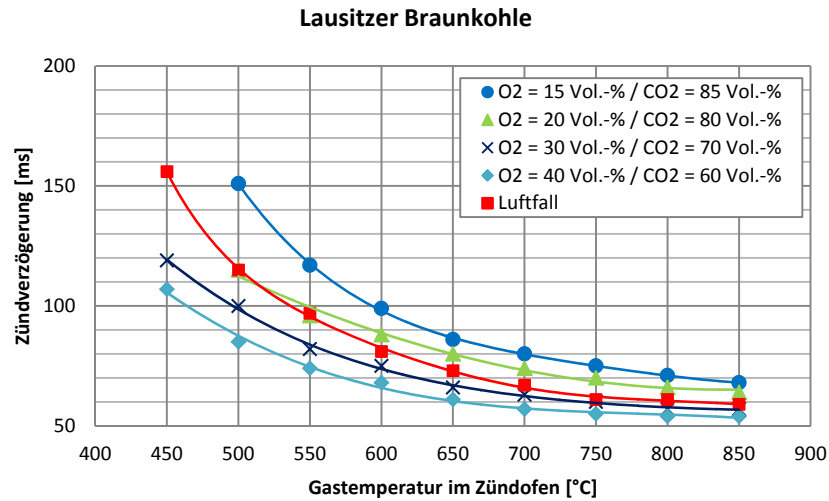


Abbildung 8: Zündhyperbeln untersuchter Brennstoffe in verschiedenen Gasatmosphären (i.wf /  $d < 63 \mu\text{m}$  /  $m = 0,2 \text{ g}$ ). Flüchtige Bestandteile (i.wf): Lausitzer Braunkohle - 55,55 Ma.-% / Steinkohle Pittsburg No. 8 - 37,05 Ma.-% / Holzstaub C160 - 84,25 Ma.-%).

Der Vergleich zwischen  $\psi_{\text{O}_2} = 20 \text{ Vol.-%}$  /  $\psi_{\text{CO}_2} = 80 \text{ Vol.-%}$  und dem Luftfall weist darauf hin, dass Kohlendioxid (statt Stickstoff) als Reaktionsgaskomponente einen negativen Einfluss auf das

Zündverhalten hat. Dies ist im niedrigen Temperaturbereich nicht signifikant, jedoch bei hohen Temperaturen deutlich zu beobachten. Das Ersetzen des Stickstoffs durch Kohlendioxid im Reaktionsgas könnte aufgrund der unterschiedlichen stofflichen Eigenschaften, wie z.B. größere Dichte, leicht erhöhte spezifische Wärmekapazität (im hohen Temperaturbereich), strahlungsaktiv, das Aufheizen der Brennstoffpartikel erschweren, was letztendlich zur langsameren Entgasung der flüchtigen Bestandteile führt [8, 9].

## 2.2 VERGLEICH ZWISCHEN FOSSILEN UND BIOGENEN BRENNSTOFFEN

Mit der charakteristischen Zündtemperatur bei einer bestimmten Zündzeit können die Zündaktivitäten der untersuchten Brennstoffe mit einander verglichen werden. In Abbildung 9 sind die Zündhyperbeln der ausgewählten fossilen und biogenen Brennstoffe dargestellt.

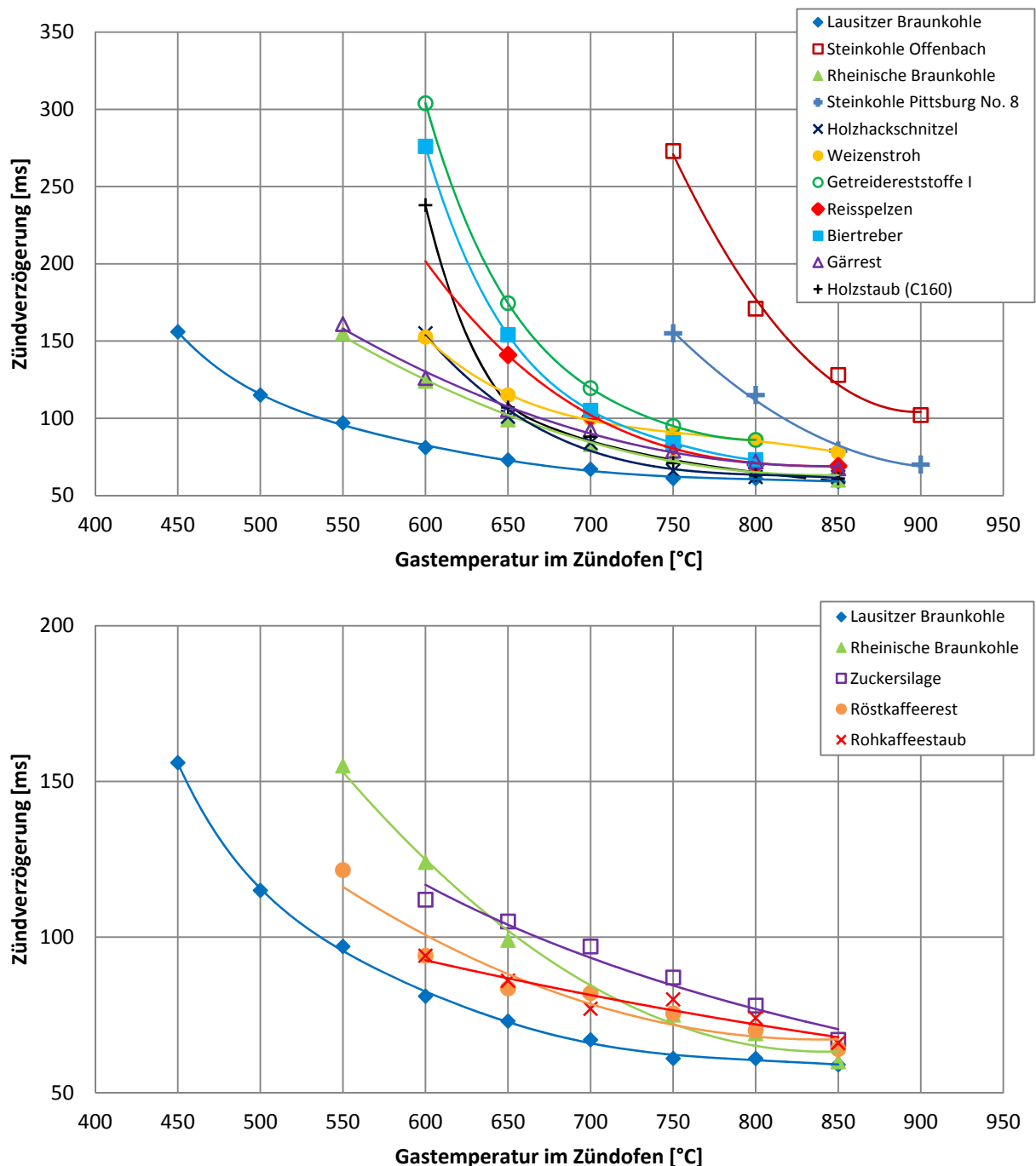


Abbildung 9: Zündhyperbeln untersuchter fossilen und biogenen Brennstoffe in Luftatmosphäre ( $i \cdot w_f / d < 63 \mu\text{m} / m = 0,2 \text{ g}$ ) [10].

