

**UNTERSUCHUNGEN ZUR VERGASUNG UND VERBRENNUNG  
VON KOHLEN UND BIOMASSEN  
UNTER ANWENDUNG DER GASPOTENTIOMETRIE MIT  
SAUERSTOFF-FESTELEKTROLYT-SONDEN**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**DOKTORINGENIEUR  
(DR.-ING.)**

von Dipl.-Ing., Dipl.-Wirt.-Ing. (FH), MBA Eyck Schotte

geb. am 26.07.1971 in Burg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Rau

Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Käferstein

Prof. Dr. rer. nat. habil. Reinhard Grabski

Eingereicht am 31.10.2002

Promotionskolloquium am 14.03.2003



Schotte, Eyck:

**Untersuchungen zur Vergasung und Verbrennung von Kohlen und Biomassen unter Anwendung der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden /**

Eyck Schotte – 2002, 143 S.: 57 Abb., 11 Tab., 17 Anl., 152 Lit.

Magdeburg, O.-v.-G.-Univ., Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Diss. A

### **KURZREFERAT**

Ausgehend von der Notwendigkeit der Kenntnis des Vergasungsverhaltens von Feststoffen in der Wirbelschicht wird eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, den Vergasungsvorgang in situ zu verfolgen.

Dazu werden umfangreiche Abbranduntersuchungen verschiedener Feststoffe mit unterschiedlichen Vergasungsmitteln in einem diskontinuierlich betriebenen Laborwirbelschichtreaktor vorgenommen. Hierbei kommt eine Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde als in situ Messwertgeber, die in die Wirbelschicht hineinragt, zum Einsatz. Infolgedessen ergeben sich für die einzelnen Feststoffe jeweils charakteristische Sondersignalverläufe. Aus diesen können direkt Gesamtabbrand- und Vergasungszeiten gewonnen sowie über verschiedene entwickelte Modellvorstellungen kinetische Parameter, wie effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie, des Vergasungsprozesses ermittelt werden. Anhand der Aktivierungsenergie sind Rückschlüsse auf die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der komplexen Vorgänge bei der Wirbelschichtvergasung möglich. Weiterhin können die verschiedenen Feststoffe hinsichtlich ihrer Reaktivität eingeschätzt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind sowohl für eine optimale Gestaltung des Reaktors als auch für eine energiesparende und umweltschonende Vergasungsführung von Interesse und damit von technischer Relevanz.



## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand im Wissenschaftsbereich „Technische Chemie“ des Chemischen Institutes der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg von 1999 bis 2002. In diesem Rahmen möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Institutes, die mich bei der Durchführung und Anfertigung der Arbeit unterstützten, bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer **Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Rau** für die interessante Themenstellung, die stets gewährte Unterstützung sowohl bei dem Anfertigen der Sonden als auch bei den experimentellen Arbeiten und für die wertvollen Hinweise in zahlreichen Diskussionen.

Weiterhin danke ich Frau **Dr. rer. nat. H. Lorenz**, die mir durch ihre Erfahrung und Diskussionsbereitschaft bei der Lösung theoretischer und experimentell auftretender Probleme immer hilfreich zur Seite stand.

Für die Unterstützung bei den gaschromatographischen und kalorimetrischen Analysen sei Frau **Dr. rer. nat. S. Trippler** und Herrn **Dr. rer. nat. K.-H. Reps** gedankt.

Bei den Laborantinnen des Wissenschaftsbereiches „Technische Chemie“, Frau **I. Sauer** und Frau **M. Brockmann**, bedanke ich mich für die Durchführung der Feststoffanalysen.

Zudem danke ich Herrn **Dipl.-Ing. L. Chalakov** und Herrn **Dipl.-Ing. M. Schulz** für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Eyck Schotte



## INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Literaturbetrachtung	3
2.1	Feststoffabbrand unter Vergasungsbedingungen	3
2.1.1	Untersuchungsmethoden	3
2.1.2	Forschung zur Feststoffvergasung	5
2.2	Die Gaspotentiometrie als Analysenmethode zur Untersuchung der Verbrennung von gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen	15
2.3	Schlussfolgerungen	16
3	Grundlagen zur Untersuchung des Vergasungsverhaltens von Feststoffen in der Wirbelschicht	17
3.1	Vorbetrachtungen zur Vergasung	18
3.1.1	Grundreaktionen der Feststoffvergasung	18
3.1.2	Mechanismus der Feststoffkonversion	19
3.1.3	Reaktionskinetik des Restkoksabbrandes	21
3.2	Vergasungsreaktoren	24
3.2.1	Grundreaktortypen der Feststoffvergasung	24
3.2.2	Besonderheiten der Feststoffvergasung in der Wirbelschicht	26
3.3	Gaspotentiometrische Analyse mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden	28
3.3.1	Aufbau des Festelektrolyten	28
3.3.2	Physikalisch-chemisches Wirkprinzip	29
3.3.3	Relevante Zellspannungsgleichungen	32
4	Experimenteller Teil	35
4.1	Aufbau und Funktion der Versuchseinrichtung	35
4.2	Aufbau der Messeinrichtung	38
4.2.1	Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde	38
4.2.2	Signalerfassung	40
4.3	Charakterisierung der verwendeten Feststoffe	41
4.3.1	Charakterisierungsmethoden	41
4.3.2	Daten der verwendeten Feststoffe	42

4.4	Gaspotentiometrische Untersuchungen zur Vergasung von Feststoffen in der Wirbelschicht	43
4.4.1	Einfluss von Feststoff- und Anlagenparametern auf den Feststoffumsatz bei der Vergasung mit Luft	43
4.4.2	Einfluss des Vergasungsmittels auf den Feststoffumsatz	45
5	Messergebnisse und ihre Diskussion	49
5.1	Umsatzverhalten von Feststoffen mit Luft	49
5.1.1	Einfluss der Feststoffmenge	52
5.1.2	Einfluss der Feststoffkörnung	63
5.1.3	Zusammenfassung	71
5.2	Vergasungsverhalten von Feststoffen mit CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	73
5.2.1	Vergasung mit CO <sub>2</sub>	75
5.2.2	Vergasung mit H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	79
5.2.3	Vergasung mit dem Gemisch H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> /CO <sub>2</sub>	80
6	Auswertung	81
6.1	Herleitung von Vergasungsmodellen	81
6.1.1	Vergasung mit CO <sub>2</sub>	82
6.1.2	Vergasung mit Luft	85
6.1.3	Vergasung mit H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	87
6.1.4	Vergasung mit dem Gemisch H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> /CO <sub>2</sub>	91
6.2	Bestimmung und Diskussion makrokinetischer Feststoffparameter	93
6.2.1	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	93
6.2.2	Aktivierungsenergie	97
7	Zusammenfassung	101
	Literaturverzeichnis	105
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	121
	Anhang	123

## SYMBOLVERZEICHNIS

Neben den allgemein gebräuchlichen chemischen und mathematischen Symbolen sowie Abkürzungen werden in der Arbeit folgende Formelzeichen und Abkürzungen verwendet:

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
a	-	Redoxverhältnis
$a_k$	g/Stk	Feststoffmindestangebot des Partikels zur Aufrechterhaltung der Vergasung
$A_k$	g	Feststoffmindestangebot zur Aufrechterhaltung der Vergasung
$a_o$	g/Stk	Feststoffangebot des Partikels im Ausgangszustand
$A_o$	g	Feststoffangebot im Ausgangszustand
b	-	Erweiterungsfaktor
BET- $A_o$	m <sup>2</sup> /g	Partikeloberfläche (Bestimmungsmethode nach Brunauer, Emmett und Teller)
$c, c_{(o)}$	mol/m <sup>3</sup> , Vol%	Konzentration, Anfangskonzentration
$c_{(MW)}$	mol/m <sup>3</sup> , Vol%	mittlere, während der Vergasung vorliegende Konzentration
$d_p$	mm	Partikeldurchmesser
$D_G$	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient
$E_A$	kJ/mol	Aktivierungsenergie
f	mm	Siebfraktion
$H_o$	MJ/kg	Brennwert (oberer Heizwert)
$\Delta H_R$	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
k	variabel	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{chem}$	variabel	chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{eff}$	1/s	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_o$	variabel	Frequenzfaktor
K	variabel	Gleichgewichtskonstante
$K_p$	variabel	Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck
m	g	Probe- bzw. Einwurfmasse
n	-	Reaktionsordnung
n	mol	Stoffmenge
$n_{(o)}$	mol	verbrauchte Gesamtstoffmenge
$n_{(v)}$	mol	verbrauchte Stoffmenge zum Zeitpunkt t
n	mol/h	Stoffmengenstrom
$n_{(o)}$	mol/h	Stoffmengenstrom am Reaktoreingang

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung (Fort.)</b>
$n_p$	Stk	Partikelanzahl
$p_{ges}$	bar	Gesamtdruck
$p_i$	bar	Partialdruck der Gaskomponente i
$p'_{O_2}$	bar	Sauerstoffpartialdruck im Messgas
$p''_{O_2}$	bar	Sauerstoffpartialdruck im Bezugsgas
$Q$	-	Redoxquotient - Gleichgewichtsparameter
$R$	$\Omega$	Widerstand
$R^2$	-	Bestimmtheitsmaß
$r_{eff}$	g/s	effektive Reaktionsgeschwindigkeit
$S$	bar	Partialdrucksumme – Gleichgewichtsparameter
$S$	variabel	Standardabweichung
$T$	$^{\circ}C, K$	Temperatur
$T_S$	$^{\circ}C$	Temperatur des Sensors
$T_{WS}$	$^{\circ}C$	Temperatur der Wirbelschicht
$t$	s	Zeit
$t_e$	s	Endzeitpunkt
$t_o$	s	Anfangszeitpunkt
$t_{VB}$	s	Abbrandzeit
$t_{VG}$	s	Vergasungszeit
$U_{eq}$	mV	Gleichgewichtszellspannung
$U_{eq-AS}$	mV	Asymmetriespannung
$U_{eq-MW}$	mV	gemessene Gleichgewichtszellspannung
$U_{th-S}$	mV	Spannung des Sensorthermoelementes
$U_{th-WS}$	mV	Spannung des Wirbelschichtthermoelementes
$u$	-	Anzahl der Iterationsdurchläufe
$v$	g/s	durchschnittliche Vergasungsgeschwindigkeit
$V$	-	C-H-Verhältnis - Gleichgewichtsparameter
$V$	$dm^3/h$	Volumenstrom
$x$	mol	umgesetzte Kohlenstoffmenge
$X$	-	Umsatzgrad
$y$	mol	umgesetzte Kohlenstoffmenge
$Y$	-	Verhältnis der Partikeldurchmesser
$z$	mol	umgesetzte Kohlenstoffmenge - gesamt

### Konstanten und Kennzahl

$F = 96485 \text{ As/mol}$	Faraday-Konstante
$R = 8,3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	universelle Gaskonstante
$Sh$	Sherwood-Zahl

## Griechische Buchstaben

$\beta$	m/s	Stoffübergangskoeffizient
$\lambda$	-	Luftzahl
$\mu$	variabel	arithmetisches Mittel der Grundgesamtheit
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\Delta$	variabel	Differenz

<b>Abkürzungen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>Bedeutung</b>
Abb.	Abbildung	Ant	Anthrazit
argent.	argentinisch	austral.	australisch
bez.	bezüglich	Bk	Braunkohle
Bkk	Braunkohlenkoks	brit.	britisch
C <sub>fix</sub>	fester Kohlenstoff	chines.	chinesisch
CM	Computermessplatz	DNM	Drahtnetzmethode
FBR	Festbettreaktor	FRR	Fallrohrreaktor
FS	Feststoff	Gl(n).	Gleichung(en)
GGZS	Gleichgewichts- zellspannung	GSFS	gaspotentiometrische Sauerstoff-Fest- elektrolyt-Sonde
GS	Gasmischstation		
griech.	griechisch	hess.	hessisch
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle (Prozess mit integrierter Vergasung)	Kh	Kiefernholz
		Ks	Klärschlamm
lfr	lufttrocken	LWSR	Laborwirbelschichtreaktor
Misc	Miscanthus	PE	Polyethylen
poln.	polnisch	rhein.	rheinisch
RO	Reaktionsordnung	RM	Reduktionsmittel
Sk	Steinkohle	Skk	Steinkohlenkoks
sog.	so genannt	südafrik.	südafrikanisch
SV	Sekuriervorrichtung	TGA	Thermogravimetrische Abbrandanalyse
unvollst.	unvollständig		
versch.	verschieden	VMV	Vergasungsmittel- versorgung
VM	Vergasungsmittel		
WSR	Wirbelschichtreaktor	wf	wasserfrei
WDDE	Wasserdampfdosier- einrichtung	WG	Wassergas
		ZSG	Zellspannungsgleichung



## 1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Kohle als fossiler Brennstoff stellt in der Gegenwart einen unverzichtbaren Rohstoff zur Deckung des stetig wachsenden Energiebedarfs der Menschheit dar. So verbuchte sie für die BRD im Jahr 2000 einen Anteil am Primärenergieverbrauch von 24,4% und an der Elektrizitätserzeugung von gar 51,1% (weltweit 25% bzw. 38%) [1/1-4]. An dieser Situation wird sich aller Voraussicht nach auch mittelfristig nichts ändern. Prognosen gehen auf Grund des zu erwartenden Bevölkerungswachstums und des wirtschaftlichen Aufholprozesses der Entwicklungs- und Schwellenländer von einem weltweiten Anstieg des Energiebedarfs um über 40% bis 60% im Jahr 2020 aus [1/1, 4-6]. Diese Entwicklung ist bei gleichbleibendem Anteil der fossilen Rohstoffe am Weltenergieverbrauch von zur Zeit 90% [1/7] vor dem Hintergrund der Ressourcenverknappung [1/4, 8, 9] und Umweltverschmutzung [1/3, 8, 10] äußerst problematisch.

Veränderte gesetzliche Rahmenbedingungen [1/1] zielen deshalb gegenwärtig auf einen effizienten und sauberen Einsatz von Energieträgern ab. Insbesondere im Bereich der Kohleverstromung werden eine Reihe innovativer Technologieansätze [1/1, 11-14] zur Wirkungsgraderhöhung des Kraftwerkparks von derzeit durchschnittlich 39% (BRD) auf zukünftig 60% [1/1, 8, 11, 15] verfolgt. Einen Schwerpunkt bildet hier die überwiegend in der Wirbelschicht betriebene Feststoffvergasung, die als Kombianlage (IGCC) [1/14, 16] oder in Form partieller Brennstoffsubstitution durch regenerative Fest- und Abfallstoffe [1/14, 17-19] integriert wird. Unter Feststoffvergasung ist dabei prinzipiell die möglichst vollständige Umwandlung von Kohlenstoffträgern mit Vergasungsmitteln bei  $\lambda < 1$  in ein hochkalorisches Gas zu verstehen. Auf der Basis von Biomassen bieten neueste Vergasungsverfahren auch die Möglichkeit der Materialsynthese [1/20, 21], was zur Einsparung des ebenfalls begrenzt verfügbaren Erdöls beiträgt.

Die vorgestellten Konzepte führen aber nur dann zum gewünschten Ergebnis, wenn die Feststoffvergasung energetisch und ökologisch optimal betrieben wird. Grundvoraussetzung dafür sind gesicherte Kenntnisse über das Vergasungsverhalten der Feststoffe unter realen Prozessbedingungen.

Anliegen dieser Arbeit ist es, das Vergasungsverhalten von Feststoffen in der Wirbelschicht zu untersuchen und fortführend Parameter, die als Eingangsgrößen für verfahrenstechnische Modelle Anwendung finden, wie beispielsweise effektive Geschwindigkeits-

konstanten und Aktivierungsenergien, abzuleiten.

Die Qualität der Aussagen zum Vergasungsvorgang und seiner feststoffspezifischen Parameter wird entscheidend durch die Untersuchungsmethode geprägt. Dabei spielt die Erfassung der Messdaten in örtlicher und zeitlicher Nähe zum Untersuchungsobjekt eine große Rolle. Diesen Anspruch erfüllt die Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden als in situ Analysenmethode. So wurde sie bereits bei der Gas-, Öl- und Feststoffverbrennung erfolgreich eingesetzt [1/22, 23]. Es liegt nahe, ihre Eignung auch für die Untersuchung der Feststoffvergasung zu prüfen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird deshalb der Versuch unternommen, die Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden den Erfordernissen der Feststoffvergasungsuntersuchungen anzupassen.

Die für diese Arbeit formulierten Forschungsschwerpunkte wurden nach folgendem Aufgabenalgorithmus bearbeitet:

1. Literaturbetrachtung zur Feststoffvergasung und ihren gebräuchlichen Untersuchungsmethoden sowie zu den Einsatzmöglichkeiten der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden für die Analyse von Vergasungsvorgängen
2. Darlegung theoretischer Grundlagen der Gaspotentiometrie und der Feststoffvergasung in der Wirbelschicht
3. Experimentelle Arbeiten
  - Modifikation und Erweiterung einer Versuchsanordnung zur Wirbelschichtvergasung von Feststoffen mit verschiedenen Vergasungsmitteln
  - Feststoffaufbereitung und Charakterisierung der zu untersuchenden Feststoffe bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften
  - Einsatz von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden zur Ermittlung des Vergasungsverhaltens ausgewählter Feststoffe unter verschiedenen Prozessbedingungen
4. Auswertung
  - Interpretation der Messergebnisse mit qualitativen Aussagen zum Vergasungsprozess
  - Bestimmung makrokinetischer Feststoffparameter mit Hilfe eines an die unterschiedlichen Vergasungsbedingungen anpassbaren Modells und deren Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten
  - Aussagen zur Eignung der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden als Analysenmethode für die Feststoffvergasung

## 2 LITERATURBETRACHTUNG

Das Kapitel „Literaturbetrachtung“ gibt eine Übersicht zu den Forschungsschwerpunkten im Bereich Feststoffvergasung während des letzten Jahrzehnts. Verwendete Methoden zur Untersuchung von Vergasungsvorgängen und ihre Ergebnisse stehen dabei im Vordergrund. Besondere Aufmerksamkeit wird den Anwendungsmöglichkeiten gaspotentiometrischer Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden (GSFS) eingeräumt.

### 2.1 Feststoffabbrand unter Vergasungsbedingungen

Die Optimierung technischer Vergasungsprozesse sowie die konstruktive Dimensionierung von Reaktoren setzen Kenntnisse zum Vergasungsverhalten der Feststoffe und zur Reaktionskinetik voraus. Entsprechend sind sie Gegenstand umfangreicher Forschungsaktivitäten, die in einer Vielzahl von Veröffentlichungen ihren Niederschlag finden.

Im Folgenden werden zunächst die für Vergasungsuntersuchungen gebräuchlichen Methoden vorgestellt und anschließend Schwerpunkte und Ergebnisse von Untersuchungen zum Vergasungsverhalten und zur Reaktionskinetik zusammenfassend beschrieben. Erklärende Ausführungen zum Verständnis des Abbrandes und der vergasungsspezifischen Reaktionskinetik enthält Kap. 3.

#### 2.1.1 Untersuchungsmethoden

Die zwischen Vergasung und Verbrennung grundsätzlich vorliegende Analogie bez. des Mechanismus der Feststoffkonversion (s. Kap. 3.1) gestattet, Methoden zur Untersuchung der Verbrennungsvorgänge auch für Vergasungsuntersuchungen einzusetzen. Eine umfassende Beschreibung der gebräuchlichen Untersuchungsmethoden zur Entgasungs- und Verbrennungskinetik nahm ZELKOWSKI [3/3] vor.