Wie die Ergebnisse zeigen, unterscheidet sich das Zündverhalten von Kohlen und Biomassen erheblich. Obwohl Biomassen den höchsten Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Vergleich zu Kohlen aufweisen, ordnet sich das Zündverhalten zwischen Braun- und Steinkohlen ein. Ursächlich hierfür ist die unterschiedliche Qualität der flüchtigen Bestandteile (chemische Zusammensetzung, Energieinhalt usw.). Die stoffgebundene Wärmeverteilung der flüchtigen Bestandteile wurde für Kohlen umfänglich untersucht [11]. Derartige systematische Untersuchungen liegen für Biomassen

sen nicht vor. Bekannt ist jedoch, dass bei der Cellulosezersetzung - Hauptbestandteile von Biomassen - zunächst die nichtbrennbaren Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Wasserdampf) freigesetzt werden. Erst bei höheren Temperaturen bestehen die austretenden Flüchtigen überwiegend aus den brennbaren Gasen wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und längeren Kohlenwasserstoffen [12]. Um den Einfluss der Qualität der flüchtigen Bestandteile von Biomassen auf das Zündverhalten

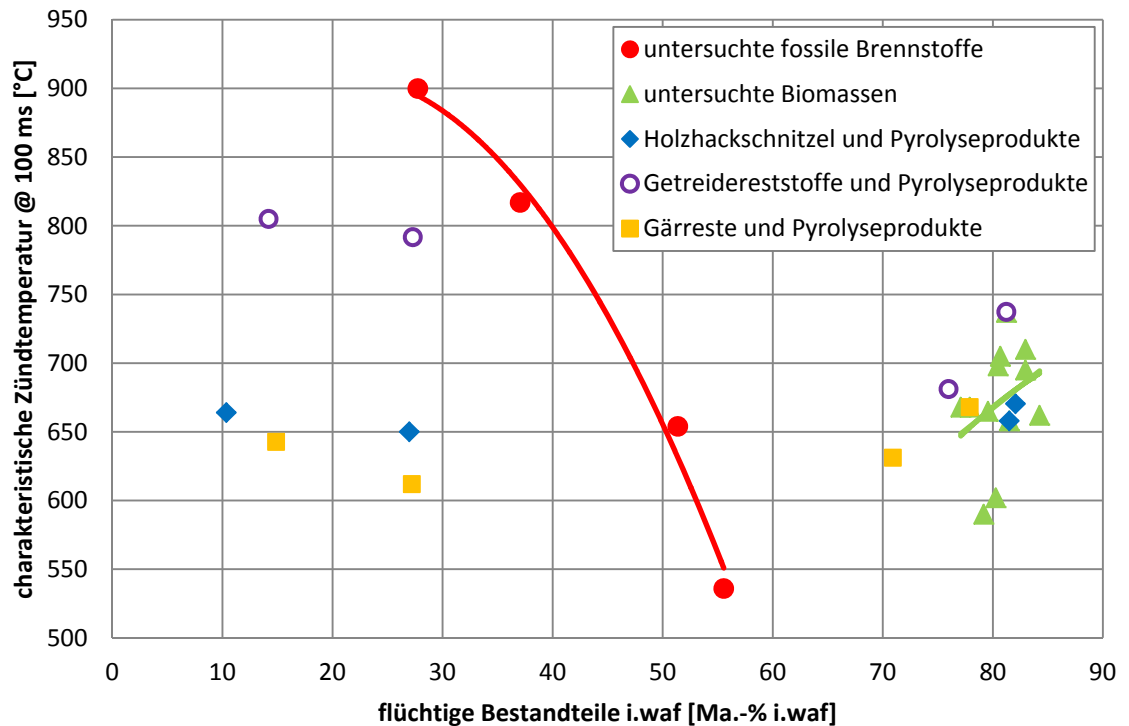


Abbildung 10: Charakteristische Zündtemperatur bei 100 ms untersuchter Brennstoffe in Abhängigkeit von Massenanteilen der flüchtigen Bestandteile (i.waf) [10].

näher zu betrachten, wurden beispielhaft drei Biomassen bei 200 °C, 400 °C und 600 °C unter isothermen Bedingungen in Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Der Einfluss des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen des verbleibenden Pyrolysekoks auf die Zündzeit ist in Abbildung 10 im Vergleich zu Kohlen (Stein- und Braunkohlen) dargestellt. Dabei wird deutlich, dass bei Kohlen mit zunehmendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen die charakteristische Zündtemperatur bei 100 ms abnimmt, d.h. die Kohlen zündfähiger sind. Ein gegensätzliches Verhalten zeigen die Biomassen. Durch die partielle Entgasung der Biomassen wurden bei niedrigen Temperaturen die nichtbrennbaren flüchtigen Bestandteile  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  freigesetzt. Die charakteristische Zündtemperatur nimmt daher zunächst ab, um bei höheren Pyrolysetemperaturen wieder zu steigen. Dies ist damit erklärbar, dass bei den eingestellten Pyrolysetemperaturen eine nahezu vollständige Entgasung der Biomasse stattfindet. Der niedrige Gehalt an flüchtigen Bestandteilen erschwert daher die Zündung [10].

### 3 UNTERSUCHUNG DES ABBRANDVERHALTENS AM FIELD-ROHR

Ein weiterer Schwerpunkt der kinetischen Untersuchungen von staubförmigen Brennstoffen ist die Bestimmung des Abbrandverhaltens, das den zeitlichen Verlauf der brennbaren Bestandteile in Brennstoffpartikeln während des Verbrennungsprozesses darstellt. Die gewonnenen Abbrandkurven ermöglichen nicht nur einen Vergleich der Reaktivität von Brennstoffen untereinander, sondern auch die Bestimmung der zugehörigen kinetischen Parameter für die nachkommenden computerunterstützten Verbrennungssimulationen.

Bei der Staubfeuerung laufen die Verbrennungsprozesse von Brennstoffpartikeln mit hohen Aufheizgeschwindigkeiten und kurzen Verweilzeiten ab. Das Abbrandverhalten der staubförmigen Brennstoffe muss daher ebenfalls unter diesen Bedingungen bestimmt werden, wie sie in sogenannten Reaktionsrohren (FIELD-Rohr, Drop Tube Reactor) [13] erreicht werden. TGA-Untersuchungen sind für die Simulation von Staubfeuerung aufgrund der langsamen Aufheizrate ungeeignet.