Die klassische Untersuchungsmethode zur Feststoffkonversion beruht auf der Verfolgung des Massenverlustes einer Probe bei ihrer programmierten Aufheizung unter Umströmung mit dem Vergasungsmittel. Diese als thermogravimetrische Analyse (TGA) bezeichnete Methode kann mit Feststoffproben, die als Einzelkorn oder Haufenwerk vorliegen, auch unter erhöhtem Druck betrieben werden. Neben der Bestimmung des Abbrandverlaufes anhand des Massenverlustes sowie bestimmter Fixpunkte, wie z.B. der Zündtemperatur,

ermöglicht sie, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien des Vergasungsprozesses zu ermitteln. Obwohl die TGA die am häufigsten Verwendung findende Untersuchungsmethode darstellt, ist sie mit einigen Unzulänglichkeiten behaftet. So fällt im Vergleich zu technisch relevanten Vorgängen die Aufheizrate um Größenordnungen geringer aus; das Vergasungsmittel strömt für gewöhnlich um den Partikelhaufen herum und nicht hindurch [2/13]; auch begrenzen TGA-Apparaturen die Reaktionstemperaturen derart, dass sie weit unterhalb des z.B. für Flugstaubfeuerungen relevanten Niveaus liegen [2/8].

Eine modernere, ebenfalls im Labormaßstab realisierte Methode stellt die Drahtnetz-methode (DNM) dar. Dazu werden auf einem Drahtnetz befindliche Feststoffpartikel mit hoher Geschwindigkeit durch elektrischen Strom oder Laserimpuls auf Vergasungstemperatur geheizt und die entstehenden Reaktionsgase mit einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer optischen Verfolgung des Vergasungsvorganges durch eine Hochgeschwindigkeitskamera. Mit Bezug auf technisch relevante Kohlenstaub- und Wirbelschichtfeuerungen dürfte die DNM am ehesten repräsentative Ergebnisse liefern. Dennoch lastet ihr der nicht unerhebliche Makel des verhältnismäßig hohen apparativen Aufwandes an.

Bei Vergasungsuntersuchungen in einem Fallrohrreaktor (FRR) rieselt der Feststoff in ein von außen beheiztes Rohr, das mit dem Reaktionsgas gespült wird. Nach dem Zurücklegen einer variierbaren definierten Fallstrecke wird die Reaktion mit Stickstoff eingefroren („quenched“), anschließend der feste Rückstand untersucht (Messung von Massen- oder Korngrößenänderung) und damit der Vergasungsverlauf charakterisiert. Den Vorteilen hoher Aufheizgeschwindigkeiten und Endtemperaturen stehen folgende Nachteile gegenüber: die Schwierigkeit, zeitliche mit dem Reaktionsfortschritt einhergehende Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen; eine ungleichmäßige Temperaturverteilung über die Reaktorhöhe; sowie Unsicherheiten bezüglich Reaktionstemperatur und -zeit [2/8].

Neben den bereits diskutierten, ausschließlich für Abbranduntersuchungen entwickelten Methoden werden auch Feuerungsanlagen, wie Wirbelschichtreaktor (WSR) und Festbettreaktor (FBR), direkt genutzt, um Forschung am Vergasungsprozess zu betreiben. Die Fahrweise der vom Labor- bis zum technischen Maßstab ausgeführten Reaktoren erfolgt vorrangig diskontinuierlich, d.h. eine abgewogene Feststoffprobe wird in den Reaktor

eingebraucht und dann deren Konversion auf unterschiedliche Weise verfolgt. Dafür gängige Untersuchungsmethoden schließen zum Teil oben beschriebene Methoden ein, wie z.B. „Einfrieren“ der Reaktion mit anschließender Analyse des Rückstandes (s. FRR) oder die kontinuierliche Messung von Abgaskomponenten durch Massen-, IR-Spektroskopie sowie Gaschromatographie. Der wesentliche Vorteil dieser Kombination aus WSR bzw. FBR und entsprechender Untersuchungsmethode liegt in der Versuchsdurchführung unter praxisnahen Bedingungen begründet.

Über einen völlig neuen Ansatz zur Untersuchung von Vergasungsvorgängen wurde in den letzten Jahren durch Anwendung der Gaspotentiometrie in eigenen Arbeiten berichtet [2/72, 73]. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse ist Gegenstand dieser Arbeit.

### 2.1.2 Forschung zur Feststoffvergasung

Das Ziel der Forschung zur Feststoffvergasung besteht darin, ein besseres Verständnis über die Einflussnahme der verschiedenen Prozess- und Feststoffparameter auf die Vergasungskinetik zu erlangen. Zur Darstellung des gegenwärtigen Forschungsstandes erscheint es sinnvoll, die von MOLINA [2/58] vorgenommene Einteilung der Vielzahl von Parametern in jene, die einerseits die Feststoffreaktivität und andererseits die Vergasungsgeschwindigkeit beeinflussen, zu übernehmen.

Die Reaktivität eines Feststoffes beschreibt dessen Bereitschaft, unter definierten Bedingungen mit anderen Stoffen schnell oder langsam zu reagieren. Sie zählt zu den reaktionskinetischen Größen und wird durch folgende Parameter bestimmt:

- Inkohlungsgrad des Feststoffes
- Porenstruktur des Feststoffes
- chemische Struktur des Feststoffes
- Temperungsbedingungen für die Koksbildung

Der Inkohlungsgrad kennzeichnet den Humifikations- bzw. Petrefikationszustand eines fossilen Brennstoffes während dessen Genesis vom pflanzlichen zum grafitischen Material. Folglich weisen Torf und Braunkohle niedrige Inkohlungsgrade auf, Steinkohle und Anthrazit hingegen hohe [3/2]. Feststoffvergleichende Vergasungsuntersuchungen deuten auf eine sinkende Feststoffreaktivität bei steigendem Inkohlungsgrad hin [2/9, 11, 15, 32, 40, 49, 52].

Nach rein strömungstechnischen Überlegungen würde die Porenstruktur als physikalische Feststoffgröße wohl eher dem zweiten Parameterkomplex zuzuordnen sein. Untersuchungen zeigen, dass die Abbaureaktionen vorzugsweise an der Oberfläche von Makroporen stattfinden [2/58]. Da in diesem Zusammenhang auf die hier gegenüber Mikroporen in höherer Konzentration vorliegenden aktiven Zentren verwiesen wird, erscheint eine Zuordnung der Porenstruktur zu den reaktivitätsbeeinflussenden Parametern als gerechtfertigt. Insgesamt geben Untersuchungsergebnisse zum Vergasungseinfluss von Porenstrukturmerkmalen, wie *Porengröße* und *Porengrößenverteilung* [2/11, 25, 32], auf die Reaktionskinetik kein einheitliches Bild ab. So konnte beispielsweise bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob die Vergasungsgeschwindigkeit proportional mit der Partikeloberfläche steigt [2/58].

Die Parameterbezeichnung chemische Struktur steht, wenn auch nicht ausschließlich so doch vorrangig, als Synonym für die stoffliche Zusammensetzung. Neben C-, O- und H-Gehalt interessieren hierbei *anorganische* und *mineralische Bestandteile* des Feststoffes. Insbesondere Verbindungen der Phosphorsäure und diverser Alkalimetalle sowie Zink- und Eisenverbindungen wirken katalytisch beschleunigend auf den Vergasungsprozess [2/4, 12, 16, 21, 23, 26, 35, 27, 30, 32, 40, 56]. Auch eine Imprägnierung des Ausgangsfeststoffes mit solchen Verbindungen und anschließender thermischer Behandlung führt zu einer katalysierenden Pyrolyse, chemische Aktivierung genannt. In diesem Zusammenhang untersuchte z.B. SUZUKI [2/23] die Wirkung des kontinuierlichen Ascheentzuges auf die Reaktivität Fe-beladener und demineralisierter Kokse.

Weitaus häufiger als die chemische Aktivierung wird die physikalische Aktivierung von Feststoffen durchgeführt [2/20]. Im Verlauf dieses Aktivierungsprozesses verkocht der Ausgangsfeststoff unter definierten Temperungsbedingungen. Ihr Einfluss auf die Reaktivität des zu bildenden Kokses ist komplexer Natur, bedingt durch das Zusammenwirken unterschiedlicher Faktoren, wie *Gehalt an flüchtigen Bestandteilen* im Feststoff, vorliegende *Gasatmosphäre* [2/22, 35, 42], *Aufheizrate* [2/8, 26, 34], *Endtemperatur* und deren *Haltezeit* [2/7, 13, 34, 42, 43, 54]. In diesem Zusammenhang muss außerdem noch zwischen einer *in situ* und *ex situ* Vergasung unterschieden werden [2/36]. Erstere ist gekennzeichnet durch einen ununterbrochenen Vergasungsprozess vom Ausgangsfeststoff zum Synthesegas, letztere durch eine zeitliche sowie örtliche Trennung von Pyrolyse und Restkoksvergasung.

Der zweite Parameterkomplex beeinflusst jene Geschwindigkeit, mit der Feststoffe durch Reaktion mit einem gasförmigen Medium zu Synthesegas umgesetzt werden – die sog. Vergasungsgeschwindigkeit. Neben der zuvor betrachteten Feststoffreaktivität wirken auf die Vergasungsgeschwindigkeit weitere Parameter:

- Vergasungsmittel
- Druck
- Vergasungstemperatur
- Partikelgröße
- Raumgeschwindigkeit
- Katalysator

Alle ausgewerteten Literaturquellen [2/1-59] beschränken sich bei der Wahl des Vergasungsmittels entweder auf *Wasserdampf*, *Kohlendioxid*, *Sauerstoff* oder deren *Gemische*. Untersuchungen, die einen Vergleich der sich einstellenden Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Vergasungsmittel zum Ziel hatten, ergaben überwiegend höhere Feststoffumsatzraten mit Wasserdampf gegenüber Kohlendioxid. Dieser Unterschied fällt jedoch, abhängig vom verwendeten Feststoff, mehr oder minder ausgeprägt aus [2/1-3, 13, 16, 19, 21, 24, 38, 41, 44, 47]. Für Torfkoks liegen beispielsweise annähernd gleiche Werte vor [2/21]. Von den gleichen Autoren wird auch eine reaktionshemmende Wirkung durch die im Vergasungsmittelstrom mitgeführten *Eduktgase* H<sub>2</sub>, CO beschrieben.

Der Parameter Druck umfasst sowohl den *Partialdruck* des Vergasungsmittels als auch den *Gesamtdruck* des Systems. Während eine Steigerung des Vergasungsmittelpartialdruckes bei atmosphärischem Gesamtdruck generell zur Erhöhung der Umsatzrate führt, bewirken Gesamtdruckerhöhungen Effekte unterschiedlicher Art: negativ im Sinne niedrigerer Vergasungsgeschwindigkeiten [2/4, 21], positiv im Sinne höherer Vergasungsgeschwindigkeiten [2/11, 13, 17, 58] und geschwindigkeitsneutral [2/1, 24]. Treten positive Effekte auf, dann vorrangig im unteren Überdruckbereich ( $\leq 5$  bar). Eine weitere Druckerhöhung ( $\leq 30$  bar) führt dann kaum noch zu signifikanten Geschwindigkeitssteigerungen [2/58].

Der überwiegende Teil der gesichteten Veröffentlichungen berichtet von Vergasungsuntersuchungen bei Temperaturen zwischen 700°C und 1100°C. Einige gingen weit darüber hinaus ( $\leq 1800^\circ\text{C}$ ) [2/8, 10, 36, 40, 43, 53]. All jene Autoren, die Feststoffvergasung bei verschiedenen Temperaturen untersuchten, stimmen darin überein, dass schon geringe Temperaturerhöhungen eine merkliche Steigerung der Umsatzraten bedingen. Dieses Verhalten kommt auch durch Aktivierungsenergiewerte größer 100 kJ/mol zum Ausdruck.

Reaktionskinetische Vergasungsuntersuchungen werden unter Bedingungen betrieben, die diffusive Restriktionen im und am Partikel möglichst ausschließen. Entsprechend kommt der Partikelgröße (Körnung) des zu vergasenden Feststoffes eine entscheidende Bedeutung zu. Die Partikelgröße, bei der diffusive Restriktionen vernachlässigt werden können, variiert zuweilen von Feststoff zu Feststoff erheblich [2/58]. Manche Feststoffe zeigen allerdings über einen relativ weiten Partikelgrößenbereich ein nahezu gleichbleibendes Ent- und Vergasungsverhalten [2/2].

Die Raumgeschwindigkeit (= Vergasungsmittelvolumenstrom / Reaktionsraum) gibt Aufschluss über die Verweilzeit des Vergasungsmittels in der Wirbelschicht (WSR) bzw. Feststoffschüttung (FBR). Obwohl sicherlich nicht unbedeutend, waren in der zur Verfügung stehenden Literatur keine gesonderte Untersuchungen zum Einfluss dieses Parameters auf die Reaktionsgeschwindigkeit enthalten.

Die Wirkung eines Parameters auf den Vergasungsprozess von Feststoffen und deren Kokse wird anhand reaktionskinetischer Kennzahlen eingeschätzt. Als gebräuchliche Kennzahlen gelten die temperaturbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  sowie die für einen definierten Temperaturbereich geltende Aktivierungsenergie  $E_A$ . Beide sind feststoffspezifisch und stets im Zusammenhang mit den zu deren Ermittlung herrschenden Prozessbedingungen zu betrachten.

Tabelle 2-1 bringt eine Zusammenstellung des Untersuchungsgegenstandes und der Ergebnisse der in diesem Kapitel zitierten Literatur. Neben den reaktionskinetischen Kennzahlen  $k$  und  $E_A$  enthält sie Angaben zur Apparatur bzw. Messmethode, zu wichtigen Versuchsparametern sowie zum untersuchten Feststoff. Gleichgeartete Übersichten für den Zeitraum von 1948 bis 1985 sind bei GEYER [2/47] und LAUDRENDEAU [2/59] zu finden.

---

\* Hinweise zur Tabelle 2-1:

- Abkürzungen der Feststoffe in Spalte 5: Bk – Braunkohle, Sk – Steinkohle, Ant – Anthrazit, Bkk – Braunkohlenkoks, Skk - Steinkohlenkoks
- Erläuterung zur Kennzeichnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in Spalte 7: s. Kap. 3.1.3
- Erläuterung zur Kennzeichnung der Reaktionen in Spalte 8: s. Tabelle 3-1

**Tabelle 2-1:** Reaktionskinetische Untersuchungen zur Feststoffvergasung \*

1 Autor	2 Methode	3 Temp. [°C] (Druck [bar])	4 Vergasungs- mittel	5 Feststoff	6 E <sub>A</sub> [kJ/mol]	7 geschwindigk.- bestim. Schritt	8 Bemerkungen
Kajitani u.a. 2002 [2/1]	FRR; TGA	1100 – 1500 (2 – 20)	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> ; O <sub>2</sub>	austral. Skk / chines. Skk	163-283; 214; 130 / 261; –; –	I; I; II-I / I; –; –	–
Hanson u.a. 2002 [2/2]	WSR	900 (1)	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> ; Luft	2 Sk (Skk)	–	Einfluss der Partikelgröße auf Pyrolyse u. Vergasung sowie Restkoksbildung u. -reaktivität	
Marquez u.a. 2002 [2/3]	TGA	725 – 800 (1)	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Grapefruit- schalenkoks	200 – 250 130 – 170	I	–
Lemaignen u.a. 2002 [2/4]	DNM; IR-Spekttr.	1000 (1; 10)	CO <sub>2</sub>	2 Sk	Einfluss anorganischer Stoffe u. Mineralien auf Verg.-reaktivität bei versch. Drücken; Zusammen- hang zw. Verg.-verhalten u. FT-IR-Spektren		
Pinto u.a. 2002 [2/5]	WSR (Ø <sub>1</sub> = 70 mm)	730 – 900 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Pinienholz PE-Abfall	–	Einfluss von Temp., PE-Anteil u. H <sub>2</sub> O/PE-Abfall auf Abbrand	
Kim u.a. 2001 [2/6]	Zirkul. WSR (Ø <sub>1</sub> = 100 mm)	750 – 850 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + O <sub>2</sub>	Kohle	–	Einfluss von Temp., H <sub>2</sub> O/Kohle, H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> / O <sub>2</sub> u. FS-strom auf Ab- brand u. Gaszusammensetzung	
Zolin u.a. 2001 [2/7]	TGA; FBR	850 – 1150 (1)	5 mol% O <sub>2</sub>	Skk	130 (T <sub>p</sub> > T <sub>G</sub> ) 96 (T <sub>p</sub> ≈ T <sub>G</sub> )-TGA 83 (T <sub>p</sub> ≈ T <sub>G</sub> )-FBR	II (+ III) (T <sub>p</sub> - Pyrolysetemp. T <sub>G</sub> - Verg.-temp.)	Einfluss der FS- Temperatur auf E <sub>A</sub> -Werte
Luo u.a. 2001 [2/8]	WSR (Ø <sub>1</sub> = 35 mm)	1000 – 1600 (1)	CO <sub>2</sub>	Koks	Einfluss der Aufheizgeschw. auf die Reaktivität; 2-Phasen-Modell: Berechnung der Grenzfilm- Blasen-Emulsions-Stofftransportwiderstände		
Björkman u.a. 2000 [2/9]	TGA; FRR	≈ 1000 (1)	6 Vol% O <sub>2</sub> 12 Vol% O <sub>2</sub>	10 versch. Sk	Kohlecharakterisierung durch versch. Methoden; Einfluss von Heizrate u. Oxidation		

1	2	3	4	5	6	7	8
Gui su Li u.a. 2000 [2/10]	FRR	800 – 1700 (1)	CO <sub>2</sub>	versch. Skk	212	Modell zur Extrapolation von experimentell ermittelten Daten hin zu höheren Temperaturen	
Liu u.a. 2000 [2/11]	FRR; TGA	850 – 950 (1,6 – 15)	CO <sub>2</sub>	6 versch. Skk	–	Zusammenhang zw. Ausgangsparameter – BET-A <sub>0</sub> u. der sich ausbildenden Porenstruktur	
Molina u.a. 1999 [2/12]	TGA	800 (1)	CO <sub>2</sub>	Bkk		Zusammenhang zw. Reaktivität u. starker Chemisorption für demineralisierten, unbehandelten und mit K- bzw. Fe-geimpftem Feststoff	
Messenböck u.a. 1999 [2/13]	DNM; TGA	1000 (0 – 60 sec) (1 – 30)	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	brit. Kohle	–	Einfluss des CO <sub>2</sub> - und H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> -Druckes sowie der Haltezeit auf die Koksvergasungsreaktivität	
Megaritis u.a. 1999 [2/14]	DNM; WSR; FBR	1000 (60 sec) (1 – 30)	CO <sub>2</sub>	brit. Kohle	–	Einfluss der Koksauflösung auf die CO <sub>2</sub> -Umsatzrate	
Zevenhoven u.a. 1998 [2/15]	FBR	750 – 950 (1)	NO NO + CO	Kokse von Sk, Torf, Holz (11 versch. FS)	28 – 131 29 – 95	I (+ II bei 950°C)	katalyt. Effekte von Mineralien auf NO-Redukt.
Ye u.a. 1997 [2/16]	Ein-Partikel-Reaktor	714 – 892 (1)	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	austral. Kohle (hoch reaktiv)	91 131	Einfluss FS-eigener anorganischer Stoffe auf die Reaktivität	
Lim u.a. 1997 [2/17]	DNM; FBR; TGA	850 – 1000 (1 – 30)	CO <sub>2</sub>	brit. Kohle	–	Einfluss des Druckes auf Pyrolyse und Vergasung	
Kim u.a. 1997 [2/18]	ZWSR (Ø <sub>i</sub> = 300 mm)	780 – 900 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	austral. Kohle	167	I	k <sub>780°C</sub> =3,9·10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> k <sub>900°C</sub> =3,7·10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>
Liliendahl u.a. 1996 [2/19]	TGA	750 – 850 (1)	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	griech. Bkk	155 121	für CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> = 2/3:	k <sub>775°C</sub> =1,7·10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> k <sub>825°C</sub> =3,5·10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>

1	2	3	4	5	6	7	8
Tancredi u.a. 1996 [2/20]	TGA	750 – 850 (1)	CO <sub>2</sub>	Koks vom Eukalyptusholz	230 – 261	I	–
Moilanen u.a. 1996 [2/21]	WSR; TGA	750 – 960 (< 1,5)	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> (+ CO + H <sub>2</sub> )	Torfkoks	Einfluss von Druck, Mineraliengehalt und CO, H <sub>2</sub> im Eduktgas auf die Vergasungsgeschwindigkeit		
Álvarez u.a. 1994 [2/22]	TGA	470 – 600 (1)	Luft	3 span. Kohlen (voroxidiert)	105 – 130	Einfluss der Kohlenvoroxidierung auf die Reaktivität	
Suzuki u.a. 1994 [2/23]	TGA	600 – 800 (1)	H <sub>2</sub>	Birkenholzkoks	Wirkung einer Ascheentfernung auf die Reaktivität von Fe-beladener und demineralisierter Koke		
Roberts u.a. 2000 [2/24]	TGA	400; 850; 900 (5 – 30)	O <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> ; CO <sub>2</sub>	3 Skk	–	I	Druckeinfluss auf Reaktivität
Sjöström u.a. 1999 [2/25]	WSR (Ø <sub>1</sub> = 144 mm)	700 – 900 (4)	O <sub>2</sub>	brit. Kohle, poln. Sk, Birke	–	Kombi-Vergasung: Einfluss auf Koksreaktivität und Teerbildung bei erhöhtem Druck	
Samaras u.a. 1996 [2/26]	TGA	700 – 900 (1)	CO <sub>2</sub>	griech. Bk	–	Einfluss von Mineralisierung und Aufheizgeschwindigkeit auf die Reaktivität	
Li u.a. 1995 [2/27]	FBR	850 – 960 (2)	CO <sub>2</sub>	Gaskohlenkoks	122	katalyt. Vergas. (mit K u. Na) $k_{850^{\circ}\text{C}}=8,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $k_{900^{\circ}\text{C}}=1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $k_{960^{\circ}\text{C}}=1,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	
Bews u.a. 2001 [2/28]	WSR (Ø <sub>1</sub> = 150 mm)	700 – 900 (1)	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	unporöser Graphit	179	I + II	RO 0,5 für R3

1	2	3	4	5	6	7	8
Stanmore u.a. 1998 [2/29]	Flugstaub- reaktor	1430	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + N <sub>2</sub>	Kohle	-	II	RO 0,5
Kodama u.a. 2001 [2/30]	WSR (Labor)	800 – 950 (1)	CO <sub>2</sub>	austral. Sk	212 – 276	$k_{800^{\circ}\text{C}}=6,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $k_{850^{\circ}\text{C}}=2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $k_{900^{\circ}\text{C}}=6,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $k_{950^{\circ}\text{C}}=1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	katalyt. Vergas. (mit In, Zn, Fe) RO 1
Fu u.a. 2001 [2/31]	TGA	830 – 1130 (1)	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Koks	245	-	RO 0,85 für R5
Ochoa u.a. 2001 [2/32]	TGA	900 – 1160 (1)	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	2 argent. Skk	T > 1060°C: I T < 1060°C: II	Einfluss von Porosität, C-Gehalt, Kristallinität, inhärent. Mineralien auf die Reaktivität; RO 0,6	
Hsu u.a. 2000 [2/33]	TGA	900 (1)	CO <sub>2</sub>	austral. Sk	-	-	katalyt. Vergas. (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , K, Zn <sub>n</sub> )
Jaber u.a. 1999 [2/34]	TGA	800 – 1000 (1)	CO <sub>2</sub>	2 jordan. Ölschieferkokse	150 – 205	Einfluss von Endtemp., Partikel- größe u. Aufheizgeschw. auf die Reaktivität; RO 1	
Cho u.a. 1995 [2/35]	analyt. Bestimm. von S, Karboxyl- u. Säuregruppen	-	-	3 Kohlen	-	Veränderung der Kohlenstruktur u. -zusammensetzung durch Vor- oxidation und Kalziumimpfung	
Peng u.a. 1994 [2/36]	TGA	1000 – 1400 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	2 Sk, Bk	in situ: 56 – 85 ex situ: 63 – 99	Vergleich der in situ Vergasung mit der ex situ Vergasung	
Dong u.a. 1997 [2/37]	TGA	750 – 950 (30)	H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Pappelholz	143	-	RO 1
Furimsky 1998 [2/38]	FBR WSR FRR	830 – 930 805 – 1020 > 1500	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + Luft H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + O <sub>2</sub>	2 Ölsandkokse	-	Vergleich der drei Verfahren bez. Umsatzgeschw. u. Nutzgasausbeute	

1	2	3	4	5	6	7	8
Morf u.a. 2002 [2/39]	FBR	500 – 1000 (1)	(Pyrolyse)	Fichte, Tanne	–		Mechanismus u. Kinetik der homogenen sekundären Teerreakt.
Ren u.a. 2000 [2/40]	TGA	900 – 1250 (1)	CO <sub>2</sub>	9 Kohlearten: Bk, Sk, Ant	160 – 260 (65 – 185)	–	katalyt. Vergas. (mit K u. Na)
Roberts u.a. 2000 [2/41]	TGA (< 30 bar) FBR (1 bar)	400 – 500 880 – 940 840 – 900	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	2 Kokse	135 – 153 210 – 250 210 – 250	I I I	Druckeinfluss auf Reaktivität RO 0,5 – 0,8
Bar-Ziv u.a. 2000 [2/42]	Raman Spektrometer; TGA	500; 900 (1)	Luft; CO <sub>2</sub>	Petroleumkohle südafrik. Kohle	–		Einfluss der FS-Temperatur auf die FS-Reaktivität
Salatino u.a. 1999 [2/43]	TGA	900 – 1200 (1)	CO <sub>2</sub>	Skk	222		Einfluss der Thermodeaktivierung auf die FS-Reaktivität
Wiebe, C.D. 1995 [2/44]	FBR (1 bar)	450 – 700 550 – 850	0,2 O <sub>2</sub> + 0,8 N <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Bk Altreifen	220; 209; 185 225; 198; 240	I	–
Thießen, N. 1995 [2/45]	FBR – Jülich Verfahren (1 bar)	750 – 910 740 – 810	Luft Luft + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Bk	E <sub>A</sub> -Werte für Reaktionsraten des Umsatzes von C, der chem. gebundenen sowie thermischen Energie		
Heschel u.a. 1987 [2/46]	WSR (1 bar)	700 – 800 850 – 950	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	BMT- Koks BHT- Koks	134 234 – 265	T > 750°C: I+II I	–
Geyer, J. 1985 [2/47]	Differentialkreislaufreaktor; TGA	700 – 1000 (1)	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> ; CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Bk Gelbe Kohle Xylit	170; –; – 182; 213; * 225; 195; *	I-II-Grenztemp. 900°C; 850°C 885°C; 850°C	* entspricht den E <sub>A</sub> -Werten der Einfachvergas.
Ahlers, M. 1983 [2/48]	Labor-Drehrohrreaktor	750 – 1000 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + N <sub>2</sub>	rhein. Bk	145 17	- für heterogene WG-Reakt. – R6 - für homogene WG-Reakt. – R7	
Jüntgen, v. Heek 1981 [2/49]	Abgasanalyse durch Massenspektrometer	450 – 1050 (40)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Bk 5 versch. Sk Ant	123 133 – 163 211 109	I + II I + II I: T < 800°C II: T > 800°C	Aufheizphase in E <sub>A</sub> -Werten berücksichtigt; RO I

1	2	3	4	5	6	7	8
Scharpff, J. 1995 [2/50]	ZWSR ( $\varnothing_i = 230$ mm)	950 – 1050 800 – 900	Luft + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Sk Rhein. Bk	245 185 – 300	–	–
Hahn, W. 1994 [2/51]	ZWSR ( $\varnothing_i = 230$ mm)	800 – 950 (1)	Luft + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	8 Biomassen, Rhein. Bk	160 – 210 207	–	–
Licharz, J.R. 1982 [2/52]	ZWSR ( $\varnothing_i = 230$ mm) (1 bar)	950 – 1050 900 – 1000 900 – 1000 900 – 1000 800 – 900 750 – 900 850 – 950	CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	Ant Magerkohle Esskohle Gasflammenkohle Trocken-Bk Holz Torf	90 115 107 203 189 169 204	–	RO 1 (Vergasung der FS- Kokse – Koksherstellung unter N <sub>2</sub> bei T > 1273 K)
Fedoseev, S. 1978 [2/53]	FBR	1400 – 1800 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Holzkohle	66	II (+ III)	–
Althapp u.a. 1987 [2/54]	FBR (1 bar)	900 – 1100 850 – 1000	CO <sub>2</sub>	Skk BHT-Koks	309 261	I	RO 1 für R5
Farhat, H. 1983 [2/55]	ZWSR ( $\varnothing_i = 75$ mm)	800 (1,5 – 2,5)	Luft	hess. Bk	–	Druckeinfluss auf Gaszusammen- setzung (Gasanalytik)	
Zhang, D.K. 2000 [2/56]	TGA	750 – 950 (1)	CO <sub>2</sub>	südaustral. Kohle	–	–	katalyt. Vergas. (mit Na u. Ca)
Ross, u.a. 2001 [2/57]	WSR ( $\varnothing_i = 100$ mm)	750, 850, 950 (1)	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> +N <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O+Luft+C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Bkk	–	Untersuchung des Flüchtigenum- satzes im Zusammenspiel mit der Koksvergasung	
van Swaaij	TGA	800 – 1000 (1)	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> ; CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Holzkohle	217	I	RO 0,7 für die WG-Reaktionen

## **2.2 Die Gaspotentiometrie als Analysenmethode zur Untersuchung der Verbrennung von gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen**

Die Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden wurde Anfang der 60er Jahre von MÖBIUS und Mitarbeitern entwickelt [2/60, 61]. Zunächst stand deren analytische Anwendung zur Sauerstoffmessung in Abgasen ( $\lambda$ -Sonde, Rauchgassonde) sowie in metallischen (Stahlsonden) und in keramischen Schmelzen im Vordergrund [2/62, 63].

Dann begannen RAU und SCHWARTZ Mitte der 70er Jahre, die Gaspotentiometrie für Untersuchungen zum Verbrennungsverlauf von Gas- und Ölflammen einzusetzen [2/64, 65]. Ihr Vorhaben beruhte auf der Überlegung, dass Sauerstoff eine der Hauptkomponenten im Verbrennungsprozess darstellt und folglich eine direkte Messung entsprechender Sauerstoffpartialdrücke (Fugazitäten) im Reaktionsraum Rückschlüsse zum Reaktionsgeschehen erlauben sollte. Die hieraus entwickelte Methode der gaspotentiometrischen Flammenanalyse gestattet es, Verbrennungsvorgänge anhand diverser Parameter, wie Kontur, Ausbrand, Mischungs- und Ungemischtheitsgrad, zu beschreiben [1/22]. Ferner können über die zeitlichen Schwankungen des Signalverlaufs die Turbulenzstruktur der Flamme analysiert und Reaktionsintensitäten im Flammenkörper bestimmt werden [2/66]. Der an Gas- und Ölflammen erzielte Eignungsnachweis von Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden zur Analyse des Verbrennungsprozesses veranlasste die Forschungsgruppe um RAU, ihre Aktivitäten auf die Feststoffverbrennung auszudehnen [1/23; 2/67]. Das führte Ende der 80er Jahre zur Entwicklung der gaspotentiometrischen Abbrandanalyse, mit deren Hilfe Feststoffe durch reaktionskinetische Parameter charakterisiert werden [2/68].

Untersuchungen mit gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffen erfolgten unter Anwendung eigens entwickelter, dem jeweiligen Messziel und der Feuerungstechnik angepasster Sondenkonstruktionen [2/69]. Dies ermöglichte es, Erfahrungen mit der gaspotentiometrischen Messmethode an unterschiedlichen Anlagen (von Reaktoren im Labormaßstab bis hin zu technischen Kohlenstaubfeuerungsanlagen) und Brennstoffen (Gase, Öle, Kohlen, Kokse, Biomassen, Klärschlämme, Kunststoffe, Tiermehl, etc.) zu sammeln.

Vier Jahrzehnte nach ihrer Einführung ist die Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden heute eine etablierte Messmethode, die im Bereich der analytischen Sauerstoffmessung in Abgasen zum technischen Standard gehört.

Im Rahmen der analytischen Anwendung von GSFS wurden seit jeher auch reduzierende Atmosphären vermessen, und das obwohl diese Art Atmosphären keinen freien molekularen Sauerstoff enthalten. Trotzdem weisen die von ihnen generierten Signale einen, wenn

auch extrem niedrigen Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2} \approx 10^{-20}$  atm) aus, der, sofern praktisch überhaupt als Absolutgehalt der Atmosphäre an Sauerstoff erzielbar, klassisch analytisch nicht mehr zu quantifizieren wäre. Nach MÖBIUS resultieren diese Partialdrücke aus chemischen Gleichgewichten [2/60, 70, 71]. Er setzt den Sauerstoffpartialdruck direkt in Beziehung zum Dissoziationsdruck zwischen den komplementären Gaskomponenten und ist damit in der Lage, deren Redoxverhältnis in der Atmosphäre zu bestimmen.

### **2.3 Schlussfolgerungen**

Im letzten halben Jahrhundert sind intensive Anstrengungen unternommen worden, um den Einfluss von Prozess- und Feststoffparametern auf die Vergasungskinetik vorhersagen zu können. Diese Forschung brachte neben umfangreichen experimentellen Datensätzen auch zahlreiche theoretische Modelle hervor.

Während der Abbrandverlauf der Feststoffe prinzipiell beschrieben werden kann (s. Kap. 3.1), muss das Erscheinungsbild der Makrokinetik zum Teil noch als diffus bezeichnet werden. Sehr viele Prozess- und Feststoffparameter nehmen in unterschiedlich komplexer und in mancher Hinsicht noch unklarer Weise Einfluss auf den Vergasungsprozess und dessen Geschwindigkeit. Die daraus resultierende Unsicherheit spiegelt sich in widersprechenden bzw. in weiten Schwankungen von Messwerten wider. So sind in der Literatur zum Beispiel für die Reaktionsordnung, die ein grundlegendes Kriterium für die Aufstellung des Zeitgesetzes darstellt (s. Kap. 3.1.3), Werte zwischen 0 und 1 zu finden.

Die insgesamt nicht zufriedenstellende Situation liegt wesentlich in den benutzten Versuchsapparaturen und -methoden begründet. Die Übertragbarkeit der im Labormaßstab meist nur qualitativ gewonnenen Aussagen zum Vergasungsprozess auf technische Vergasungsanlagen ist in der Regel nicht möglich. Auch Untersuchungen in WSR oder FBR können im Zusammenspiel mit herkömmlichen Untersuchungsmethoden ebenfalls nur bedingt verwertbare Informationen liefern, da letztere nicht in der Lage sind, den Vergasungsvorgang direkt (in situ) zu verfolgen.

Die Schwierigkeit, reaktionskinetische Parameter der Feststoffvergasung zu bestimmen, ist offensichtlich. Der Komplexität dieses Prozesses wird mit klassischen Untersuchungsmethoden nur ungenügend Rechnung getragen. Die Beobachtung des Vergasungsablaufes mit einer in situ Messmethode wäre hier zweifelsohne ein bemerkenswerter Fortschritt. Daraus resultiert der Ansatz, die Eignung von gaspotentiometrischen Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden zur Untersuchung von Vergasungsprozessen zu prüfen, da sie sich bereits bei der Analyse von Verbrennungsvorgängen mit Gas, Öl und Feststoffen bewährt haben.

### **3 GRUNDLAGEN ZUR UNTERSUCHUNG DES VERGASUNGS- VERHALTENS VON FESTSTOFFEN IN DER WIRBELSCHICHT**

Die Feststoffvergasung ist ein Forschungsgebiet der Kohlenwissenschaft, die sich nach VAN HEEK [3/1] als eine angewandte Disziplin mit der Genese, Charakterisierung, Umwandlung und Nutzung von Kohlen und anderen ihnen verwandter Feststoffe beschäftigt. Sie bedient sich dabei der Grundlagen aus den Natur- und Ingenieurwissenschaften. Ein Grundverständnis anderer Fachgebiete gilt deshalb für die Untersuchung der Feststoffvergasung als unumgänglich.

Den Stand des Wissens zu verschiedenen Aspekten der Kohlenwissenschaft beschreibt VAN HEEK in seinem Artikel zur „Entwicklung der Kohlenwissenschaft im 20. Jahrhundert“ [3/1]. Eine umfassende Behandlung von Genese und Charakterisierung der Kohle erfolgt in dem Lehrbuch von DIERICHS/LUDWIG [3/2]. Neben den charakteristischen Eigenschaften stellen ZELKOWSKI [3/3], SMOOT [3/4] und SPLIETHOFF [3/5] auch das Verbrennungsverhalten fossiler Brennstoffe und die dafür notwendigen technischen Anlagen vor. Umfangreiche Literaturübersichten zur Kohleverbrennung liefern GÜNTHER [3/6] und VAN KREVELEN [3/7], die sich ausführlich mit den Grundlagen zum Verbrennungsprozess auseinandergesetzt haben. BORGHARDT [3/8] gibt darüber hinaus eine Zusammenfassung des Wissenstandes zum Verbrennungsverhalten von Biomassen. Die Kinetik von Abbaureaktionen wird von SPECHT [3/9] überwiegend mathematisch beschrieben. Für die Feststoffvergasung behandeln JÜNTGEN/VAN HEEK [3/10] Grundlagen und technische Anwendung. GUMZ [3/11] stellt, aufbauend auf reaktionskinetischen Überlegungen, Berechnungsverfahren für Stoffbilanzen und chemische Gleichgewichte bei Vergasungsprozessen vor.

Zur Verdeutlichung der Komplexität von Vergasungsprozessen als auch zum Verständnis der zur Feststoffvergasung durchzuführenden Untersuchungen werden in diesem Kapitel die Grundlagen relevanter Themengebiete erörtert. Sie beziehen sich auf die Feststoffvergasung, deren apparative Umsetzung sowie das Funktionsprinzip der Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde.

### 3.1 Vorbetrachtungen zur Vergasung

Bei der Vergasung von Feststoffen wird über die möglichst vollständige Umwandlung von Kohlenstoffträgern mit Vergasungsmitteln ein Produktgas hoher Qualität angestrebt. Als Qualitätsmerkmale gelten Heizwert und Reinheit des Produktgases sowie der Anteil an Synthesegas (CO, H<sub>2</sub>). Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit den chemischen Grundreaktionen, der phänomenologischen Betrachtung der Feststoffkonversion und der Reaktionskinetik des Restkoksabbrandes.

#### 3.1.1 Grundreaktionen der Feststoffvergasung

Im Unterschied zur Verbrennung mit Sauerstoffüberschuss ( $\lambda > 1$ ) sind die chemischen Vorgänge bei der Vergasung durch Sauerstoffmangel ( $\lambda < 1$ ) gekennzeichnet. Die Umsetzung des gebundenen Kohlen- und Wasserstoffes zu den Hauptgaskomponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> erfolgt über eine Vielzahl chemischer Reaktionen (Tabelle 3-1). Neben Pyrolysereaktionen des Feststoffes (R10, R11) liegen hier heterogene Reaktionen des Vergasungsmittels bzw. des Produktgases mit dem Feststoff (R2, R3, R5, R6, R8) und homogene Reaktionen der Reaktionsprodukte untereinander bzw. mit dem Vergasungsmittel in der Gasphase (R1, R4, R7, R9) vor.