Das FIELD-Rohr (siehe Abbildung 11) besteht aus einem elektrisch beheizten Edelstahlrohr. Dem Reaktionsrohr wird der untersuchte Brennstoff kontinuierlich zugeführt. Die Verbrennungsrückstände werden an unterschiedlichen Höhen des Reaktionsrohres mit einer Entnahmesonde abgesaugt. Die Verweilzeit der entnommenen Rückstände lässt sich über den Zusammenhang zwischen den zurückgelegten Reaktionsweg und Partikelgeschwindigkeit, d.h. über die Impulsbilanz der Partikel, bestimmen.

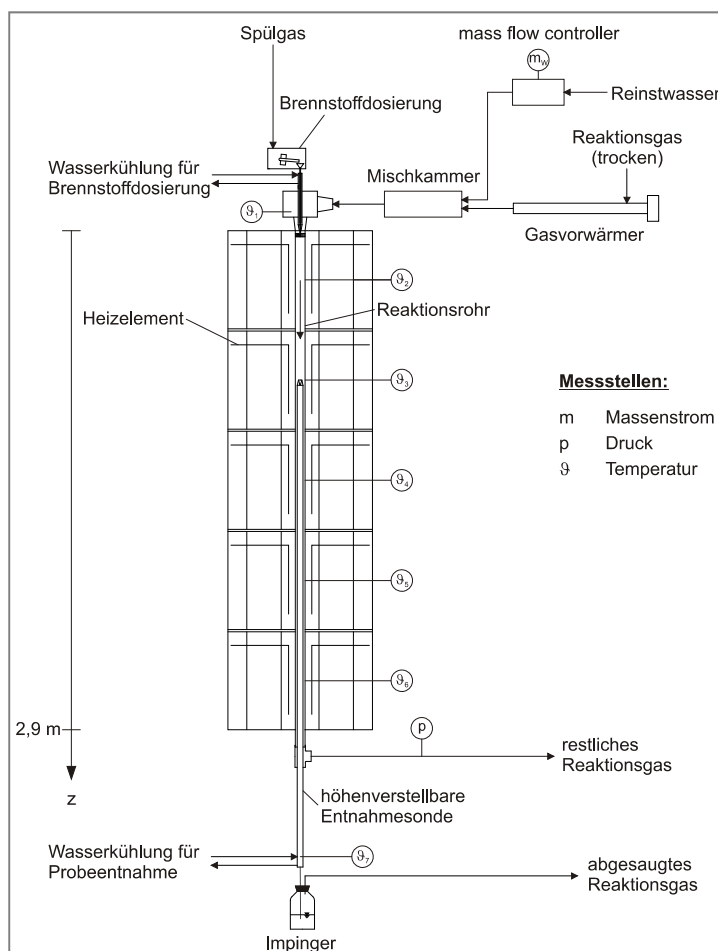


Abbildung 11: Fließbild des FIELD-Rohres [4].

### 3.1 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Das Reaktionsrohr ist ein hochwarmfestes Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 49 mm. Die maximal beheizbare Rohrlänge beträgt 2,9 m und die Beheizung erfolgt in fünf Heizsegmenten, die einzeln bis auf 1100 °C regelbar sind. In jedem Heizsegment werden die Rohrwandtemperaturen mit Thermoelementen geregelt und erfasst.

Die Reaktionsgase, wie inerte bzw. sauerstoffhaltige Atmosphären, werden durch einen Gasmischer bereitgestellt. Zur Einstellung der Gastemperatur vor dem Rohreintritt dient der Gaserhitzer, durch den die realen Temperaturen in einer Flamme oder in einem Hochtemperaturreaktor bis zu 1100 °C simuliert werden können. Durch die Zugabe von Wasserdampf ins vorgeheizte Gas erfolgt die Reaktionsgasbefeuchtung. Die zugeführte Reaktionsgasmenge liegt in der Regel bei 3 bis 4 Nm<sup>3</sup>/h.

Die Brennstoffpartikel werden über einen Vibrationszuteiler am Kopf des Reaktionsrohres eindosiert. Ein kleiner Teilstrom des Reaktionsgases wird vor dem Gaserhitzer abgezweigt und als Spülgas in den Zuteiler geleitet. Die Brennstoffmenge ist so zu wählen, dass nach dem Vorschlag von FIELD [13] das O/C-Massenverhältnis von 100 nicht unterschritten wird. Der Brennstoffumsatz variiert je nach Kohlenstoffgehalt im Brennstoff und Sauerstoffgehalt im Reaktionsgas in der Regel zwischen 1 bis 4 g/h. Mit dieser Dosiergeschwindigkeit kann ebenfalls eine Einzelkornverbrennung realisiert werden, was hierbei angestrebt wird.

Die Rückstände werden mit einer wassergekühlten Entnahmesonde isokinetisch abgesaugt, in der die Temperatur der Partikel sehr schnell auf unter 300 °C gekühlt wird. Die tatsächliche Probeentnahme findet in dem nachgeschalteten Nassabscheider (Impinger) statt, in dem die Partikel vom Reaktionsgas getrennt werden. Die Probe wird zunächst im Labor behandelt und die folgenden Eigenschaften werden anschließend bestimmt:

- spezifische Oberfläche (BET),
- Partikeldurchmesser,
- Reindichte und
- Kurzanalyse (Bestimmung an der Thermowaage) [14].

Bei den Untersuchungen am FIELD-Rohr können die Haupteinflussgrößen auf den Abbrandvorgang, wie Sauerstoffgehalt im Reaktionsgas und Reaktionsgastemperatur, unabhängig voneinander variiert werden.

Das Prinzip der reaktionskinetischen Untersuchungen am FIELD-Rohr besteht darin, das reaktionswegabhängige bzw. zeitliche Abbrandverhalten von Brennstoffpartikeln mit einer bestimmten Korngrößenverteilung unter definierten physikalisch-chemischen Bedingungen quantitativ zu bestimmen.

Der Gehalt an Unverbrannten  $u(z)$  entlang des Reaktionsweges wird mittels des im Labor ermittelten trockenen Aschegehaltes  $\xi_{A,B,d}$  des Brennstoffs im Originalzustand und des Aschegehaltes der Rückstände  $\xi_{A,R}(z)$  ermittelt. Dieses Verfahren wird als ash-as-tracer-Methode bezeichnet.

$$u(z) = \xi_{A,B,d} \cdot \frac{\frac{1}{\xi_{A,R}(z)} - 1}{1 - \xi_{A,B,d}} \quad (3).$$

Da die Proben im Reinstwasser gesammelt werden, erfolgt zunächst eine Trennung der Rückstände von der Flüssigkeit mittels Filtration. Nach der Filtration liegen zwei Phasen vor: Feststoff und Flüssigphase. Dabei sind die löslichen Salze aus der Rückstandasche in der Flüssigphase zu berücksichtigen. Die Zusammensetzung der Flüssigphase muss im Anschluss bestimmt werden (z.B. mittels Ionenchromatographie), damit der genaue Aschegehalt der Rückstände ermittelt werden kann

$$\xi_{A,R}(z) = \frac{m_{A,unlös.} + m_{A,lös.}}{m_{FS} + m_{A,lös.}} \quad (4).$$

In Abbildung 12 ist das Schema zur Ermittlung der Aschegehalte dargestellt.

Mit den gewonnenen Aschegehalten, die unterschiedlichen Reaktionswegen zugeordnet werden, lassen sich die nicht verbrannten Anteile der Brennstoffe zunächst in Abhängigkeit von den Reak-

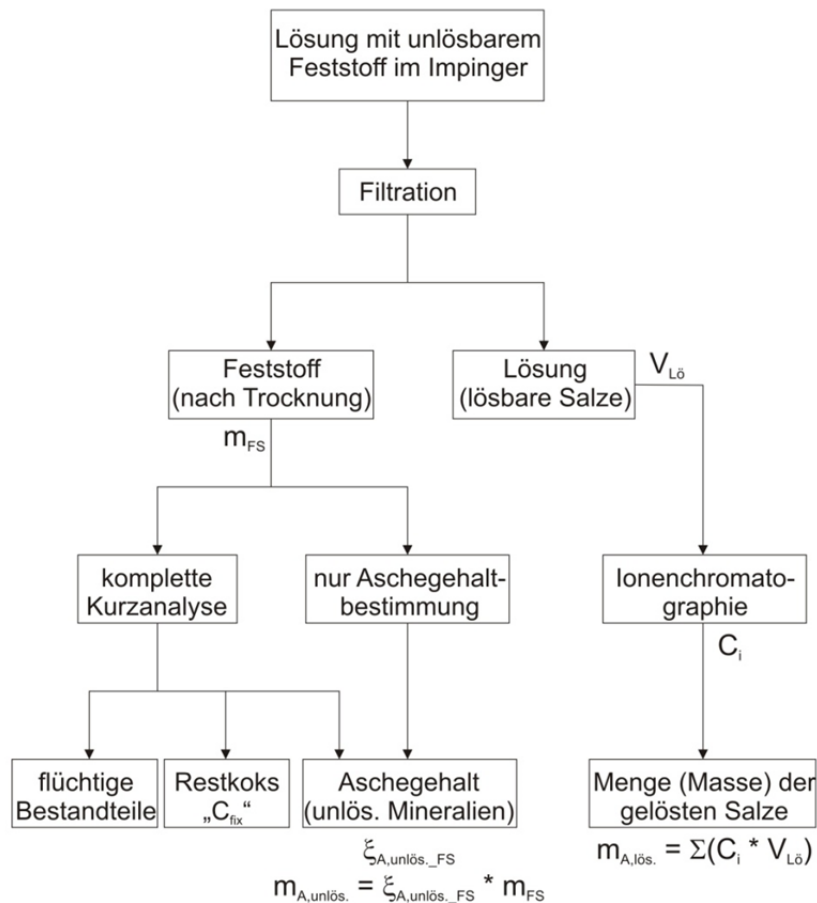


Abbildung 12: Methode zur Bestimmung des Aschegehaltes der Verbrennungsrückstände aus dem FIELD-Rohr.

tionswegen darstellen.

In Abbildung 13 sind als Beispiel die Regressionslinie der Messwerte am FIELD-Rohr und die berechnete Abbrandkurve für die Lausitzer Braunkohle dargestellt. Die Versuche wurden bei der Gas- und Rohrwandtemperatur von 600 °C durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt in dem Reaktionsgas (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch) beträgt 8 Vol.-% und der Gasvolumenstrom 3,9 Nm<sup>3</sup>/h. Der betrachtete Reaktionsweg ist 1,0 m lang und die entsprechende Partikelverweilzeit beträgt etwa 0,7 s. Der Partikeldurchmesser der untersuchten Kohlepartikel liegt zwischen 63 und 80 µm.

Während des Verbrennungsprozesses des Einzelpartikels im Reaktionsrohr ändern sich die Masse, Zusammensetzung, Korntemperatur, -durchmesser, -dichte, usw. Zur Nachbildung des Abbrands bzw. des Korntemperaturverlauf während des Prozesses muss deshalb ein Verbrennungsmodell für Einzelkornverbrennung herangezogen werden. Ein Verbrennungsmodell ist eine komplexe, mathematische Beschreibung des Umsatzes der Brennstoffpartikel in der Reaktionszone. Dem im Weiteren als Beispiel vorgestellten Verbrennungsmodell liegt das Zellenmodell zugrunde. Aufgrund der konstanten Gas- und Wandtemperatur und der laminaren Gasströmung im

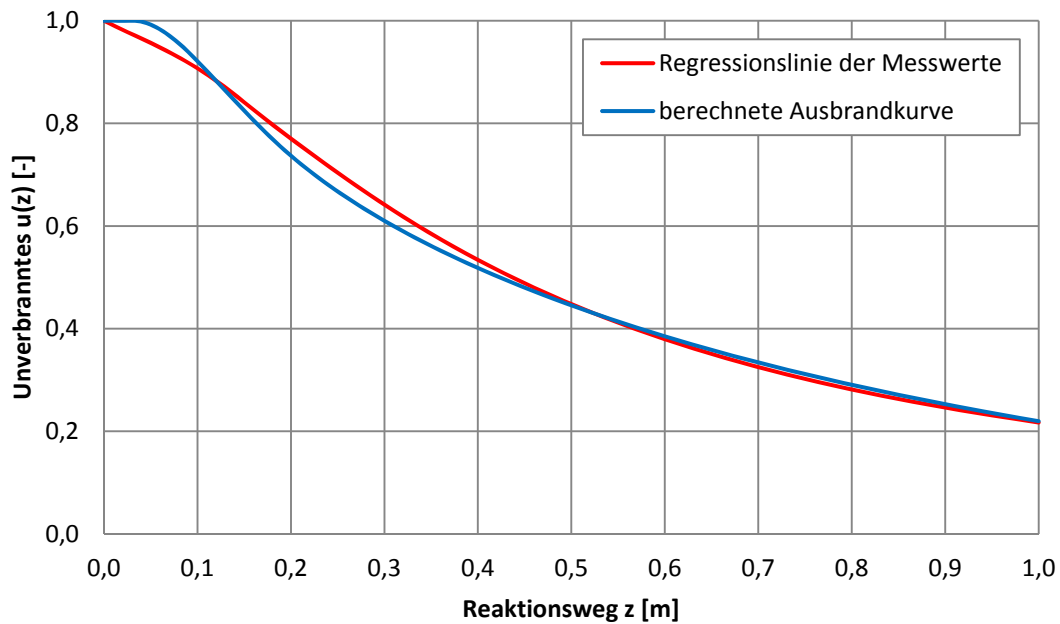


Abbildung 13: Vergleich der berechneten Abbrandkurve mit den Messwerten (Lausitzer Braunkohlestaub: 600 °C /  $\psi_{O_2} = 8$  Vol.-% /  $d_{p,0} = 63 - 80 \mu\text{m}$ ).

Reaktionsrohr lassen sich Wärme- und Stoffübergangsvorgänge an Brennstoffpartikeln vereinfachend modellieren.