Reaktionsgleichung	$\Delta H_{298}$ [kJ/mol]	$K_{p,1000^\circ\text{C}}$	Bezeichnung	
$\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-242	$2,6 \cdot 10^{14}$	Verbrennung	R1
$\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})}$	-406	$1,8 \cdot 10^{15}$	Verbrennung	R2
$\text{C}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})}$	-123	$1,7 \cdot 10^{17}$	Teilverbrennung (unvollst.)	R3
$\text{CO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})}$	-283	$6,1 \cdot 10^{13}$	Teilverbrennung	R4
$\text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{g})}$	+160	$1,6 \cdot 10^3$	Boudouard-Reaktion	R5
$\text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$	+119	$8,1 \cdot 10^2$	heterogene Wassergasreaktion	R6
$\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$	-42	$5,9 \cdot 10^{-1}$	homogene Wassergasreaktion	R7
$\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{g})}$	-87	$3,1 \cdot 10^{-3}$	hydrierende Vergasung	R8
$\text{CO}_{(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-205	$2,9 \cdot 10^{-6}$	Methanisierung	R9
$\text{CH}_x\text{O}_y(\text{s}) \rightleftharpoons (1-y)\text{C}_{(\text{s})} + y\text{CO}_{(\text{g})} + x/2\text{H}_{2(\text{g})}$			Pyrolyse	R10
$\text{CH}_x\text{O}_y(\text{s}) \rightleftharpoons (1-y-x/8)\text{C}_{(\text{s})} + y\text{CO}_{(\text{g})} + x/4\text{H}_{2(\text{g})} + x/8\text{CH}_{4(\text{g})}$			Pyrolyse	R11

**Tabelle 3-1:** Reaktionsgleichungen der Kohlevergasung [3/12]

Die Angaben in Tabelle 3-1 zeigen auch, dass die Produktgaszusammensetzung von dem Vergasungsmittel und der Prozessführung abhängt. So dominiert H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> bei der Erzeugung von Wassergas (R6) während bei CO<sub>2</sub> als Vergasungsmittel die Bildung von CO

(R5) im Vordergrund steht. Für die Durchführung dieser beiden Reaktionen muss auf Grund ihres endothermen Charakters Energie zugeführt werden. Das geschieht entweder von außen als allotherme Vergasung oder üblicherweise durch Teilverbrennung (R3) im Reaktor selbst als autotherme Vergasung. Eine zielbewusste Verknüpfung verschiedener Vergasungsreaktionen wird auch bei der Erzeugung von Methan als Erdgasersatz genutzt: zuerst erfolgt die autotherme Umwandlung von C gemäß Reaktion R6 mit R2 oder R3 als Wärmelieferant, danach die Einstellung des notwendigen Mengenverhältnisses von CO und H<sub>2</sub> über R7 in einem weiteren Reaktor mit anschließender Synthese von Methan nach R9. Eine andere Variante beginnt mit der partiellen Feststoffumsetzung nach R8. Der Restkoks dient zur Erzeugung des notwendigen Wasserstoffes über R6 in Verbindung mit R2, wobei in einem nachgeschalteten Aggregat das überschüssige CO gemäß R7 bei gleichzeitiger H<sub>2</sub>-Bildung umgesetzt wird. Die Herstellung von Wasserstoff oder Synthesegas ist auch über die Kombination von R2, R6 und R7 möglich [3/10, 13].

### 3.1.2 Mechanismus der Feststoffkonversion\*

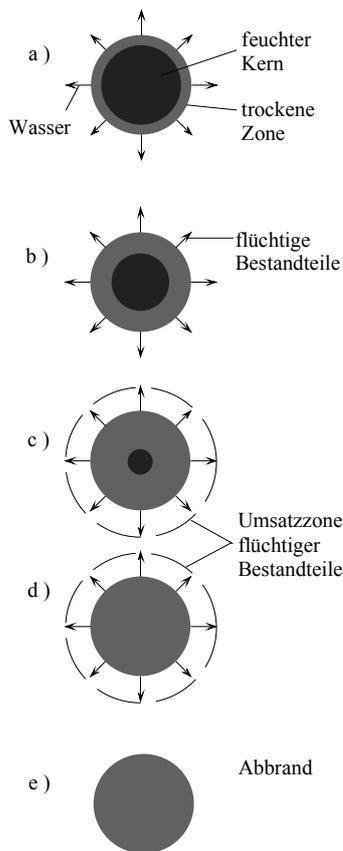
Die Konversion eines Einzelfeststoffkorns lässt sich gemäß der phänomenologischen Betrachtungsweise nach WILDEGGER/AGARWAL [3/14] in mehrere, nicht immer eindeutig voneinander zu trennende Phasen einteilen. Abb. 3-1 zeigt dieses dem Vergasungsprozess angepasste Schema. Die einzelnen Konversionsphasen werden in ihrem zeitlichen Verlauf durch Feststoffeigenschaften, wie Wassergehalt, Inkohlungsgrad, Porenstruktur, Backvermögen und Partikeldurchmesser, einerseits und durch Konversionsbedingungen, wie Temperatur-, Strömungs- und Druckverhältnisse im Vergasungsraum, andererseits geprägt.

Da sich die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zur Feststoffvergasung vorrangig auf den Restkoksabbrand beziehen, wird die nachfolgende Betrachtung des Mechanismus auf Phase (e) (Abb. 3-1) begrenzt.

Der Restkoksabbrand vollzieht sich nach Untersuchungen von ESSENHIGH [3/16] zwischen zwei Extremen, die sich maßgeblich durch den Ort der Abbaureaktion unterscheiden. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt dieser überwiegend im Porensystem des Partikels, was mit zunehmendem Abbrand eine Aufweitung der Poren und damit eine Abnahme der Partikeldichte bewirkt. Steigt die Temperatur, so kann durch

---

\* Feststoffkonversion wird hier als übergreifender Begriff für die zusammenfassende Bezeichnung von Verbrennungs- und Vergasungsvorgängen benutzt.



- **Aufheizung und Trocknung (a):**

Der Wärmetransport von der Oberfläche ins Innere des Korns hat die Erhöhung der Partikelinnentemperatur zur Folge. Die Feuchte nimmt von innen nach außen ab.

- **Entgasung (b):**

Ab ca. 550 K Partikeltemperatur setzt die Entgasung der flüchtigen Bestandteile der Kohle ein. Der Trocknungsvorgang ist noch nicht abgeschlossen.

- **Umsetzung der Entgasungsprodukte (c, d):**

Mit Beginn der homogenen Gasphasenreaktionen wird die Umsetzung der flüchtigen Bestandteile eingeleitet. Die dabei auftretende Wärmeentwicklung hat eine Beschleunigung der Trocknung und der Entgasung zur Folge. Ist der Trocknungsvorgang abgeschlossen (d), sind nur noch die Entgasung und die homogene Vergasung zu beobachten.

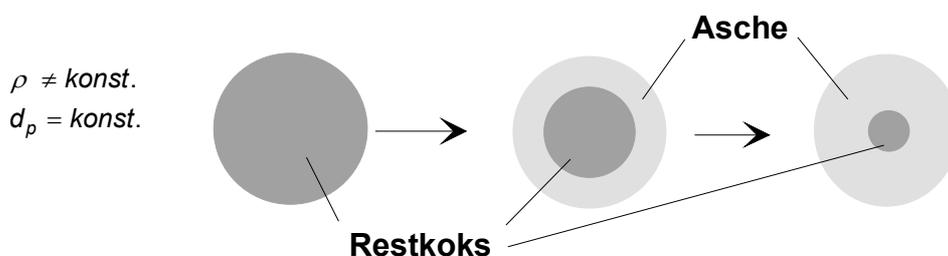
- **Restkoksabbrand (e):**

Nach Abschluss des Umsatzes der Entgasungsprodukte setzt die heterogene Gas-Feststoff-Reaktion (Abbrand) ein.

**Abb. 3-1:** Phänomenologische Unterscheidung der einzelnen Konversionsphasen nach [3/14]

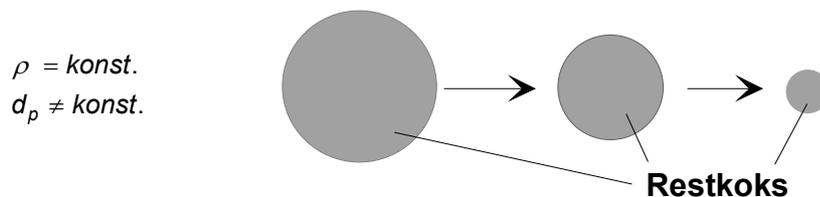
die schnellere Umsetzung des Kohlenstoffes vergleichsweise immer weniger Vergasungsmittel in das Porensystem transportiert werden [3/17]. Folglich brennt das Korn an seiner äußeren Oberfläche ab.

Aus diesen beiden Extremen lassen sich zwei Modelle ableiten. Zum einen das von ABDEL-HAFEZ [3/18] entwickelte Modell des schrumpfenden Kerns („Shrinking Core“). Es besagt, dass ein abbrennendes Kokspartikel eine festsitzende Ascheschicht ausbildet und dementsprechend einen während des gesamten Abbrandverlaufes konstanten Durchmesser aufweist (Abb. 3-2).



**Abb. 3-2:** Koksabbrandschema nach dem „Shrinking Core“ Modell [3/18]

Das andere, auf Untersuchungen von BASU/FRASER [3/19] basierende Modell des schrumpfenden Partikels („Shrinking Particle“) geht von einer mit zunehmendem Abbrandgrad konstanten scheinbaren Dichte des Korns aus. Demzufolge wird der Abbrand über die Abnahme des Partikeldurchmessers beschrieben (Abb. 3-3). Dieses Modell findet vorwiegend für Kokspartikel mit geringem Aschegehalt Anwendung.



**Abb. 3-3:** Koksabbrandschema nach dem „Shrinking Particle“ Modell [3/19]

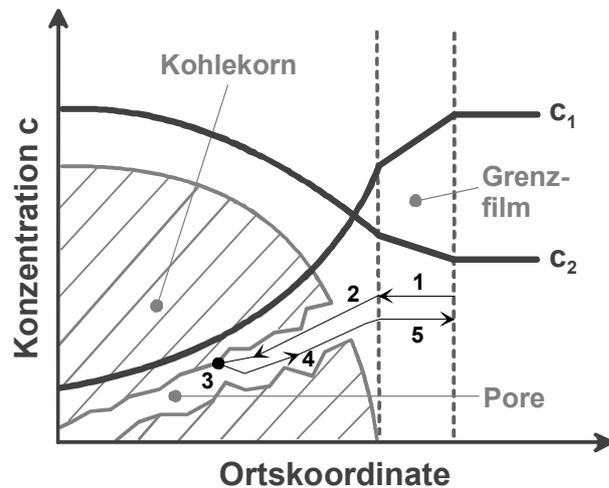
### 3.1.3 Reaktionskinetik des Restkoksabbrandes

Für die praxisbezogene Umsetzung der Feststoffvergasung spielt die Kenntnis ihrer Reaktionskinetik eine wichtige Rolle, gibt sie doch Auskunft über die Geschwindigkeit der Einstellung des chemischen Gleichgewichtszustandes, dessen Lage wiederum die thermodynamisch mögliche Umsatzhöhe begrenzt.

Verläuft der Restkoksabbrand gemäß dem oben beschriebenen „Shrinking Core“ Modell [3/3, 20, 21], dann umfasst er nach BEARNS [3/22] und ALTHAPP [3/23] folgende Teilschritte:

1. Diffusion des Vergasungsmittels durch den Grenzfilm zur äußeren Kornoberfläche
2. Diffusion zur Feststoffoberfläche durch die Poren der Ascheschicht
3. Adsorption, Oberflächenreaktion, Desorption
4. Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte durch die Poren der Ascheschicht
5. Diffusion von der äußeren Kornoberfläche durch den Grenzfilm in den Gasraum

Abb. 3-4 stellt alle Vorgänge (1. – 5.) des Restkoksabbrandes eines porösen Feststoffkorns schematisch dar. Das Zusammenspiel von Transportvorgängen und chemischer Reaktion der Reaktions- und Produktgase bestimmt somit diesen Vergasungsvorgang. Der langsamste Teilschritt ist dabei ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit und wird für die kinetische Auswertung herangezogen.



**Abb. 3-4:** Schema des Restkoksabbrandes und Konzentrationsverlauf des Vergasungsmittels  $c_1$  sowie des Produktgases  $c_2$  [3/23]

Für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{eff}$  gilt der Produktansatz

$$r_{eff} = k(T)_{eff} \cdot c^n \quad \text{Gl. 3.1}$$

Der Index  $eff$  bezieht sich auf den heterogenen Charakter der Reaktion. Konzentration  $c$  und Reaktionsordnung  $n$  stellen Eigenschaften des Gesamtsystems dar, so dass nur die temperaturabhängige effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{eff}$  Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit des Feststoffkorns repräsentiert. Sie

setzt sich aus dem eigentlichen Reaktionsanteil und einem Stofftransportanteil zusammen

$$1/k_{eff} = 1/k_{chem} + 1/\beta \quad \text{Gl. 3.2}$$

Hierin ist  $k_{chem}$  die chemische Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion und  $\beta$  der Stoffübergangskoeffizient. Letzterer ergibt sich aus

$$\beta = Sh \cdot D_G / d_p \quad \text{Gl. 3.3}$$

wobei  $D_G$  dem Diffusionskoeffizienten vom Vergasungsmittel in der Gasphase,  $d_p$  dem Partikeldurchmesser und  $Sh$  der Sherwoodzahl, die den Stofftransport in dem das Partikel umgebenden Grenzfilm beschreibt, entspricht [3/24].

Dem Umstand, dass bei Gas-Feststoff-Reaktionen ein Diffusionseinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nie vollständig ausgeschlossen sondern nur minimiert werden kann [3/23], ist bei der Bestimmung von  $k_{chem}$ , welche die Mehrzahl der in Kap. 2.1.1 beschriebenen Methoden zum Ziel haben, Rechnung zu tragen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{eff}$  wird durch die Arrhenius-Gleichung (Gl. 3.4) beschrieben

$$k_{eff} = k_o \cdot \exp(-E_A / RT) \quad \text{Gl. 3.4}$$

mit  $k_o$  als Frequenzfaktor und  $R$  als allgemeine Gaskonstante. Die logarithmische Darstellung von  $k_{eff}$  über der reziproken Kelvintemperatur  $1/T$  ermöglicht die Ableitung von Aktivierungsenergien  $E_A$  und damit Aussagen zum geschwindigkeitsbestimmenden

Teilschritt (Abb. 3-5). Für den Restkoksabbau zeigt das Arrhenius-Diagramm drei Bereiche unterschiedlicher Aktivierungsenergien: Im Bereich I ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ) ist die chemische Reaktion der langsamste Teilschritt und damit bestimmend für die Geschwindigkeit der Feststoffumsetzung. Die Vergasungsmittelkonzentration außer- und innerhalb des Kohlekorns bleibt annähernd konstant. Zudem entspricht der ermittelte  $E_A$ -Wert den für chemische Reaktionen üblichen Werten. So weisen  $E_A$ -Werte oberhalb  $100\text{ kJ/mol}$  in Tabelle 2-1 auf

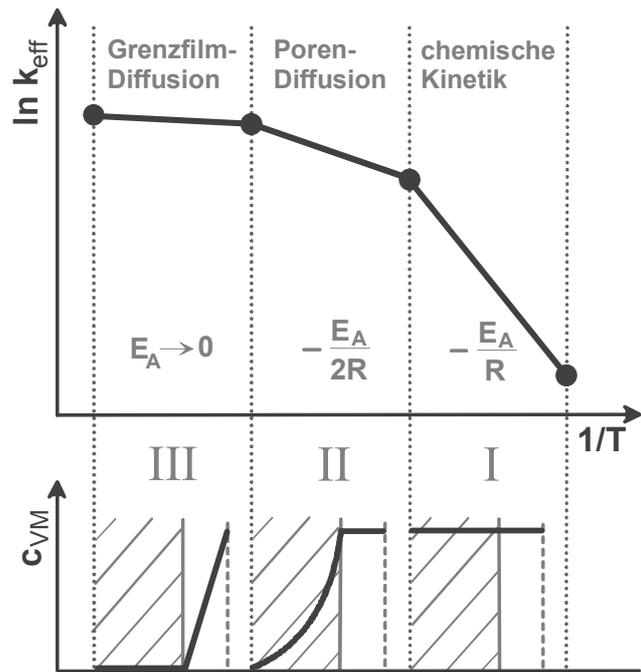


Abb. 3-5: Arrhenius-Diagramm und Konzentrationsverläufe des Vergasungsmittels außer- und innerhalb des Kohlekorns [3/23]

chemisch kontrollierte Vergasungsprozesse hin. Im Bereich II ( $1000^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$ ) herrscht Porendiffusion vor. Sie bewirkt eine Halbierung der Aktivierungsenergie. Der Bereich III ( $T > 1400^\circ\text{C}$ ) ist durch die geschwindigkeitsbestimmende Grenzfilmdiffusion charakterisiert. Hier sinkt die Vergasungsmittelkonzentration in Richtung äußerer Kornoberfläche auf einen Wert von nahezu Null ab [3/25].

Häufig ist es so, dass selbst bei einer Temperatur mehrere Mechanismen einander überlagern [3/23]. Das trifft vor allem auf die schwer zu trennenden Regime II und III zu. Sie werden in der Regel zu einem Diffusionsbereich zusammengefasst [3/15]. Analog liegt auch ein veränderter Konzentrationsverlauf des Vergasungsmittels  $c_1$  sowie des Produktgases  $c_2$  am und im Feststoffkorn (Abb. 3-4) vor.

Die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen dem Temperaturwert, bei dem ein Wechsel vom chemisch kontrollierten zum diffusiv kontrollierten Mechanismus erfolgt, und den Kohleeigenschaften ist für die Auslegung von Vergasungsreaktoren wichtig. Diese Übergangstemperatur fällt mit abnehmender Porenweite und kleiner werdendem Porendiffusionskoeffizienten sowie mit zunehmender Korngröße und chemischer Koksreaktivität [3/10, 25, 26].

## 3.2 Vergasungsreaktoren

„Die Vergasung von Kohle zur industriellen Herstellung von Gasen ist mit einem Ideenreichtum und in einer Vielfalt von Verfahren durchgeführt worden, die in der Technik ihresgleichen sucht.“ so JÜNTGEN/VAN HEEK in [3/10]. Entsprechend vielfältig ist auch die Ausführung der Vergasungsreaktoren. Im Folgenden werden die Grundtypen der Reaktoren vorgestellt, um anschließend auf die Funktionsweise des für diese Arbeit genutzten Reaktors näher einzugehen.

### 3.2.1 Grundreaktortypen der Feststoffvergasung

Die extreme Variationsbreite von Vergasungsreaktoren liegt einerseits darin begründet, dass auf Grund des vorliegenden Feststoffes und seiner Eigenschaften sowie durch die Wahl des Vergasungsmittels und des angestrebten Produktes unterschiedliche Randbedingungen für Verfahrensentwicklungen bestehen. Andererseits sind zur Realisierung von Gas-Feststoff-Reaktionen ganz allgemein verschiedene Reaktortypen entwickelt worden, die sich in der Art des Kontaktes zwischen Feststoff und Vergasungsmittel unterscheiden [3/10, 27].

Durchströmen Gase eine Feststoffschüttung, so können sich verschiedene Zustände mit sehr unterschiedlichen Lückengraden der Schüttung ausbilden, die sich in Festbett, Wirbelschicht und Flugstaubwolke unterteilen lassen (Abb. 3-6).