### 3.2 MATHEMATISCHE MODELLIERUNG

Bei der Verbrennung eines Brennstoffpartikels laufen verschiedene Prozesse wie Trocknung, Entgasung, Zündung und heterogener Koksabbrand hintereinander oder gleichzeitig ab. Modellvorstellungen müssen den tatsächlichen Ablauf wesentlich vereinfachen, um ihn in mathematischen Beziehungen überhaupt explizit beschreiben zu können. Die Verbrennung eines Brennstoffpartikels wird deshalb in zwei Teilvorgänge aufgeteilt:

- Entgasung: schnelle Freisetzung der flüchtigen Bestandteile und
- Restkoksverbrennung: heterogene Oxidation.

Die Massenänderung der flüchtigen Bestandteile bei der Entgasung kann beispielsweise mit der ersten Ordnung der Arrhenius-Gleichung (SFOR: Single First Order Reaction) beschrieben werden

$$\frac{dm_V}{dt} = -k_V \cdot m_V \quad (5),$$

$$k_V = A_V \cdot \exp\left(\frac{-E_V}{\mathfrak{R} \cdot T_p}\right) \quad (6).$$

Dieser einfache Ansatz ist sowohl für fossile als auch für biogene Brennstoffe anwendbar. Die ermittelten kinetischen Parameter liefern aber bei einer Extrapolation der Randbedingungen wie z.B. Temperatur, unter denen diese Parameter ermittelt wurden, keine genaue Aussage über das Entgasungsverhalten der untersuchten Brennstoffe. Trotzdem wird dieser Ansatz aufgrund seiner Einfachheit und geringen Rechenaufwandes vorzugsweise in CFD-Simulationen angewendet [15]. Bei reinen Entgasungsuntersuchungen, d.h. in inerten Gasatmosphären wie  $N_2$  und Ar, können die kinetischen Parameter nach dem Arrhenius-Ansatz direkt von der linearen Anpassung bestimmt werden. Bei isothermen Prozessen sind mindestens drei  $\ln k_V$ -Werte als Funktion von  $1/T_p$  für die lineare Anpassung nötig. Die Steigung und der Schnittpunkt mit der x-Achse der linearen Glei-



chung stellen die gesuchte Aktivierungsenergie  $-E_V/\mathfrak{R}$  und die Frequenzfaktoren  $\ln A_V$  dar. Eine Zusammenfassung anderer Ansätze zur Beschreibung des Entgasungsprozesses ist in [15] zu finden.

Zur mathematischen Beschreibung der Restkoksverbrennung wird hier das modifizierte pseudochemische Modell (Apparent Reactivity Model) angewendet

$$\frac{dm_C}{dt} = -n_P \cdot F_{S,0} \cdot f_S \cdot f_A \cdot k_C \quad (7).$$

Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_C$  für den Stoffumsatz des fixen Kohlenstoffes wird hierbei mit der Arrhenius-Gleichung formuliert und bezieht sich in diesem Fall auf die Oberfläche sämtlicher Partikel. Da die Kohlenstoffumsetzung von der Sauerstoffkonzentration abhängt, wird diese bei der Bestimmung der scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit einbezogen

$$k_C = A_C \cdot p_{O_2,S}^n \cdot \exp\left(\frac{-E_C}{\mathfrak{R} \cdot T_P}\right) \quad (8).$$

In Gleichung 7 steht  $n_P$  für die Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser  $d_{P,0}$  vor der Verbrennung

$$n_P = \frac{m_B}{m_P} = \frac{m_B}{\rho_{P,0} \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{P,0}^3} \quad (9).$$

Der Korrekturfaktor  $f_S$  stellt nach dem Ansatz  $d_P = d_{P,0} \cdot u^\alpha$  von [16] die Änderung des Partikeldurchmessers während des Abbrands dar

$$f_S = u^{2\alpha} \quad (10).$$

Der Exponent  $\alpha$  ist ein empirisch bestimmter Parameter. Der Funktionsterm  $f_A$  berücksichtigt den nicht linearen Einfluss des ansteigenden Aschegehaltes auf der Reaktionsoberfläche

$$f_A = \left[ \frac{1 - \xi_{A,R}(z)}{1 - \xi_{A,B,d}} \right]^{P_D} \quad (11),$$

wobei  $P_D$  für Deaktivierungsparameter steht und empirisch anhand der Messdaten bestimmt wird. Mit dem Exponenten  $n$  des Sauerstoffpartialdrucks an der Partikeloberfläche wird die scheinbare Reaktionsordnung der Restkoksverbrennung dargestellt.

Der Abbrand der freigesetzten flüchtigen Bestandteile erfolgt erst in der Gasphase, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß angenommen wird. Bei der Verbrennung des fixen Kohlenstoffes wird das „single film model“ angenommen. Die Reaktion findet unmittelbar auf der Partikeloberfläche statt. Das Reaktionsprodukt in der Grenzschicht kann je nach Reaktionstemperatur CO oder CO<sub>2</sub> sein. Nach dem Ansatz von [17] kann das Verhältnis zwischen den gebildeten CO und CO<sub>2</sub> mit der Arrhenius-Gleichung wie folgt formuliert werden

$$\phi = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO_2}} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (12),$$

mit  $A = 94$  und  $B = 2980$  K. Diese Parameter sind für den Temperaturbereich von 670 K bis 1670 K gültig. Der Sauerstoff gelangt durch die Diffusion in die Grenzschicht und sein Verbrauch kann mit dem Fick'schen Gesetz formuliert werden

$$\dot{m}_{O_2} = n_P \cdot Sh \cdot \pi \cdot d_P \cdot D_{O_2} \cdot \frac{M_{O_2}}{\mathfrak{R} \cdot T_G} \cdot (p_{O_2,G} - p_{O_2,S}) \quad (13).$$

Über das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis  $\phi$  kann der Umsatz des Koksabbrandes mit dem Sauerstoffverbrauch gleichgesetzt werden und man erhält

$$\frac{dm_c}{dt} = \dot{m}_c = -\Phi \cdot \dot{m}_{O_2} \quad (14)$$

mit

$$\Phi = \frac{3}{8} \cdot \frac{\phi + 1}{\frac{1}{2} \cdot \phi + 1} \quad \text{und} \quad \left( \frac{3}{8} \leq \Phi \leq \frac{3}{4} \right) \quad (15).$$

Der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2,S}$  an der Partikeloberfläche wird für die Berechnung der Umsätze von fixem Kohlenstoff und Sauerstoff (siehe Gleichung 8 und 13) benötigt. Durch die Eliminierung dieser Größe und mit der Annahme  $n = 1$  erhält man folgende Formulierung für den Umsatz der Restkoksverbrennung

$$\frac{dm_c}{dt} = -n_p \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot p_{O_2,G} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_{diff}}} \quad (16)$$

mit

$$k_r = A_c \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{\mathfrak{R} \cdot T_p}\right) \cdot f_A \quad (17)$$

und

$$k_{diff} = \Phi \cdot \frac{Sh}{d_p} \cdot D_{O_2} \cdot \frac{M_{O_2}}{\mathfrak{R} \cdot T_G} \quad (18).$$

Die Terme  $k_r$  und  $k_{diff}$  sind die spezifischen Koeffizienten jeweils für die Restkoksverbrennungsgeschwindigkeit und die Sauerstoffdiffusion. Die Größen dieser Terme entscheiden, in welchem Verbrennungsregime sich der Koksabbrand gerade befindet.