Im Festbett reicht die geringe Gasgeschwindigkeit nicht aus, um eine Bewegung der Teilchen in der Schüttung zu erzeugen. Eine Steigerung der Gasgeschwindigkeit bewirkt einen linear zunehmenden Druckverlust über der Festschicht, wie in Abb. 3-7 schematisch dargestellt. Wird die Anströmgeschwindigkeit weiter erhöht, dann steigt der Druckverlust zunächst überproportional an

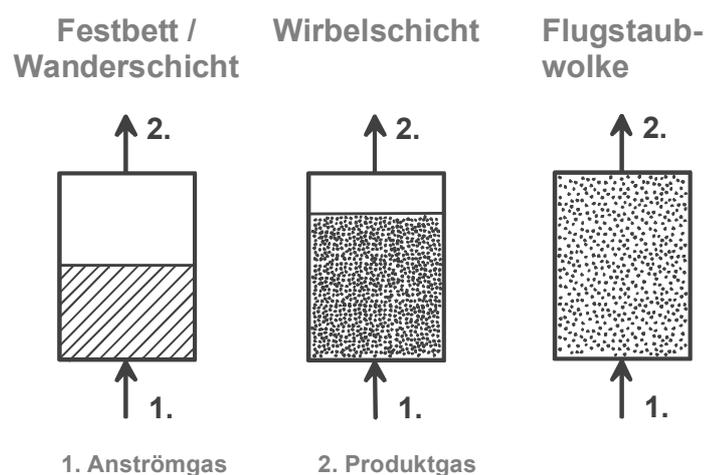
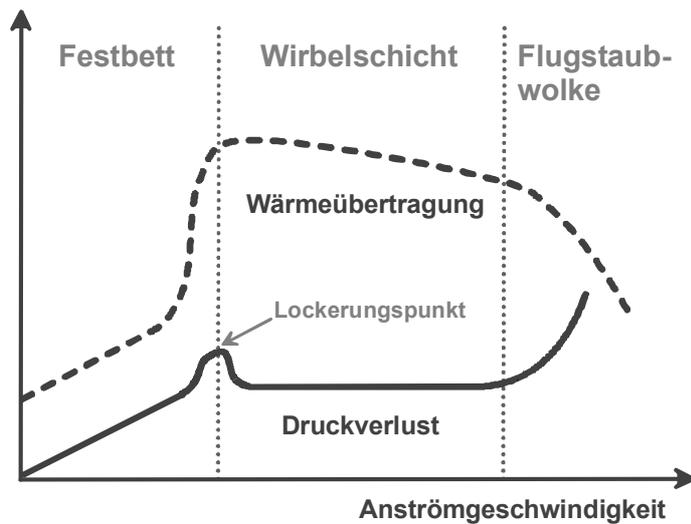


Abb. 3-6: Grundtypen des Gas-Feststoff-Kontaktes [3/10]

und durchläuft ein kleines Maximum, um anschließend über einen langen Bereich steigender Gasgeschwindigkeit hin konstant zu bleiben. Ab dem Maximum, auch Lockerungspunkt genannt, gleichen die Strömungskräfte der Differenz aus Schwerkraft und Auftrieb der Partikel, so dass die Teilchen in eine „kochende, wirbelnde“ Bewegung übergehen, ohne den Reaktor zu verlassen.



**Abb. 3-7:** Druckverlust und Wärmeübergang bei den verschiedenen Reaktortypen [3/10]

Dieser mit Wirbelschicht bezeichnete Zustand ähnelt in seinem aerodynamischen Verhalten einer Flüssigkeit. Er bleibt über einen längeren Bereich der Strömungsgeschwindigkeit erhalten, verändert sich jedoch in seinem Charakter: Mehr und größer werdende Gasblasen strömen durch die zu vergasende Schüttung. Eine gleichmäßige Auflockerung der Schüttung mit geringer Blasenbildung bezeichnet man als homogene Wirbelschicht, eine durch hohe Anströmgeschwindigkeiten bedingte Separation der Wirbelschicht in eine Blasen- und Suspensionsphase als Zweiphasen- oder auch partikuläre Wirbelschicht. Mit noch weiter steigender Gasgeschwindigkeit wird letztendlich ein Zustand erreicht, bei dem die Auftriebskräfte die Schwerkräfte übersteigen und das Gas die Feststoffe mitreißt. Sie befinden sich dann in einer hochverdünnten Phase, der sog. Flugstaubwolke [3/3, 10, 30].

Alle drei Grundtypen der Gas-Feststoff-Reaktoren werden für die Feststoffvergasung genutzt [3/3]. Die 1926 durch die LURGI AG erstmals realisierte autotherme Vergasung von Kohle in einem Festbettreaktor verwendet  $O_2$ /Luft und  $H_2O_{(g)}$  als Vergasungsmittel, das im Gegenstrom zum Feststoff von unten eingeleitet wird. Schon 1922 ließ WINKLER [3/28] die Wirbelschichtvergasung von Feststoffen ebenfalls mit  $O_2$ /Luft und  $H_2O_{(g)}$  im Gleichstromprinzip [3/29] patentieren. Die 1952 von KOPPERS und TOTZEK entwickelte Staubvergasung arbeitet auch im Gleichstrom bei Temperaturen bis zu  $1600^\circ C$  mit  $O_2$  und  $H_2O_{(g)}$  [3/30]. Wesentliche Spezifika der drei Vergasungstechnologien sind in Tabelle 3-2 aufgeführt.

Reaktortyp		Festbett	Wirbelschicht	Flugstaubwolke
Parameter				
Einsatzkohle		bis mäßig backende Kohlen		alle Kohlen
Körnung der Kohle	mm	6 ... 40	0 ... 8	< 0,1
Vergasungstemperatur	°C	700 ... 1000	800 ... 1200	1300 ... 1600
Vergasungsdruck	bar	20 ... 100	1 ... (80)	1 ... 50
Kohlenstoffumsatz	%	95 ... 99,5	55 ... 90	90 ... 99
Vergasungswirkungsgrad	%	77 ... 85	45 ... 75	70 ... 82
Therm. Wirkungsgrad	%	bis 85	bis 82	75 ... 85

**Tabelle 3-2:** Technische Daten der verschiedenen Vergasungstechnologien [3/30, 31]

### 3.2.2 Besonderheiten der Feststoffvergasung in der Wirbelschicht

Verfahrenstechnische Unterschiede zwischen den drei Vergasungstechnologien betreffen insbesondere die Strömungsmechanik. Auf deren Besonderheiten und ihren Einfluss auf Vergasungsvorgänge in der Wirbelschicht wird im Folgenden näher eingegangen.

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, geht bei erhöhter Anströmgeschwindigkeit die homogene Wirbelschicht in die partikuläre über. Hier durchströmt ein Teil des Gases das Zwischenkornvolumen (Emulsion), während das „Überschussgas“ Blasen bildet. Diese steigen, ähnlich den Gasblasen in Flüssigkeiten, in der Wirbelschicht auf. Entscheidende Kriterien für die Ausbildung der Blasenphase sind neben der bereits genannten Anströmgeschwindigkeit die Beschaffenheit des Anströmbodens (Größe und Anzahl der Bohrungen) und die Schichthöhe [3/3, 10].

Von der Zweiphasenwirbelschicht ausgehend, steht für die Konversion der Feststoffpartikel Vergasungsmittel sowohl aus der Emulsionsphase als auch aus der Blasenphase zur Verfügung. Da die Feststoffpartikel vorrangig in der Emulsionsphase schweben, kommt es dort infolge des Abbrandes zunächst zur Verarmung an Vergasungsmittel. Dieses wird anschließend aus der Blasenphase nachgeliefert. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Partikel auf Blasen treffen und sie aufbrechen. Dadurch kommt es zur Diffusion von Vergasungsmittel in die umgebende Emulsionsphase [3/32]. Beide Mechanismen veranschaulichen die Bedeutung des Stoffüberganges zwischen Blasen- und Emulsionsphase während des Vergasungsvorganges von Feststoffen in der Wirbelschicht. Folglich ist bei reaktionskinetischen Untersuchungen des Vergasungsprozesses neben den in Kap. 3.1.3 beschriebenen Stofftransportvorgängen am Feststoffkorn auch diese Art des

Stoffüberganges zu berücksichtigen. Sie kann im Fall des diffusionskontrollierten Feststoffkornabbaus durch den Koeffizienten  $\beta$  mitrepräsentiert werden.

Abb. 3-8 gibt einen Überblick über die bei der Feststoffvergasung in der Wirbelschicht ablaufenden Vorgänge und die vielfältigen Einflussfaktoren, hier vor allem den Einfluss der Strömungsverhältnisse, auf die einzelnen Phasen des Vergasungsprozesses.

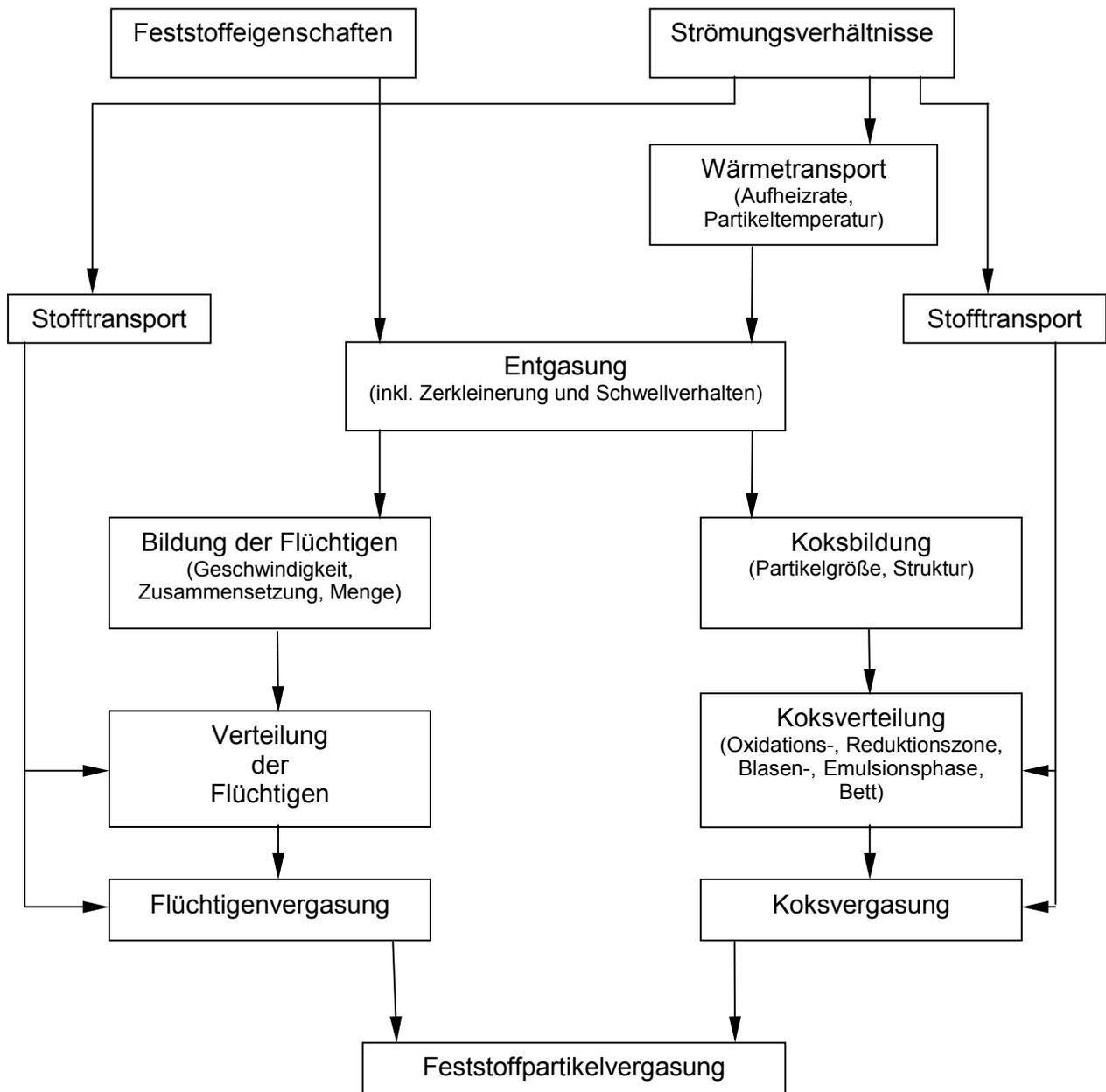


Abb. 3-8: Feststoffvergasung in der Wirbelschicht nach [3/21]

### 3.3 Gaspotentiometrische Analyse mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden

Gaspotentiometrische Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonden gehören zur großen Klasse der elektrochemischen Sensoren, deren Messprinzip der Potentiometrie zuzuordnen ist. Sie dienen zur Bestimmung von pH-Werten, Ionenkonzentrationen und Redoxpotentialen. In der Mess- und Regeltechnik werden die GSFS für Messungen im Rauchgas von Feuerungen mit Gas, Öl, Kohlenstaub, etc. in Öfen, z.B. in der Metallurgie, Chemie, Keramik-, Glas- und Baustoffindustrie, sowie in Auspuffanlagen von Kraftfahrzeugen eingesetzt [3/33]. Diese Anwendungsvielfalt ist auf umfangreiche, jahrzehntelange Forschungsarbeit zurückzuführen (s. Kap. 2.2). Im Folgenden werden die Grundlagen zum Aufbau und Wirkprinzip der GSFS im Allgemeinen und für Untersuchungen von Vergasungsvorgängen im Speziellen kurz zusammengefasst.

#### 3.3.1 Aufbau des Festelektrolyten

Voraussetzung für die Verwendung von Festelektrolyten zur Bestimmung von  $O_2$ -Konzentrationen ist eine nahezu reine Sauerstoffionenleitung. Eine derartige Ionenleitfähigkeit kann in Festkörpern nur durch Ionenwanderung über Fehlstellen (Vakanzen) erfolgen. Die Ionenleitfähigkeit wird dabei durch die Konzentration der entsprechenden Gitterstörstellen und deren Beweglichkeit bestimmt.

Nach MÖBIUS [2/60] kommt dabei der Ionenfehlordnung und ihrer Temperaturabhängigkeit eine große Bedeutung zu. Diese Fehlordnung stellt sich analog jener, die bei der Dotierung von Halbleitern entsteht, dar. Man spricht hier auch von einer keramischen Stabilisierung. So wird in ein vierwertiges Basisoxid (z.B.  $ZrO_2$ ) ein niederwertigeres Metalloxid (z.B.  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ) eingebaut, wobei sich die Kationen verschiedener Wertigkeit statistisch über die möglichen Plätze verteilen. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität kommt es in Abhängigkeit von Konzentration und Wertigkeit der Fremdkationen ( $Y^{3+}$ - bzw.  $Ca^{2+}$ -Ionen) zur Bildung von Fehlstellen im Anionengitter ( $O^{2-}$ -Teilgitter), die ebenfalls homogen über die Anionenplätze verteilt sind [3/35].

Die Fehlstellen sind zwar eine notwendige Bedingung, jedoch allein nicht ausreichend für die Ionenleitfähigkeit. Zusätzlich muss die erforderliche Beweglichkeit gewährleistet sein. Diese Beweglichkeit ist bei den Mischphasenoxiden in ihrer Gitterstruktur (Fluoritgitter) begründet. Nach MÖBIUS [2/60] bedingt die Struktur dieses Gitters bei bestimmten Verhältnissen der Radien der Kationen zu denen der Anionen rein räumlich eine bessere Beweglichkeit der größeren Anionen gegenüber den kleineren Kationen.

Im konkreten Fall von Zirkoniumoxid ( $ZrO_2$ ), welches als monoklines Mineral Baddeleyit vorkommt, findet oberhalb von  $1000^\circ C$  ein Strukturübergang in die tetragonale Modifikation und bei  $2300^\circ C$  in die kubische Fluoritstruktur statt. Die kubische Gitterstruktur kann durch Zusatz von Kalziumoxid ( $CaO$ ) und Erhitzen auf  $1600^\circ C$  in eine bei Raumtemperatur stabile neue Phase überführt werden. Bei einem  $CaO$ -Gehalt zwischen 15 und 28 mol% ist das Kalziumoxid-stabilisierte Zirkoniumoxid die einzige auftretende Phase. Das trifft auch auf das als Nernst-Masse bezeichnete Mischphasenoxid ( $85 \text{ Ma}\% ZrO_2 + 15 \text{ Ma}\% Y_2O_3$ ) zu [3/35]. Erste, schon 1937 durchgeführte Untersuchungen dieses Mischphasenoxides von BAUR und PREIS [3/36] zeigten den ionischen Charakter seiner Leitfähigkeit.

Die weitere wesentliche Voraussetzung für die Verwendung von Festelektrolyten zur Bestimmung von  $O_2$ -Konzentrationen ist deren möglichst geringe Gaslöslichkeit und Permeabilität unter Messbedingungen [2/61]. Gasdichte Keramikkörper werden durch Anwendung keramischer Verfahren und Sinterung um  $1800^\circ C$  in Platten- und Rohrform hergestellt [3/37].

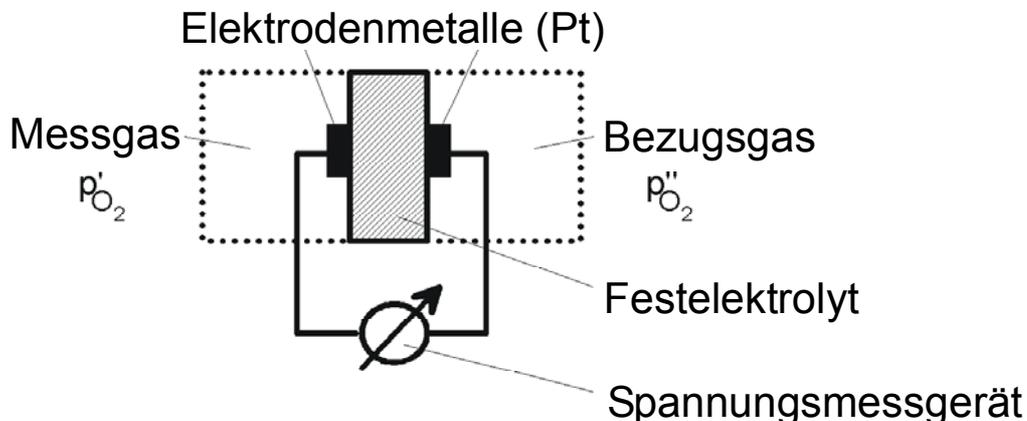
Nach Untersuchungen von MÖBIUS und Mitarbeitern [2/61; 3/33, 38] sowie der Magdeburger Forschungsgruppe um RAU [1/22, 23; 2/69; 3/39] haben sich die beschriebenen Mischphasenoxide sowie mit Einschränkungen Magnesiumoxid ( $MgO$ ) als Stabilisatoren im praktischen Einsatz gaspotentiometrischer Messzellen bewährt. Das weist darauf hin, dass bei den Mischphasenoxiden, wie der Nernst-Masse, alle wesentlichen Voraussetzungen (Sensitivität, Selektivität, geringe Permeabilität) für die reine Sauerstoffionenleitung und damit ihrer Verwendung als Festelektrolyt zum Bau von GSFS für den in situ Einsatz bei Verbrennungs- und Vergasungsprozessen gegeben sind.

### 3.3.2 Physikalisch-chemisches Wirkprinzip

Das Prinzip der Bestimmung von  $O_2$ -Konzentrationen mit der gaspotentiometrischen Analysenmethode besteht darin, dass unter Anwendung eines oxidionenleitenden Festelektrolyten eine galvanische Sauerstoffkonzentrationskette aufgebaut wird, deren Zellspannung allein von dem analytisch zu erfassenden  $O_2$ -Konzentrationsverhältnis abhängt.

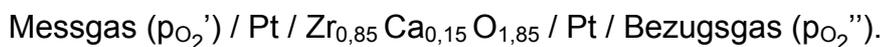
Bedecken poröse Edelmetallschichten die gegenüberliegenden Oberflächenteile des keramischen Festelektrolytkörpers, dann bildet sich mit den an jeder Seite in Kontakt befindlichen, sauerstoffhaltigen Gasphasen eine galvanische Sauerstoffkonzentrationskette

(Abb. 3-9). Die zwei Elektroden dieser galvanischen Kette umfassen die Dreiphasenbereiche: Gas/Edelmetall/Festelektrolyt. Als Edelmetall findet vorzugsweise Platin Verwendung, da es eine hohe chemische und thermische Beständigkeit aufweist.



**Abb. 3-9:** Funktionsprinzip der GSFS

Besteht die eine Gasphase aus einem Bezugsgas konstanten  $O_2$ -Gehaltes (i.Allg. Luft) und die andere aus Messgas unbekannter  $O_2$ -Konzentration, so kann die galvanische Sauerstoffkonzentrationszelle einer mit 15 mol% CaO stabilisierten  $ZrO_2$ -Keramik mit folgendem Zellsymbol beschrieben werden [3/40]



Die sich abspielenden und maßgebenden Elektrodenreaktionen der galvanischen Sauerstoffkonzentrationszellen lassen sich nach MÖBIUS [3/40] durch das Bruttogleichgewicht R12 beschreiben



Unter Gleichgewichtsbedingungen können sich nur so viele Atome (und schließlich Moleküle) aus Oxidionen unter Elektronenabgabe bilden, wie sich Oxidionen auf der gegenüberliegenden Keramikseite bilden und durch den Festelektrolyten transportiert werden. Hierbei verläuft der Oxidionentransport vom höheren zum niedrigeren elektrochemischen Potential ( $'' \rightarrow ''$ ). Die Höhe eines elektrochemischen Potentials stellt sich in Abhängigkeit von der Aktivität ( $O_2$ -Konzentration) an der jeweiligen Elektrode ein. Aus der Differenz unterschiedlicher elektrochemischer Potentiale der Sauerstoffkonzentrationszelle – die als Gleichgewichtszellspannung (GGZS)  $U_{eq}$  bezeichnet wird – ergibt sich

die O<sub>2</sub>-Konzentration im Messgas über einen Temperaturbereich von etwa 600°C bis 1600°C gemäß der Nernstschen Gleichung [1/22]

$$U_{eq} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

mit  $R$  und  $F$  als universelle Gas- bzw. Faraday-Konstante. In dieser Gleichung sind die an sich wirksamen Sauerstoff-Fugazitäten durch die Partialdrücke  $p'_{O_2}$  und  $p''_{O_2}$  ersetzt worden, da sich Gase mit hoher Temperatur wie ein ideales Gas verhalten [2/61].

Untersuchungen von HARTUNG [3/41, 42] zeigten, dass die GSFS nur innerhalb eines Temperaturbereiches (s. oben) ideal arbeitet. Die obere Grenze des Temperaturbereiches wird durch die Sauerstoffpermeabilität des Elektrolyten bestimmt, die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten (Reversibilität der Elektroden) legt die untere Grenze fest. Bei Gasen, die oxidierbare Substanzen enthalten, ist vorrangig die katalytische Aktivität des Elektrodenmaterials am Elektrolyten für die untere GSFS-Arbeitstemperatur entscheidend. Als katalytisch aktiv werden Elektroden mit Pt, Pd und Rh bezeichnet. Elektroden aus Au, Ag und vergiftete Platinelektroden, z.B. mit Pb oder S, sind katalytisch inaktiv.

Zu beachtende Effekte bei der Arbeit mit GSFS sind elektrochemische Nebenreaktionen wie Korrosion, die Thermospannung durch den vorhandenen Temperaturgradienten, die Elektronenleitfähigkeit der Keramik, und kinetische Hemmungen bei der Einstellung der thermodynamischen und elektrochemischen Gleichgewichte im Gas. Sie akkumulieren zur sog. Asymmetriespannung  $U_{eq-AS}$ , die durch das Vermessen eines dem Bezugsgas identischen Messgases teilweise quantifizierbar ist.

Auf Grund der logarithmischen Beziehung zwischen GGZS und der Konzentration ist die Messempfindlichkeit bzw. die Messgenauigkeit der Sonde bei kleinen O<sub>2</sub>-Konzentrationen am größten und bei höheren Konzentrationen relativ gering. Die Genauigkeit von solchen Konzentrationsmessungen wurde von HARTUNG [3/35] untersucht. Er fand, dass eine besondere Präparation des Bezugsgases nur bei Präzisionsmessungen notwendig ist, da der Einfluss gering ausfällt. Bei einer angenommenen Genauigkeit von 0,1 mV und 1 K für Spannungs- und Temperaturmessungen wird ein Fehler von ca. 1% angegeben, wohingegen er bei Genauigkeiten von 2 mV und 5 K ca. 10% beträgt [1/22].

Für GSFS als galvanische oxidionenleitende Festelektrolytzellen mit Luftbezugselektrode (O<sub>2</sub>-Gehalt der Luft: 20,912 Vol%) des Typs Messgas/Pt/ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolyt/Pt/Luft

erhält man unter Verwendung der Nernstschen Gleichung bei bekanntem Luftdruck  $p$  und bekannter Arbeitstemperatur  $T$  die GGZS

$$\frac{U_{eq}}{mV} = \left[ 0,0336 + 0,0496 \cdot \lg \left( \frac{p'_{O_2}}{p} \right) \right] \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Der Messbereich einer GSFS reicht nach [3/43] von etwa  $10^{-20}$  bis 1 bar. Der untere Grenzwert des  $O_2$ -Partialdruckes ist als Absolutgehalt in der Gasatmosphäre bez. seiner Messbarkeit generell fragwürdig ( $10^{-20}$  bar entsprechen weniger als ein Molekül Sauerstoff je  $cm^3$ ) [2/60]. Hingegen bestehen in chemischen Gleichgewichten von Oxidpaaren, wie z.B.  $H_2O/H_2$  und  $CO_2/CO$ , sehr kleine  $O_2$ -Partialdrücke. Stellt sich ein Gleichgewicht an der Elektrode ein, dann werden bei ausreichend hoher Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion über einen gegenüber R12 veränderten Mechanismus genügend Sauerstoffionen für elektrochemische Umsätze direkt, d.h. ohne Bildung von molekularem Sauerstoff, geliefert [3/44]. Da kein freier Sauerstoff mehr vorliegt, kann die von der GSFS erzeugte GGZS nicht durch Gl. 3.5 beschrieben werden. Jedoch lassen sich aus ihr andere Zellspannungsgleichungen (ZSG) ableiten [1/22]. Eine nähere Betrachtung der sich daraus ergebenden Beziehung 'Vergasungsatmosphäre – GGZS' erfolgt im nächsten Kapitel.

### 3.3.3 Relevante Zellspannungsgleichungen

Die mit variiertem Brennstoff-Luftverhältnis von  $\lambda < 1$  über  $\lambda = 1$  zu  $\lambda > 1$  bei konstanter Sondentemperatur von LORENZ [2/67] durchgeführten kontinuierlichen Verbrennungsuntersuchungen in der Wirbelschicht ergaben eine von dem GSFS-Signal beschriebene 'Luft-Brennstoff-Kurve' in der Art der klassischen Titrationskurve (Abb. 3-10). Die Konzentrationsverläufe für die Produktgase  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_x$  und die Luftkomponenten  $O_2$  und  $N_2$  dokumentieren in Abb. 3-10 den zu erwartenden Zusammenhang zwischen GSFS-Signal und Gaszusammensetzung:

- Bei  $\lambda > 1$  liegen neben  $H_2O_{(g)}$  (wurde analytisch nicht erfasst) hauptsächlich  $CO_2$  und  $O_2$  im Produktgas vor.  $CO$  ist in diesem Rauchgas-Luft-Bereich noch nicht relevant.
- Bei  $\lambda = 1$  setzt die  $CO$ - und  $H_2$ -Bildung ein. Die  $CO_2$ -Konzentration erreicht ihren Maximalwert, der  $O_2$ -Anteil geht gegen Null.
- Bei  $\lambda < 1$  liegen die Komponenten  $H_2O_{(g)}$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2$  nebeneinander im Produktgas vor. Ihr Anteil ist durch das Wassergasgleichgewicht R7 festgelegt. Gleichzeitig setzt eine Kohlenwasserstoffbildung ein, bei der Methan dominiert.

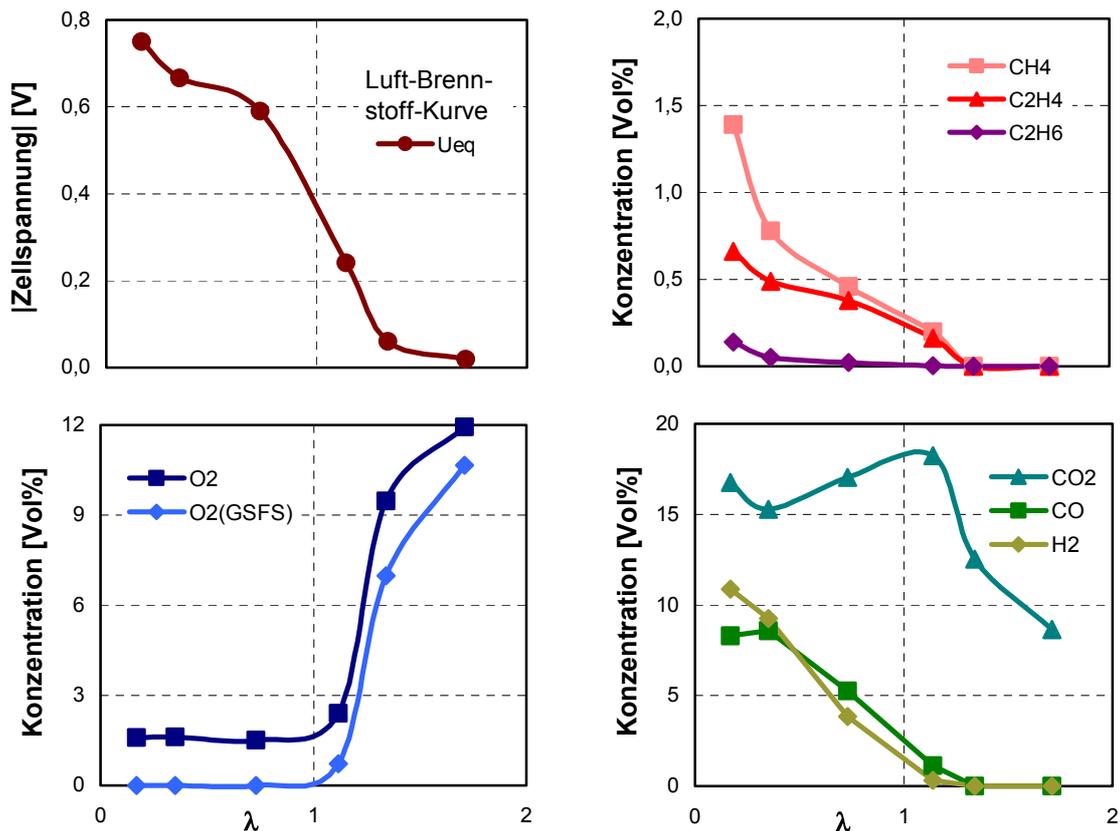


Abb. 3-10: Beziehung zwischen dem GSFS-Signal und der Produktgaszusammensetzung als Funktion von der Luftzahl ( $B_k$ ,  $T_{WS} = 850^\circ\text{C}$ ) [2/67]

Aus der gaspotentiometrischen 'Luft-Brennstoff-Kurve' ergeben sich somit drei GGZS-Niveaus, die charakteristisch für den Rauchgas-Luft-, den Äquivalenz- und den Brenngasbereich sind. Im Brenngasbereich ermöglichen spezielle von der klassischen Nernst-Gleichung (Gl. 3.5) abgeleitete Funktionen (Gln. 3.9 – 3.11), den quantitativen Zusammenhang zwischen der GGZS und den entsprechenden Gaskonzentrationen der Reaktionsgase zu bestimmen [2/61; 3/37, 40].

In  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ -Atmosphären gilt unter Verwendung der Daten für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von (ausführliche Herleitung von Gl. 3.9 im Anhang)



$$K = \frac{p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad \text{und} \quad \text{Gl. 3.7}$$

$$\lg K = -\frac{14700}{T} + 4,505 \quad \text{folglich} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$\frac{U_{\text{eq}}}{mV} = -1458 + \left[ 0,481 + 0,0992 \cdot \lg \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) - 0,0496 \cdot \lg p \right] \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Entsprechend gilt für  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ - $\text{H}_2$ -Atmosphären bei Berücksichtigung der Konstanten des temperaturabhängigen Gleichgewichts R1

$$\frac{U_{eq}}{mV} = -1290 + \left[ 0,326 + 0,0992 \cdot \lg \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) - 0,0496 \cdot \lg p \right] \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 3.10}$$

Sind beide Redoxpaare gleichzeitig vorhanden, also in  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{H}_2$ -Brenngasatmosphären, so stellen sich die Gleichgewichtspartialdrücke der Komponenten über das homogene Wassergasgleichgewicht R7 ein. Bei analoger Vorgehensweise zur Ableitung der ZSG ergibt sich dann für die GGZS (ausführliche Herleitung von Gl. 3.11 im Anhang)

$$\frac{U_{eq}}{mV} = -1374 + \left[ 0,403 + 0,0496 \cdot \lg \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}} \right) - 0,0496 \cdot \lg p \right] \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 3.11}$$

Eine qualitative Bewertung des Temperatureinflusses auf die GGZS ermöglichen entsprechende partielle Ableitungen der Gleichungen 3.9, 3.10 und 3.11. Sie zeigen, dass sich in reduzierender Atmosphäre bei einer Erhöhung der Temperatur  $T$  und konstantem Redoxverhältnis geringere Absolutwerte von  $U_{eq}$  ergeben (s. Anhang zur Fehlerabschätzung). Hingegen tritt in Atmosphären mit freiem molekularem Sauerstoff (Ableitung von Gl. 3.6) der entgegengesetzte Effekt ein, d.h. die absoluten  $U_{eq}$ -Werte steigen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellentwicklungen und die Berechnungen in Kap. 6 erfolgen ausschließlich auf Grundlage der abgeleiteten Funktionen 3.9, 3.10 und 3.11, da durch die Vergasung von Feststoffen mit Luft,  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  und  $\text{CO}_2$  die Komponenten  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  im Produktgas als Hauptgase entstehen. Die Produktgaskomponente Methan, deren Bildung (R8, R9) und damit Einfluss auf die GGZS verhältnismäßig gering ausfällt, wird dabei vernachlässigt [2/67]. Auch vor dem Hintergrund der mathematischen Beherrschbarkeit des zu lösenden Gleichungssystems (Kap. 6.1) erweist sich eine Beschränkung auf vier Hauptgaskomponenten als vorteilhaft.

Zusammenfassend folgt aus den Ausführungen, dass die GSFS auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit neben „freiem, molekularem“ Sauerstoff auch in Konzentrationen messen kann, in denen der Sauerstoff allein aus chemischen Gleichgewichten – sog. „Gleichgewichtssauerstoff“ – stammt. Außerdem wird durch die schnelle Einstellung der Gleichgewichte an der GSFS die Kinetik der heterogenen Vergasung am Korn nahezu zeitgleich widerspiegelt.

## 4 EXPERIMENTELLER TEIL

Das Kapitel „Experimenteller Teil“ beschreibt den Aufbau und die Funktion der Versuchseinrichtung, den Aufbau der eingesetzten Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde, die zur Charakterisierung der Feststoffe angewandten Analysemethoden und deren Ergebnisse sowie das Programm der gaspotentiometrischen Untersuchungen.

### 4.1 Aufbau und Funktion der Versuchseinrichtung

Für die Versuchsdurchführung stand eine Anlage im Labormaßstab zur Verfügung, die sich im Wesentlichen aus einem Wirbelschichtreaktor (LWSR), einer Wasserdampfdosiereinrichtung (WDDE), der Vergasungsmittelversorgung (VMV) inklusive Gasmischstation (GS) und Sekuriervorrichtung (SV) sowie einem Computermessplatz (CM) zusammensetzt, wie im Foto und Fließbildschema von Abb. 4-1 dargestellt. Sie zeichnet sich durch schnelle Einsatzbereitschaft aus, weist eine hohe Betriebsstabilität auf und ist auf Grund des geringen manuellen Aufwandes durch eine Person bedienbar.

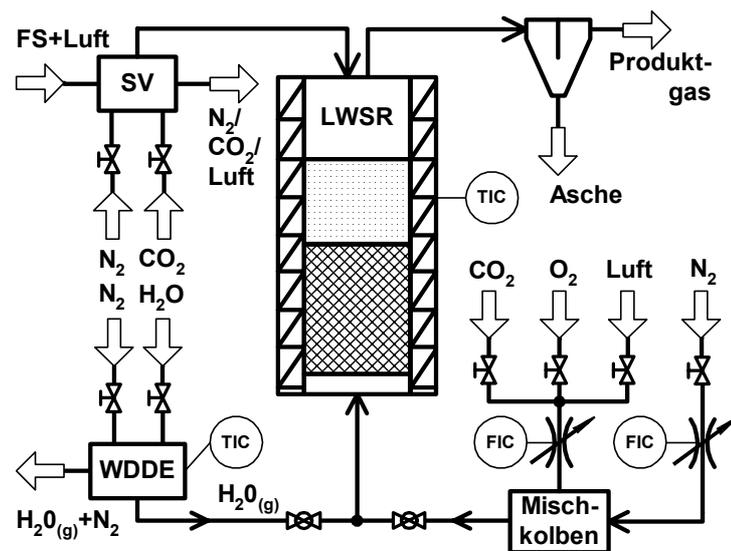
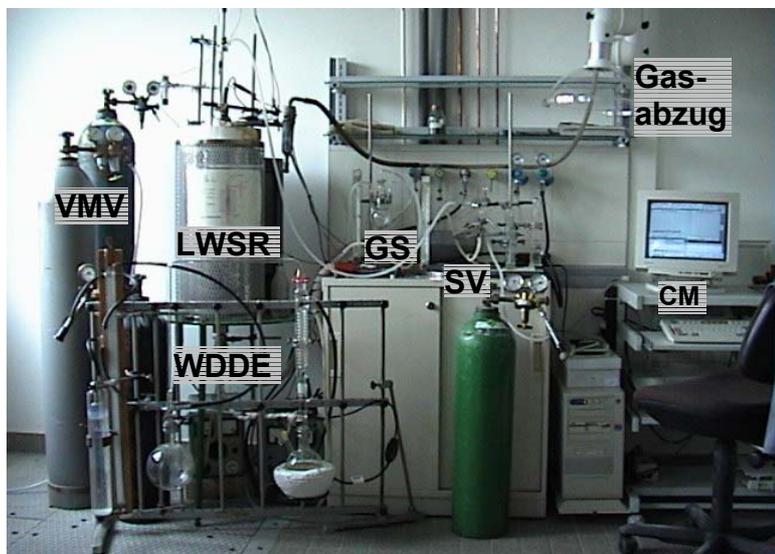


Abb. 4-1: Experimentelle Versuchseinrichtung

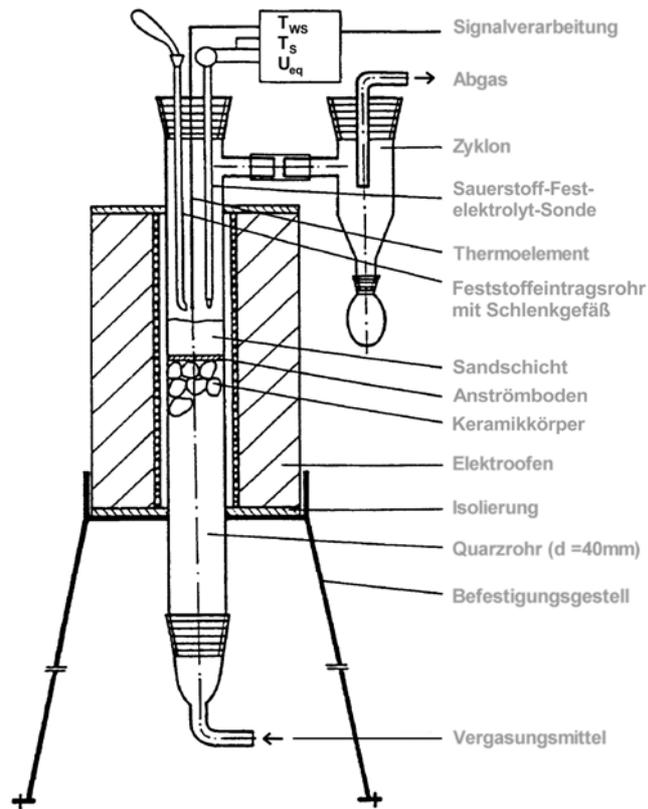


Abb. 4-2: LWSR mit Messeinrichtung

Kernstück der Versuchseinrichtung ist der Laborwirbelschichtreaktor. Er besteht, wie in Abb. 4-2 schematisch dargestellt, aus einem senkrecht angeordneten Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm und einer Länge von 800 mm. Quarzglas bietet sich hier als Reaktormaterial besonders an, da es die notwendige Temperaturstabilität aufweist und katalytische Wandeffekte beim Umsatzprozess ausgeschlossen werden können. Das Quarzrohr wird durch einen Anströmboden (Quarzfrötte: P 1) in einen unterhalb liegenden Vorwärmraum und einen oberhalb befindlichen Konversionsraum geteilt. Der Vorwärmraum für das VM-mitführende Wirbelgas ist zur intensiveren Wärmeübertragung mit Keramikkörpern ausgefüllt. Als Wirbelgut wird Sand eines definierten Körnungsbereiches (250 – 315  $\mu\text{m}$ ) verwendet.