Der Zusammenhang zwischen dem zurückgelegten Reaktionsweg und der Verweilzeit kann mit der Impulsbilanz eines Brennstoffpartikels formuliert werden

$$\rho_p \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3 \cdot \frac{dw_p}{dt} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_p^3 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_G) - 3 \cdot \eta_G \cdot \pi \cdot d_p \cdot (w_p - w_G) \quad (19).$$

Die zeitabhängige Partikeltemperatur erhält man mit Hilfe der Energiebilanz am Partikel. In dem vorgestellten Verbrennungsmodell wird vorausgesetzt, dass die Restkoksverbrennung mit der Entgasung der flüchtigen Bestandteile simultan abläuft. Eine Übersicht über andere Modelle für die heterogene Koksverbrennung ist [18] zu entnehmen.

Die staubförmigen Brennstoffe werden in der Praxis mit einer bestimmten Korngrößenverteilung in der Feuerung eingesetzt. Das unterschiedliche Abbrandverhalten jeweiliger Korngrößenfraktionen kann mit ihren zugehörigen Massenanteilen im Verbrennungsmodell mit berücksichtigt werden [1].

Die Bestimmung der kinetischen Parameter wie die Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien erfolgt mit der Methode des kleinsten Fehlerquadrates. Die gesuchten kinetischen Parameterpaare werden zunächst anhand Erfahrungswerte abgeschätzt und als bekannte Größen in das Modell vorgegeben. Die damit ausgerechneten Abbrandkurven werden mit den Messwerten verglichen. Für jedes Parameterpaar wird eine Standardabweichung gebildet. Das Parameterpaar, welches die kleinste Standardabweichung liefert, wird als Ergebnis ausgewählt. Für weitere Details zur Ermittlung der kinetischen Parameter ist auf [1, 14, 15] zu verweisen.

In Abbildungen 14 - 16 werden die vom vorgestellten Modell berechneten Abbrandkurven mit den Messwerten früherer Untersuchungen verglichen. Untersucht wurden Braunkohlestaub Jänsch-

walde mit zwei Korngrößenfraktionen (80 - 125  $\mu\text{m}$  / 125 -160  $\mu\text{m}$ ) und bei drei Temperaturen (800  $^{\circ}\text{C}$  / 900  $^{\circ}\text{C}$  / 1000  $^{\circ}\text{C}$ ) sowie unter zwei Sauerstoffgehalten (4 Vol.-% / 8 Vol.-%).

Die berechneten Kurven können das gemessene Abbrandverhalten mit der ermittelten kinetischen Parameterkombination gut nachbilden. Damit die gewonnenen kinetischen Parameter über einen breiten Gültigkeitsbereich verfügen, müssen sie durch die Anpassung an möglichst viele Abbrandkurven ermittelt werden, die unter unterschiedlichen Randbedingungen erfasst wurden.

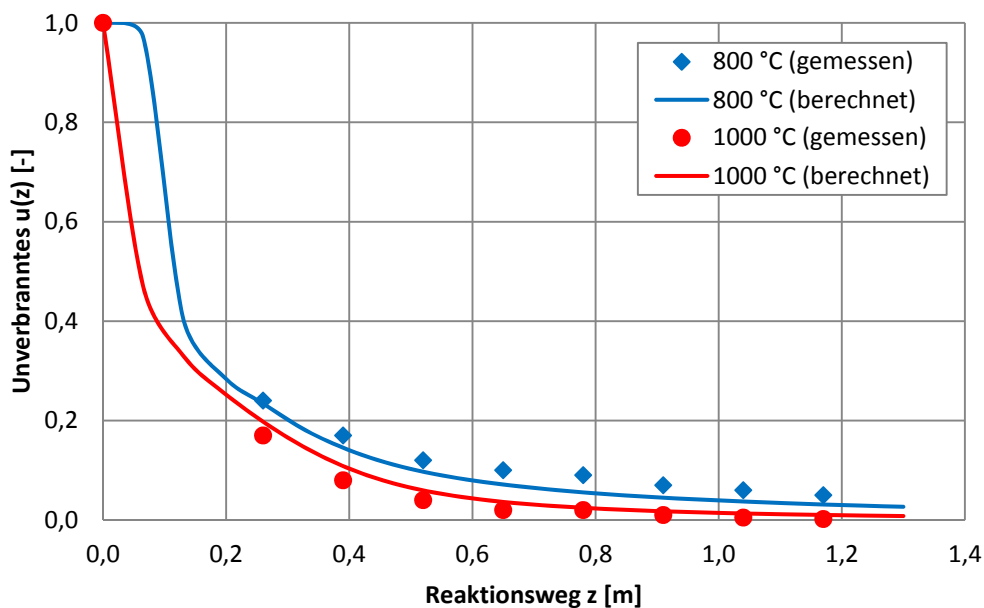


Abbildung 14: Vergleich der berechneten Abbrandkurve mit den Messwerten (Braunkohlestaub Jänschwalde:  $\psi_{O_2} = 8$  Vol.-% /  $d_{P,0} = 80 - 125 \mu\text{m}$ ).

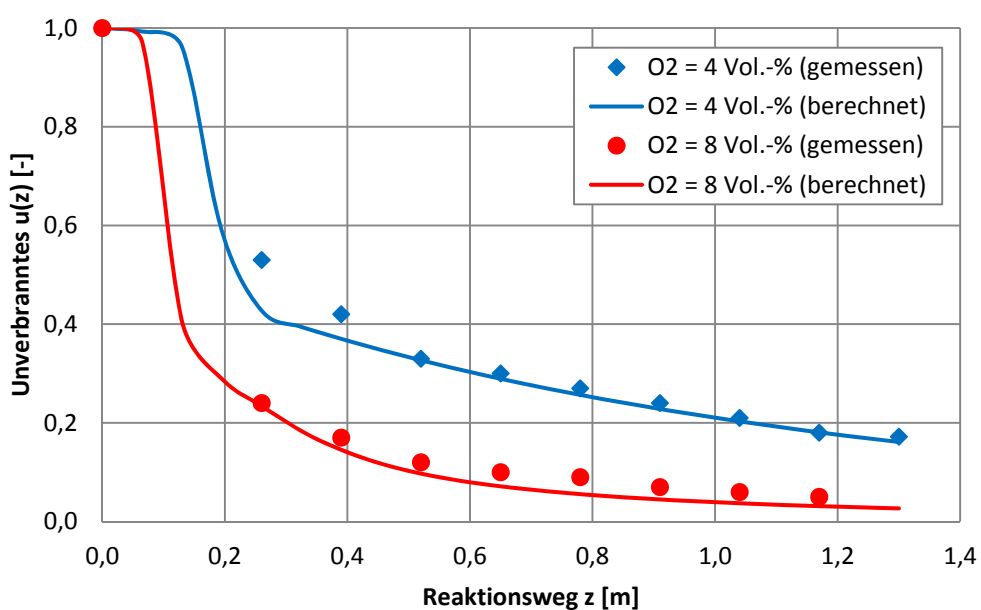


Abbildung 15: Vergleich der berechneten Abbrandkurve mit den Messwerten (Braunkohlestaub Jänschwalde: 800  $^{\circ}\text{C}$  /  $d_{P,0} = 80 - 125 \mu\text{m}$ ).