Über luftdicht schließende Öffnungen werden im oberen Teil das Eintragsrohr für den Feststoff, ein NiCr/Ni-Thermoelement ( $\varnothing$  0,25 mm) zur Messung der Wirbelschichttemperatur sowie der eigentliche Messwertgeber, die GSFS, eingeführt. Zur Aufnahme dieser Instrumente sowie zum Verschließen des Reaktors dient ein mit Silikongummi gefüllter Quarzglasschliff. Der Quarzglasschliff gewährleistet zudem ihre vertikale Beweglichkeit. Eintragsrohr, Thermoelement sowie GSFS sind so angeordnet, dass sich ihre Enden in einer Höhe befinden (Abb. 4-3) und bei Betrieb des LWSR in die Wirbelschicht eintauchen.

Über luftdicht schließende Öffnungen werden im oberen Teil das Eintragsrohr für den Feststoff, ein NiCr/Ni-Thermoelement ( $\varnothing$  0,25 mm) zur Messung der Wirbelschichttemperatur sowie der eigentliche Messwertgeber, die GSFS, eingeführt.

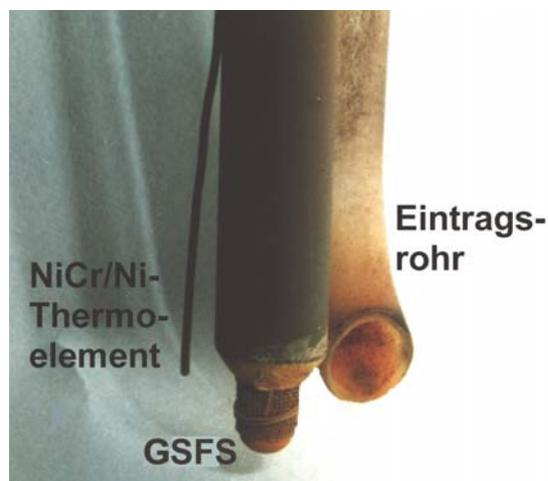


Abb. 4-3: Instrumentenanordnung

Zur Aufnahme dieser Instrumente sowie zum Verschließen des Reaktors dient ein mit Silikongummi gefüllter Quarzglasschliff. Der Quarzglasschliff gewährleistet zudem ihre vertikale Beweglichkeit. Eintragsrohr, Thermoelement sowie GSFS sind so angeordnet, dass sich ihre Enden in einer Höhe befinden (Abb. 4-3) und bei Betrieb des LWSR in die Wirbelschicht eintauchen.

Das Wirbelgas wird einer Druckgasleitung bzw. -flasche entnommen, dessen Volumenstrom über Nadelventile und Kegelströmungsmesser definiert eingestellt sowie konstant gehalten. Im Fall binärer Wirbelgase werden die Gaskomponenten in einem Glaskolben zusammengeführt und dort vorgemischt (Abb. 4-4).

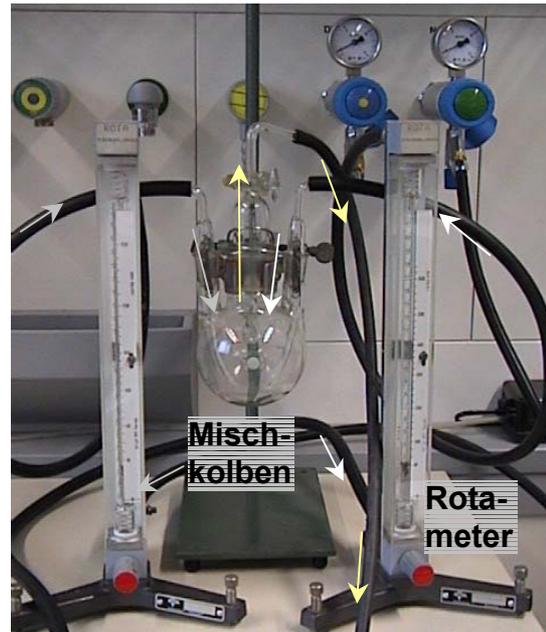


Abb. 4-4: Gasmischstation mit Kegelströmungsmesser und Glaskolben

Bei der Vergasung mit  $H_2O_{(g)}$  findet die WDDE nach Merkel [4/1] Anwendung. Ihr Vorteil liegt in der Regelung des Dampfstromes außerhalb des Dampfweges bei Raumtemperatur (Abb. 4-5). Sie funktioniert folgendermaßen: Nach Einstellung des

Gleichgewichtes zwischen Verdampfung im Destillierkolben (a) und Kondensation im Rückflusskühler (b) wird Stickstoff in das System eingeleitet, der  $N_2$ -Druck per verstellbarem Druckregler (c) eingestellt und durch das U-Rohr-Manometer (d) gemessen (e). Vom Puffergefäß (e) strömt das Gas durch den Rückflusskühler, verdrängt dort den Wasserdampf und entweicht zusammen mit einem Teil des aufwärts strömenden Dampfes durch Düse I (f). Der sich dort einstellende Staudruck bestimmt auch den Dampfdruck im

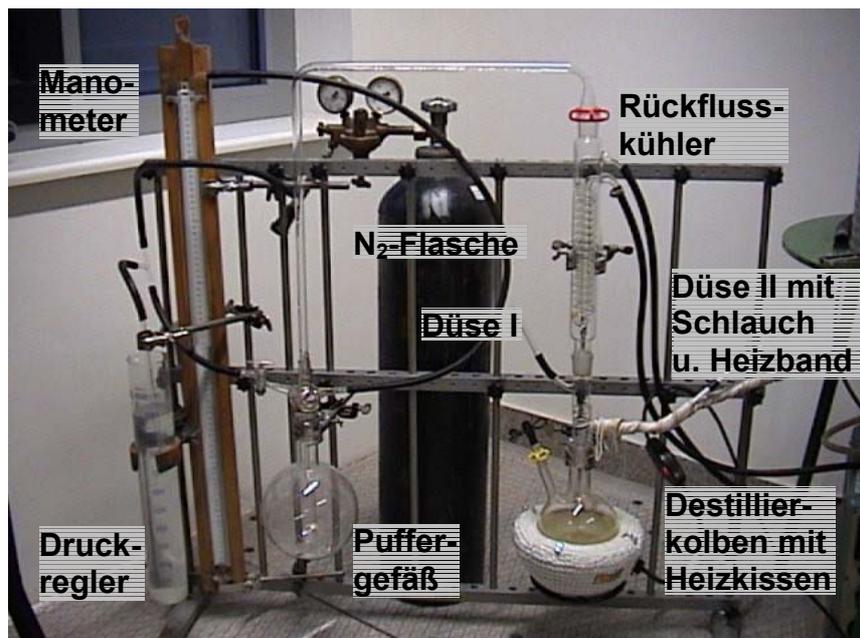
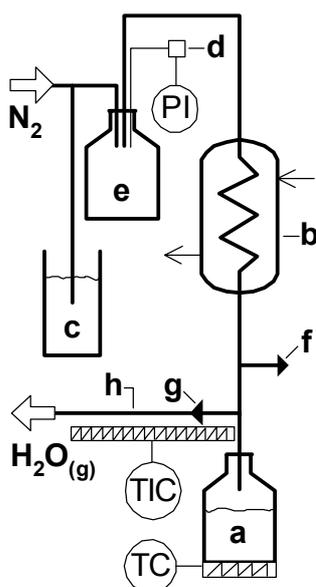


Abb. 4-5: Wasserdampfdosiereinrichtung nach Merkel [4/1]

Destillierkolben. Folglich strömt der Dampf mit dem per U-Rohr-Manometer angezeigten Druck durch Düse II (g) und beheizten Schlauch (h) in den Reaktor.

Das durch den Vergasungsprozess im Reaktor gebildete Produktgas wird nach Ascheabscheidung mittels Zyklon in den Abzug geleitet.

Die Beschickung des Reaktors mit Feststoff kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Zum letzteren dient ein drehbar auf das Eintragsrohr aufzusteckendes Schlenkgefäß. Ein Röhrenofen der Firma Ströhlein & Co. (Berlin), der eine Maximaltemperatur von 1200°C zulässt, beheizt den Reaktor.

Zur Charakterisierung der Strömungsmechanik des LWSR (Höhe der expandierenden Schicht sowie Bestimmung des Wirbelpunktes in Abhängigkeit von der Wirbelschichttemperatur) konnte auf Untersuchungen von LORENZ [1/23] zurückgegriffen werden. Sie geben auch Aufschluss über die optimale Sondenposition im Reaktionsraum.

## **4.2 Aufbau der Messeinrichtung**

Im Folgenden werden der prinzipielle Aufbau der verwendeten gaspotentiometrischen Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde und die Signalerfassung erläutert.

### **4.2.1 Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde**

Die GSFS besteht aus der Sensorspitze, einem Stützkeramikrohr und einem Anschlusskopf, der über eine Einbausteckdose die Verbindung von Sensorsignal und Signalerfassung herstellt (Abb. 4-6).

Die Sensorspitze wurde aus einem einseitig geschlossenen,  $Y_2O_3$ -stabilisierten  $ZrO_2$ -Rohr gefertigt, dessen Durchmesser 6 mm und Wandstärke 1 mm beträgt. Auf die Innen- und Außenseite des Rohres wurden, jeweils gegenüberliegend, poröse Platinschichten (Platinmoor) zur optimalen Kontaktierung der Elektroden aufgesintert. Diese Platinschichten wurden mit Platinnetz belegt und jeweils ein Platindraht als Elektrodenableitung angeschweißt, wobei die Platinableitung der Innenelektrode zur Messung der Sensortemperatur mit einem Pt/Rh-Draht kombiniert wurde.

So können zwischen den Platindrähten der Innen- und Außenelektrode die Gleichgewichtszellspannung und zwischen dem Pt/Rh- und Pt-Draht der Innenelektrode die Thermospannung als Maß für die Sensortemperatur abgegriffen werden.

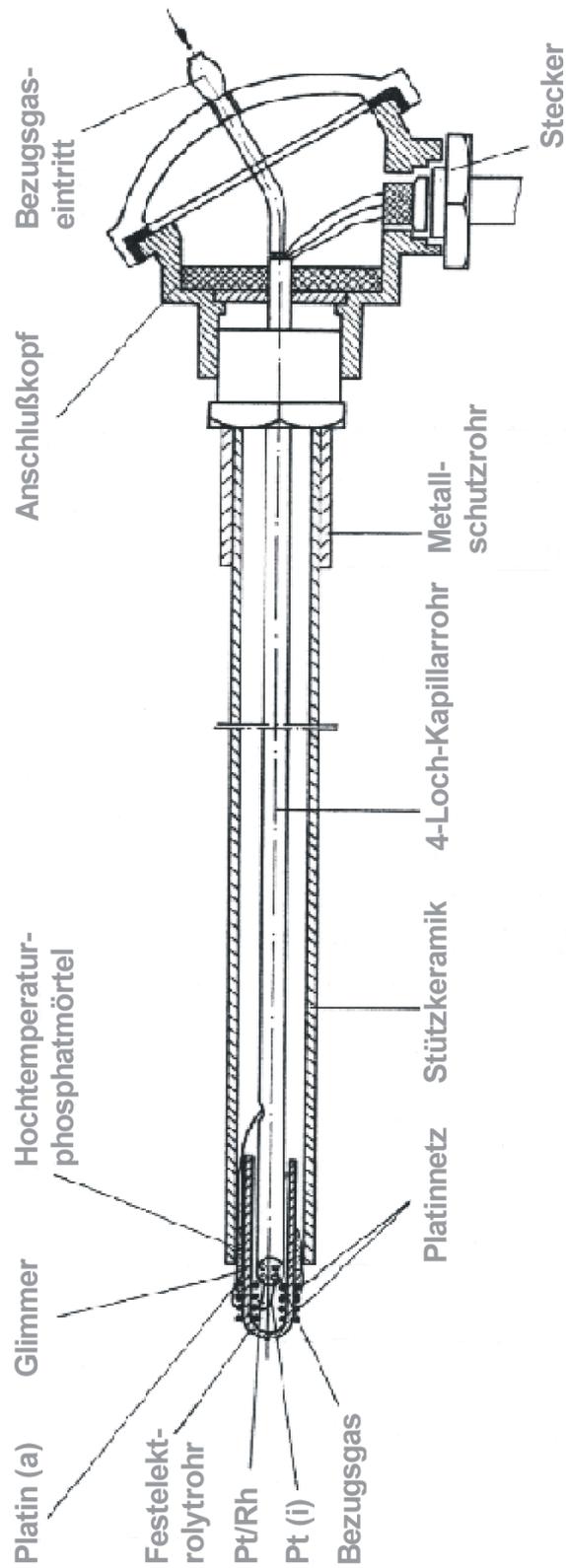


Abb. 4-6: Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde für den Einsatz in der Wirbelschicht

Die Schenkel des Thermoelementes wurden zur Isolierung durch ein 4-Loch-Kapillarrohr aus Ignodur nach außen geführt. Die freien Kapillaren dienen zur Bespülung der Innenelektrode mit Luft als Bezugsgas. Den erforderlichen Luftvolumenstrom von etwa 5 l/h fördert eine Membranpumpe. Um den Kontakt des Platindrahtes der Außenelektrode mit dem Festelektrolytrohr zu vermeiden, wurde diese mit einer Schicht Glimmer isoliert.

Die so präparierte Sensorspitze wurde in ein Stützkeramikrohr ( $d_i = 11,5$  mm) eingepasst und mit Hochtemperaturphosphatmörtel einzementiert. Danach wurde die Stützkeramik zum Schutz vor mechanischen Einwirkungen in ein Metallrohr aus Edelstahl ( $d_i = 16$  mm) eingebaut und abschließend mit einem Anschlusskopf versehen. Dieser enthält eine elektrische Einbausteckdose für die Potentialleitungen und einen Anschluss für die Bespülung der Sensorspitze mit Luft.

Vor Beginn der Vergasungsuntersuchungen wurde die GSFS zunächst auf ihre einwandfreie Funktion hin überprüft. Dazu diente ein Messplatz, der es ermöglicht, ihre Zellimpedanz, Asymmetriespannung und Dynamik zu bestimmen [1/22]. Die ohmschen Widerstände der verwendeten Zellen lagen im für die Wirbelschichtvergasung interessierenden Temperaturbereich von 750 bis 1100°C bei 100 bis 20  $\Omega$ . Die gemessene Asymmetriespannung nahm im selben Temperaturbereich Werte zwischen 2,3 und 0,8 mV an. Diese Messwerte sind als sondenspezifische Eigenwerte zu betrachten und im Fall der Asymmetriespannung bei Messungen quantitativ zu berücksichtigen.

Das dynamische Verhalten der GSFS wurde durch plötzliches Ändern des aktuellen Sauerstoffpartialdruckes infolge Spülung mit Stadtgas überprüft. Dabei war eine sprunghafte Signaländerung zu beobachten. Untersuchungen von BODE u.a. [4/2] zeigen, dass die Ansprechzeiten solcher frisch präparierten Zellen unter 1 ms liegen.

#### 4.2.2 Signalerfassung

Die GSFS liefert zwei elektrische Signale: zum einen die GGZS und zum anderen die Sensortemperatur in Form der Thermospannung ( $U_{th-S}$ ) des Pt/Rh-Pt-Thermoelementes (S-Typ). Beide Signale sowie die Thermospannung ( $U_{th-WS}$ ) des Ni/Cr-Ni-Thermoelementes (K-Typ) zur Messung der Wirbelschichttemperatur werden über einen A/D-Wandler mit Hilfe eines erstellten Computerprogramms kontinuierlich erfasst, zur Überwachung zeitgleich dargestellt und als Textdatei abgespeichert.

Ein hoher Eingangswiderstand ( $R_E \geq 1\text{M}\Omega$ ) des A/D-Wandlers garantiert die erforderliche quasi stromlose GGZS-Signalaufnahme. Eine Korrektur der gemessenen GGZS ( $U_{\text{eq-MW}}$ ) wird unter Berücksichtigung der Asymmetriespannung automatisch durch die Software vorgenommen, so dass der Computer die in Abhängigkeit von dem im Messgas herrschenden Redoxverhältnis erzeugte GGZS ( $U_{\text{eq}}$ ) direkt wiedergibt.

### 4.3 Charakterisierung der verwendeten Feststoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Braunkohle (Bk) aus dem Revier Halle/Leipzig, die Steinkohle (Sk) „Arthur Taylor“ aus Südafrika, belgischer Anthrazit (Ant) sowie Braunkohlen- und Steinkohlenkoks (Bkk bzw. Skk) untersucht. Darüber hinaus fand kommunaler Klärschlamm (Ks) Berücksichtigung, welcher nach der mechanischen Abtrennung aus dem Absatzbecken eines Klärwerkes von Mannheim entnommen wurde. Miscanthus (Misc) und Kiefernholz (Kh) vervollständigen als Vertreter der Biomassen die Feststoffliste.

Nach der Anlieferung zerkleinerte ein Backenbrecher die stückigen Feststoffbestandteile der Kohlen, Kokse und des Klärschlammes. Anschließend trocknete der Feststoff so lange an der Luft, bis dessen Wassergehalt konstant blieb. Sodann erfolgte die Probenahme für die Analytik und das Aussieben der verschiedenen Kornfraktionen. Miscanthus und das in Würfelform mit 2 mm Kantenlänge vorliegende Kiefernholz erfuhren vor deren Analyse keine zusätzliche Behandlung.

#### 4.3.1 Charakterisierungsmethoden

Die verwendeten Feststoffe wurden jeweils durch Elementar- und Immediatanalyse, Brennwert sowie BET-Oberfläche charakterisiert.

Die Analyse der elementaren FS-Zusammensetzung wurde mit dem LECO CHNS 932 der Firma LECO Instruments GmbH durchgeführt. Definierte FS-Proben verbrannten bei  $1000^\circ\text{C}$  vollständig mit  $\text{O}_2$ . Anschließend bestimmte eine Infrarotzelle die Menge an gebildetem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  und somit den C-, H- und S-Gehalt. Zur Ermittlung des N-Gehalts wurde  $\text{N}_2$  mittels Wärmeleitfähigkeitsmesszelle gegenüber He abgeglichen. Der  $\text{O}_2$ -Gehalt ergab sich durch Differenzbildung.

Die Immediatanalyse erfolgte nach den gültigen Standards DIN 51718-21.

Zur Brennwertbestimmung am IKA-Kalorimetersystem C4000 A wurde, entsprechend den Vorgaben des Herstellers IKA-Analysentechnik / Heitersheim, eine definierte FS-Probe in einer mit 30 bar reinem Sauerstoff gefüllten, kalorimetrischen Bombe gezündet und vollständig verbrannt. Die entstehende Verbrennungswärme bewirkt einen Temperaturanstieg des Kalorimetersystems. Dieser per Thermosensor gemessene Anstieg dient zur Berechnung des oberen Heizwertes  $H_O$  (Brennwert).

Zur Charakterisierung der BET-Oberfläche als Maß der spezifischen Partikeloberfläche stand das ASAP 2000 Porosimetrie System der Micromeritics GmbH zu Verfügung. Es ermöglichte eine Bestimmung der gesamten Adsorptions- und Desorptionsisotherme und somit die Porengrößenverteilung zwischen 0,4 und 300 nm.

Parallel zu den gaspotentiometrischen Messungen wurden vereinzelt Produktgasanalysen durchgeführt. Dazu diente ein Gaschromatograph der Firma Fisons Instruments, der mit einer „Carboxen 1000“ Säule ausgestattet war.

#### 4.3.2 Daten der verwendeten Feststoffe

In Tabelle 4.1 wurden die Daten der verwendeten Feststoffe zusammengestellt. Angaben zum H- und O-Gehalt der Elementaranalyse schließen die entsprechenden Massenanteile der hygroskopischen Feuchte ( $H_2O$ -Gehalt) ein.