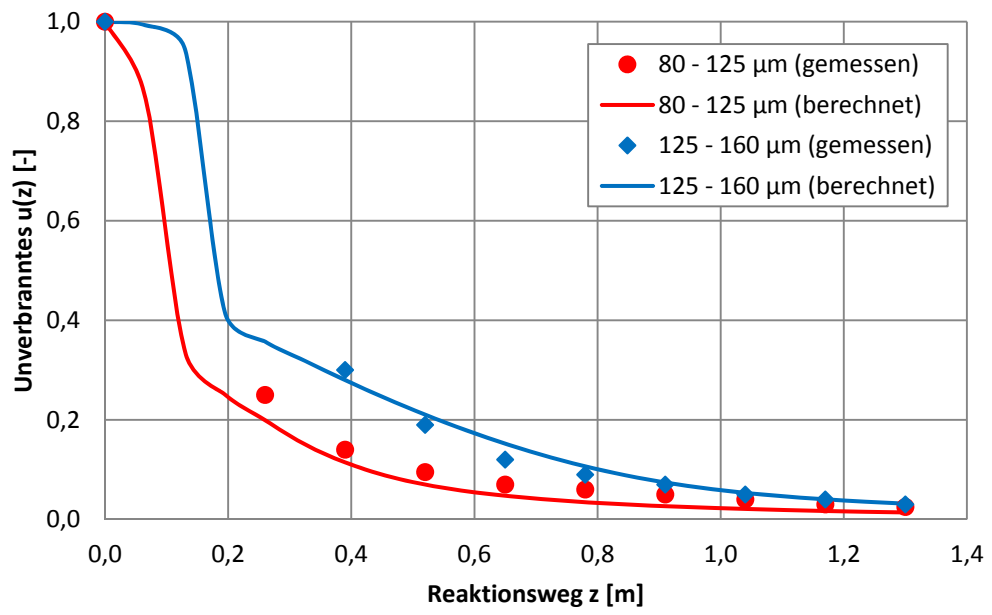


Abbildung 16: Vergleich der berechneten Abbrandkurve mit den Messwerten (Braunkohlestaub Jänschwalde: 900 °C /  $\psi_{O_2} = 8$  Vol.-%).

## 4 ZUSAMMENFASSUNG

Laboruntersuchungen stehen häufig am Anfang von Entwicklungen und stellen sowohl für die konventionelle als auch für die modellunterstützte Auslegung eine wichtige Grundlage dar. Die Methoden zur Bestimmung der chemischen, mechanischen und kalorischen Eigenschaften sind ausführlich in den zugehörigen Vorschriften und Normen beschrieben. Für die Bestimmung der reaktionskinetischen Eigenschaften gibt es bisher keine normierte Messmethode.

Bei der Untersuchung der kinetischen Eigenschaften von Festbrennstoffen muss der apparate- und prozesstechnische Hintergrund berücksichtigt werden. Die hier verwendeten Versuchsanlagen Zündofen und FIELD-Rohr können die realen Randbedingungen an einer Staubfeuerung - hohe Aufheizrate und kurze Verweilzeit - wiedergeben.

Die Untersuchungen am Zündofen haben gezeigt, dass die Entflammungsaktivität der untersuchten biogenen Brennstoffe nicht mit reduzierendem Durchmesser zunimmt, da für eine Zündung der flüchtigen Bestandteile im kornnahen Bereich eine Mindeststromstärke der freigesetzten brennbaren Gase benötigt wird. Die steigende Brennstoffstaubmenge führt nicht unbedingt zu einem Zündverzug, insbesondere bei denjenigen Brennstoffen, die einen hohen Anteil an flüchtigen Bestandteilen mit guter Qualität haben. Denn eine weiter steigende Anzahl solcher Brennstoffpartikel setzt mehr brennbare Gase pro Volumeneinheit frei, die schneller eine entflammbare Mischung bilden können. Bei den untersuchten analysenfeuchten Biomassen wurden deutliche Verringerungen des Zündverzuges im Vergleich mit den trockenen Proben im niedrigen Temperaturbereich beobachtet. Die Abweichungen nehmen jedoch mit steigender Gastemperatur ab und sind bei hohen Temperaturen kaum signifikant. Wie erwartet verringern sich die Zündverzögerungen der Brennstoffe mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas. Das Ersetzen des Stickstoffs durch Kohlendioxid im Reaktionsgas könnte aufgrund der unterschiedlichen Stoffeigenschaften, wie z.B. größere Dichte, leicht erhöhte spezifische Wärmekapazität und strahlungsaktiv, das Aufheizen der Brennstoffpartikel erschweren.

Aus dem Vergleich des Zündverhaltens zwischen fossilen und biogenen Brennstoffen wird deutlich, dass sich das Zündverhalten der untersuchten Biomassen zwischen Braun- und Steinkohlen einordnet, obwohl die Biomassen den höchsten Gehalt an flüchtigen Bestandteilen aufweisen. Die Erklärung dafür liegt an der unterschiedlichen Qualität der flüchtigen Bestandteile hinsichtlich des Energieinhaltes. Es ist bekannt, dass bei der Cellulosezersetzung zunächst nichtbrennbare Gase freigesetzt werden.

Die am FIELD-Rohr gewonnenen Abbrandkurven ermöglichen nicht nur einen Vergleich der Reaktivität von Brennstoffen untereinander, sondern auch die Bestimmung der zugehörigen kinetischen Parameter für die CFD-Simulation. Am FIELD-Rohr können die Haupteinflussgrößen auf den Abbrandvorgang, wie Brennstoffkorngrößen, Sauerstoffgehalt im Reaktionsgas und Reaktionstemperatur unabhängig voneinander variiert werden. Zur Nachbildung des Partikelabbrandes während der Verbrennung wird ein Verbrennungsmodell benötigt. Wegen der konstanten Gas- und Rohrwandtemperatur und der laminaren Gasströmung am FIELD-Rohr lassen sich Wärme- und Stoffübergangsvorgänge an Brennstoffpartikeln vereinfachend modellieren. Mit dem hier vorgestellten Verbrennungsmodell, welches einfach in CFD-Codes umzusetzen ist, kann das gemessene Abbrandverhalten gut nachgebildet werden. Die kinetischen Parameter müssen an möglichst viele Messwerte angepasst werden, die durch die Variation der Haupteinflussgrößen ermittelt wurden, damit sie über einen breiten Gültigkeitsbereich verfügen.

## 5 SYMBOLVERZEICHNIS

### Symbole

$\mathfrak{R}$	universelle Gaskonstante, 8,314 J/(mol·K)
$\eta$	dynamische Viskosität, Pa·s
$\vartheta$	Temperatur, °C
$\xi$	Massenanteil, kg/kg
$\rho$	Dichte, kg/m <sup>3</sup>
$\phi$	CO/CO <sub>2</sub> -Verhältnis, -
$\psi$	Volumenanteil, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$A_C$	Frequenzfaktor der Restkoksverbrennung, kg/(m <sup>2</sup> ·s·Pa <sup>n</sup> )
$A_V$	Frequenzfaktor der Pyrolyse / Entgasung, 1/s
$d$	Partikeldurchmesser, m
$E$	Aktivierungsenergie, J/mol
$F$	Fläche, m <sup>2</sup>
$g$	Erdbeschleunigung, 9,81 m/s <sup>2</sup>
$k_C$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Restkoksverbrennung, kg/(m <sup>2</sup> ·s)
$k_{diff}$	spezifischer Koeffizient der Sauerstoffdiffusion, kg/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)
$k_r$	spezifischer Reaktionskoeffizient der Restkoksverbrennung für $n = 1$ , kg/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)
$k_V$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Pyrolyse / Entgasung, 1/s
$m$	Masse, kg
$n$	Reaktionsordnung oder Partikelanzahl
$p$	Druck, Pa
$p_D$	Deaktivierungsparameter, -
$r$	Partikelradius, m
$T$	absolute Temperatur, K
$t$	Verweilzeit, s
$u$	Unverbranntes, kg/kg
$w$	Geschwindigkeit, m/s
$w_{af}$	wasseraschefrei
$w_f$	wasserfrei
$Z$	Reaktionsweg, m

### Zeiger

$\cdot$	bezogen auf Zeit
$\wedge$	bezogen auf Fläche
$\sim$	bezogen auf Volumen

### Indizes

0	Startwert bei $t = 0$
A	Asche
B	Brennstoff
b	brennbare

<i>C</i>	Restkoks (fixer Kohlenstoff)
<i>d</i>	trockene
<i>FS</i>	Feststoff
<i>G</i>	Gas
<i>Lö</i>	Lösung
<i>lös.</i>	lösliche
<i>O<sub>2</sub></i>	Sauerstoff
<i>P</i>	Partikel
<i>PO</i>	Partikeloberfläche
<i>R</i>	Rückstand
<i>S</i>	Oberfläche
<i>unlös.</i>	unlösliche
<i>V</i>	flüchtige Bestandteile

## 6 LITERATUR

- [1] Wen, T.; Schwarzer, L.; Beckmann, M.; Schmidt, T.; Wilhelm, R.: Entwicklung von Brennkammersystemen vom Labormaßstab in die Praxis am Beispiel einer Trockenbraunkohlefeuerung. In: Kraftwerkstechnik - Sichere und nachhaltige Energieversorgung - Band 4 (2012). Hrsg.: Beckmann, M.; Hurtado, A., Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 901-922, ISBN: 978-3-935317-87-0.
- [2] Zerkowski, J.: Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung - Kohle als Brennstoff, Physik und Theorie der Kohleverbrennung, Technik. 2. Auflage. Herausgeber: VGB PowerTech e.V. Essen, Verlag: VGB PowerTech Service GmbH, Essen, 2004.
- [3] Beckmann, M.; Pohl, M.; Gebauer, K.; Ncube, S.; Spiegel, W.; Müller, W.: Characterisation of Refuse Derived Fuels in View of the Corrosion Potential. In: Proceedings of the International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies - IT3, 18.05.-22.05.2009, Cincinnati (USA).
- [4] Unz, S.; Wen, T.; Beckmann, M.: Characterization of Biomass Used in Thermal Processes with Regard to the Kinetic Properties. In: Proceedings of the 35th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, 06.06.-10.06.2010, Clearwater (USA), ISBN: 978-0-932066-35-6.
- [5] Berkan, J.: Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Umgebungs- und Stoffparametern auf das Zündverhalten von Kohlestäuben. Diplomarbeit am Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, Technische Universität Clausthal, 1997.
- [6] Juntgen, H., van Heek, K. H.: Fuel Proc. Technol.2, S. 261-293, 1979, Reference 1. Aus: Essenhigh, R. et al.: Ignition of Coal Particles: A Review, Combustion and Flame 77 (1989), 3-30.
- [7] Stahlherm, D.: Pyrolyse und Verbrennung von Kohlekörnern bei hohen Aufheizraten. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1973.
- [8] Suda, T., et al.: Effect of carbon dioxide on flame propagation of pulverized coal clouds in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> combustion. Fuel 86 (2007), 2008-2015.
- [9] Tappe, S.: Gaspotentiometrische und thermogravimetrische Abbranduntersuchungen von Braun- und Steinkohle in Luft und in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Atmosphären. Dissertation. Technische Universität Cottbus. 2011.
- [10] Beckmann, M.; Bernhardt, D.; Gebauer, K.; Wen, T.; Pohl, M.: Charakterisierung von Kohlen und Biomassen im Zusammenhang mit der Brennstoffflexibilität. 3. VDI-Fachkonferenz Flexibilitäts- und Effizienzsteigerung von Bestandskraftwerken, Juli 2013, Stuttgart .
- [11] Tan, V.: Untersuchungen zur Aufteilung der stoffgebundenen Wärme bei der Pyrolyse von Braun- und Steinkohlen. Dissertation. Technische Universität Clausthal, 1995.
- [12] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C.: Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, Fuel 2007, 86, 1781-1788.
- [13] Field, M. A.: Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K. British Coal Utilization Research Association, 1969.
- [14] Ballester, J.; Jimenez, S.: Kinetic parameters for the oxidation of pulverized coal as measured from drop tube tests. Combustion and Flame, Vol. 142 (2005), 210-222.
- [15] Biagini, E: Review of solid fuels combustion models for the determination of reactivity parameters. Study report. Livorno, December 2010, IFRF Doc. No G03/y/02.



- [16] Smith, I.W.; Tyler, R.J.: Internal burning of pulverized semi-anthracite: the relation between particle structure and reactivity. *Fuel* 51 (1972), 312-321.
- [17] Tognotti, L.; Longwell, J.P.; Sarofim, A.F.: The products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance. 23<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion (1990), 1207-1213.
- [18] Haas, J.: Experimentelle Untersuchungen der Reaktivität von Kohlenkoks zur Modellierung seines Verbrennungsverhaltens in Staubfeuerungen. Dissertation. Technische Universität Clausthal, 1999.