**Tabelle 4-1:** Daten der verwendeten Feststoffe

Feststoff (lfr)	Bk	Sk	Ant	Bkk	Skk	Ks	Misc	Kh	
Immediatanalyse [Ma%]	$C_{fix}$	28,71	59,59	68,69	77,69	84,93	1,15	16,28	12,72
	Flücht.	42,47	25,31	17,67	6,40	3,26	49,61	74,88	79,02
	$H_2O$	10,57	2,93	2,12	4,84	1,02	6,29	7,07	7,60
	Asche	18,25	12,17	11,52	11,27	10,79	42,95	1,77	0,66
Elementaranalyse [Ma%]	C	48,04	74,60	78,11	80,97	85,49	25,48	45,53	45,91
	H	4,63	4,36	3,94	1,02	0,29	4,28	5,98	5,89
	S	2,46	0,45	0,39	0,17	0,55	0,59	0,08	0,02
	N	0,76	4,64	2,69	0,42	1,45	3,26	0,49	0,20
	O	25,86	3,78	3,35	6,15	1,43	23,44	46,15	47,32
Brennwert [MJ/kg]	18,9	27,5	29,5	25,8	28,0	10,6	18,8	19,6	
BET- $A_0$ [m <sup>2</sup> /g,wf]	2,24	1,63	2,80	157	0,70	4,40	–	–	

#### **4.4 Gaspotentiometrische Untersuchungen zur Vergasung von Feststoffen in der Wirbelschicht**

Die gaspotentiometrischen Untersuchungen umfassen Versuche zur diskontinuierlichen Vergasung der im vorherigen Kapitel charakterisierten Feststoffe. Sie sollen Aussagen zum Umsatzverhalten dieser Stoffe sowie zu kinetischen Parametern des Vergasungsprozesses ermöglichen. Dabei ist der Einfluss möglichst vieler Versuchs- und Feststoffparameter auf das Umsatzverhalten zu ergründen.

##### **4.4.1 Einfluss von Feststoff- und Anlagenparametern auf den Feststoffumsatz bei der Vergasung mit Luft**

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, mit Hilfe der gaspotentiometrischen Messtechnik eine Bestimmung der Umsatzcharakteristik verschiedener Feststoffe vorzunehmen. Hierfür wurde ausschließlich Luft als Reaktionspartner verwendet. Schwerpunkt bildeten dabei jene Versuche, deren Umsatzverläufe ein insgesamt unterstöchiometrisches Sauerstoffangebot aufwiesen. Prinzip und Umfang dieser Untersuchungen sollen nun erläutert werden.

##### **Versuchsablauf**

Prinzipiell bestehen die Vergasungsuntersuchungen darin, den schlagartigen und vollständigen Eintrag einer abgewogenen Feststoffprobe in die Wirbelschicht zu gewährleisten, das GGZS-Signal der GSFS in Verbindung mit der Sensor- und Wirbelschichttemperatur zu verfolgen und anschließend auszuwerten.

Dazu werden zunächst mehrere Feststoffmengen von 0,05 bis 1,50 g eingewogen und in die Eintragsvorrichtung gebracht. Die Einwaagen erfolgten auf 0,001 g genau. Diese Genauigkeit erwies sich für die Untersuchungen als hinreichend. Zur Absicherung wurden von allen Feststoffmengen zwei Einwaagen erstellt, so dass für die nachfolgende Auswertung jeweils reproduzierte Doppelbestimmungen vorlagen. Vor dem Eintrag der Proben in die Schicht muss die gewünschte Wirbelschichttemperatur durch den Elektroofen eingestellt werden. Dabei ist zu gewährleisten, dass die GSFS-Temperatur oberhalb der Arbeitstemperatur von 600°C liegt. Weiterhin ist die Betriebsbereitschaft aller Messeinrichtungen sowie des Computerprogramms herzustellen und der LWSR mit einem konstanten Luftvolumenstrom zu beaufschlagen. Ist alles oben Genannte berücksichtigt, kann die Feststoffprobe mittels eines Schlenkgefäßes [1/23] in den LWSR eingebracht werden.

Vorraussetzung für die Vergasungsuntersuchungen ist generell, dass der Feststoff vollständig in der Wirbelschicht umgesetzt und nichts Unverbranntes ausgetragen wird. Untersuchungen von LORENZ [1/23] zeigen, dass der Austrag an Unverbranntem unter Versuchsbedingungen für die verwendeten Feststoffe unter 1,5 Ma% liegt und damit zu vernachlässigen ist.

### Versuchsparameter

Umsatzuntersuchungen mit Luft wurden an Bk, Sk, Ant, Bkk, Skk und Ks durchgeführt. Teilkomplex I untersucht den Einfluss der Einwurfmenge auf den Umsatzprozess des Feststoffes bei vier verschiedenen Temperaturen. Hierfür wurden ausschließlich Feststoffe der Siebfraktion  $f = 0,2 - 0,4$  mm verwendet. Teilkomplex II behandelt die Auswirkung der Partikelkörnung auf den Umsatzprozess des Feststoffes bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die hierfür gewählte Einwurfmenge betrug generell 0,8 g.

**Tabelle 4-2:** Versuchs- und Anlagenparameter zur Methodenentwicklung der Feststoffcharakteristik bei der Vergasung mit Luft

Feststoff [-]	FS-Menge [g]	FS-Körnung [mm]	LWSR-Temperatur [°C]	
			Teilkomplex I	Teilkomplex II
Braunkohle	0,05; 0,15; 0,30 0,50; 0,80; 1,20	0,30; 0,57 0,67; 0,90	850; 900 950; 1000	850; 950
Steinkohle	0,05; 0,15; 0,30 0,50; 0,80; 1,20	0,30; 0,45; 0,57 0,75; 0,90	850; 900 950; 1000	850; 950
Anthrazit	0,05; 0,15; 0,30 0,50; 0,80; 1,20	0,30; 0,57; 0,75 0,90; 1,30	850; 900 950; 1000	850; 950
Braunkohlenkoks	0,05; 0,15; 0,30 0,50; 0,80 1,20; 1,50	0,30; 0,45; 0,57 0,67; 0,90	850 950; 1000	850; 950
Steinkohlenkoks	0,05; 0,15; 0,30 0,50; 0,80 1,00; 1,20	0,30; 0,45; 0,57 0,75; 1,30	850; 900 950; 1000	950; 1000
Klärschlamm	0,05; 0,15; 0,30 0,50; 0,80; 1,20	ungesiebt	850; 900 950; 1000	–
Luftvolumen- strom [l/h (20°C)]	Wirbelgut - Quarzsand			Sondenposition über Ruheschicht [mm]
	Fraktion [mm]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Ruheschicht [mm]	
240	0,25 – 0,315	2650	30	15

In Tabelle 4.2 sind die variierten Versuchsparameter, wie Wirbelschichttemperatur, Feststoff, Feststoffmenge und -körnung, sowie konstante Anlagen- und Prozessparameter, wie Sondenposition, Luftvolumenstrom, Wirbelgutkörnung, -dichte und -ruheschichthöhe, zusammengefasst. Die Angaben zur Feststoffkörnung entsprechen dem mittleren Korndurchmesser einer Siebfraction.

Während der Einsatz unterschiedlicher Körnungen Aussagen über die Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Korngröße ermöglichen soll (Teilkomplex II), dienen die Experimente des Teilkomplexes I zur Bestimmung der Masseabhängigkeit des Vergasungsvorganges am Gesamtumsatzprozess.

#### 4.4.2 Einfluss des Vergasungsmittels auf den Feststoffumsatz

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, mit Hilfe der Gaspotentiometrie eine analytische Methode zu entwickeln, die Aussagen zum Konversionsverhalten von Feststoffen unter verschiedenen Vergasungsbedingungen und kinetische Parameter der Feststoffvergasung in der Wirbelschicht liefert. Sowohl Prinzip als auch Umfang dieser Untersuchungen sollen wiederum erläutert werden.

#### **Versuchsablauf**

Der Versuchsablauf beinhaltet im Wesentlichen die unter Kap. 4.4.1 beschriebenen Maßnahmen zur Inbetriebnahme der Anlage (Aufheizen des LWSR auf Vergasungstemperatur, Herstellung der Betriebsbereitschaft aller Messeinrichtungen sowie des Computermessplatzes, Wägen der Feststoffproben in Schlenkgefäßen). Um der gegenüber Teilkomplex I und II erweiterten Zielstellung Rechnung zu tragen, sind unterschiedliche Vergasungsmittel (VM) zu verwenden und somit zusätzliche Maßnahmen erforderlich. Das betrifft zum einen die VM-Bereitstellung zum anderen die Handhabung der Feststoffeinwaagen.

Die Bereitstellung sowohl eines konstanten Volumenstromes als auch einer gleichmäßigen Zusammensetzung binärer bzw. ternärer Gasgemische wird durch das Zusammenwirken von Nadelventilen, Kegelströmungsmesser und einer Mischapparatur realisiert. Im Fall der Untersuchungen mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  als VM bzw. VM-Komponente ist zudem die WDDE in Betrieb zu nehmen. Gleiches gilt für die elektrischen Heizbänder, welche eine Taupunktunterschreitung im Inneren der LWSR-Zuleitungen verhindern sollen.

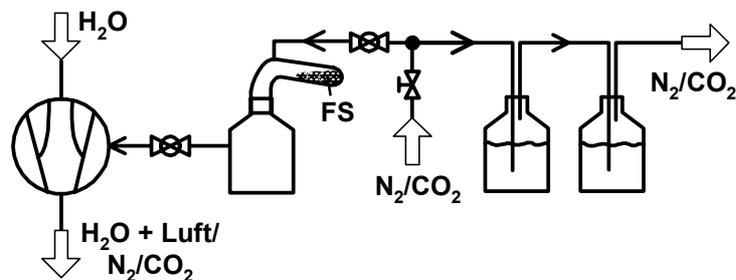
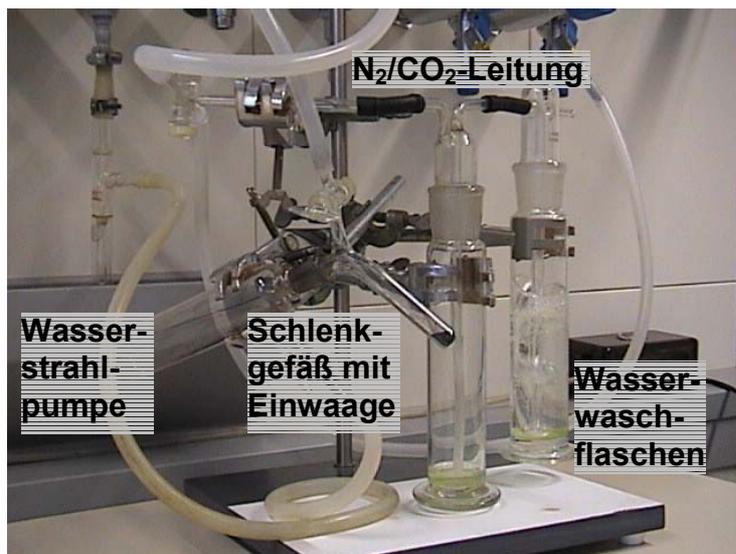


Abb. 4-7: Sekuriervorrichtung für Schlenkgefäße

Zur Vermeidung eines unerwünschten Lufteintrages in den Reaktor über das Schlenkgefäß wird selbiges vor dem Eintrag der Feststoffeinwaage in die Wirbelschicht vollständig mit  $N_2$  bzw.  $CO_2$  gefüllt. Dazu dient eine Sekuriervorrichtung (Abb. 4-7), die es ermöglicht, das Schlenkgefäß mehrmals abwechselnd per Wasserstrahlpumpe zu evakuieren und mit  $N_2$  bzw.  $CO_2$  zu spülen. Die Gaszufuhr in das Schlenkgefäß wird bis kurz nach dem Eintrag der Feststoffprobe in den LWSR aufrechterhalten und dann durch Verdrehen eines Glaskükens unterbrochen.

### Versuchsparameter

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden als Vergasungsmittel Luft,  $CO_2$ ,  $H_2O_{(g)}$  sowie ein Gemisch aus  $CO_2$  und  $H_2O_{(g)}$ , letzteres auch in unterschiedlichen Zusammensetzungen, mit konstantem Gehalt bzw. Konzentrationsverhältnis im Reaktionsgas verwendet. Eine Bestimmung der jeweiligen Reaktionsordnung erforderte die Einstellung mehrerer VM-Konzentrationen (Teilkomplex IV). Als Verdünnungsmittel stand  $N_2$  zur Verfügung. Das Dreiecksdiagramm (Abb. 4-8) veranschaulicht die verwendeten VM-Variationen, die keine  $O_2$ -Komponente aufweisen. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung unterstöchiometrischer Umsatzvorgänge mit Luft wurden verschiedene  $O_2/N_2$ -Gemische erstellt.

Tabelle 4-3 stellt alle Parameter des zweiten Versuchskomplexes dar. Die in Tabelle 4-2 aufgeführten konstanten Anlagen- und Prozessparameter werden unverändert übernommen. Angaben zum VM-Gemisch  $H_2O_{(g)}/CO_2$  in der Zeile „VM/ $V_{N_2}$ “ beziehen sich im Teilkomplex III nicht auf den  $N_2$ -Anteil im Gas, der in diesem Fall Null beträgt, sondern geben die Anteile von  $H_2O_{(g)}$  und  $CO_2$  wieder.

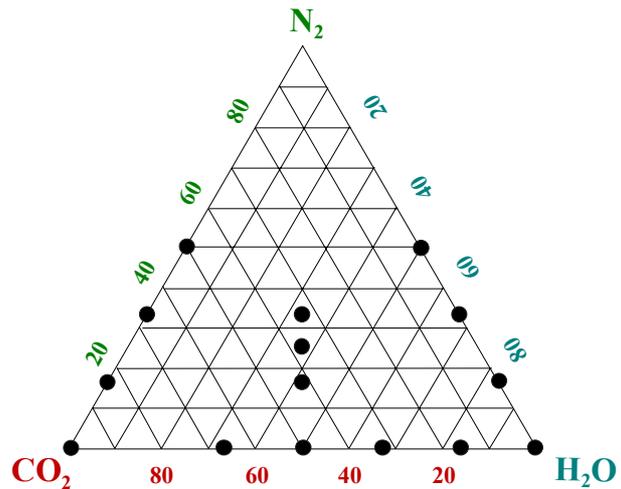


Abb. 4-8: VM-Variationen aus  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O_{(g)}$

Tabelle 4-3: Versuchsp Parameter zur Bestimmung quantitativer Parameter der Vergasung

Vergasungs- mittel	$O_2$		$CO_2$		$H_2O_{(g)}$		$H_2O_{(g)}/CO_2$	
	III	IV	III	IV	III	IV	III	IV
$V_{VM}/V_{N_2}$ [vol/vol]	Luft	1/2; 1/3 Luft 1/5; 1/9	1/0	1/0; 5/1 2/1; 1/1	1/0	1/0; 5/1 2/1; 1/1	1/0; 5/1 2/1; 1/1 1/2; 0/1	1/0; 5/1 3/1; 2/1
Feststoff	Bk; Bkk; Ks; Ant; Sk; Skk	Bkk	Bkk; Kh; Misc	Bkk	Bkk		Bkk	
FS-Menge [g]	0,5; 0,8; 1,2		0,05; 0,1 0,2 0,3; 0,5	0,1 0,2 0,3	0,05; 0,1 0,15; 0,2 0,3; 0,5	0,1 0,15 0,2; 0,3	0,5	0,1; 0,2 0,3
FS-Körnung [mm]	0,20 – 0,40		0,20 – 0,40		0,20 – 0,40		0,20 – 0,40	
Volumenstrom [l/h (20°C)]	240		240		240		240	
LWSR- Tem- peratur [°C]	850; 900 950; 1000	1000	850; 900 950; 1000	1000	850; 900 950; 1000	1000	950; 1000 1050	1050



## 5 MESSERGEBNISSE UND IHRE DISKUSSION

Kapitel fünf dient zur Darstellung und qualitativen Bewertung von Signalverläufen, die im Zuge der Abarbeitung des unter Kap. 4.4 vorgestellten Versuchsprogramms aufgenommen wurden. Als Messergebnis steht hierbei insbesondere die von der GSFS generierte GGZS im Vordergrund. In den Diagrammen wird sie in ihren Beträgen angegeben.

### 5.1 Umsatzverhalten von Feststoffen mit Luft

Untersuchungen zum Umsatzverhalten von Feststoffen mit temporär unterstöchiometrischem Luftangebot erfolgten in Abhängigkeit von der Einwurfmasse und der Partikelgröße des Feststoffes. Die simultan zum Abbrandversuch gemessenen Werte der GGZS sowie Sensor- und Wirbelschichttemperatur weisen in ihren Verläufen versuchsübergreifende Ähnlichkeiten auf. Diese Charakteristika als auch die formelle Vorgehensweise zur Bestimmung von direkt aus dem GGZS-Verlauf ableitbaren Kennzahlen, mit deren Hilfe eine qualitative Bewertung des Umsatzverhaltens erfolgen soll, werden zunächst erörtert.

**Signalverläufe:** Die Darstellung eines beliebigen, dennoch repräsentativen Datensatzes (Abb. 5-1) verdeutlicht die prinzipiellen Verläufe der drei Messgrößen und der errechneten  $O_2$ -Konzentration.

Nach dem Einwurf der Feststoffprobe in die Wirbelschicht zum Zeitpunkt  $t = 0$  s kommt es infolge deren Aufheizung, Trocknung, Entgasung und anschließender Fluchtigenoxidation zur totalen Erschöpfung des freien Sauerstoffes. Somit fällt die  $O_2$ -Konzentration ( $c_{O_2}$  – roter

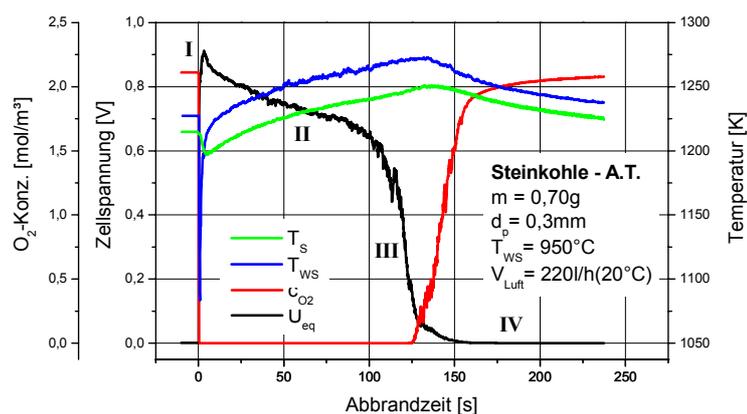


Abb. 5-1: Repräsentativer Datensatz eines Versuches mit Luft

Graph) von ihrem Ausgangswert ( $c_{O_2} = 2,1 \text{ mol/m}^3$ ) sofort auf Null. Die im Zuge der sehr schnell ablaufenden homogenen Gasphasenreaktionen (R1, R4, R7 – Kap. 3.1.1) gebildeten Eduktgase lassen die GGZS ( $U_{eq}$  – schwarzer Graph) binnen kürzester Zeit ( $\Delta t_1 \approx 5$  s) zum

Maximalwert ( $|U_{eq}| \approx 900 \text{ mV}$ ) ansteigen (Phase I). Dem schließt sich ein leicht fallendes  $U_{eq}$ -Plateau (Phase II:  $850 \text{ mV} > |U_{eq}| > 680 \text{ mV}$ ;  $\Delta t_2 \approx 90 \text{ s}$ ) an. Dessen hohes Niveau zeugt von einem Produktgas mit ausschließlich teil- und volloxidierten Komponenten. Entsprechend ist auch in dieser Phase, der Phase des unterstöchiometrischen Koksabbrandes (Vergasung:  $\lambda < 1$ ), ein vollständiger  $O_2$ -Verbrauch zu verzeichnen. Von hier erfolgt ein nahezu abrupter Übergang der GGZS zu niedrigen Werten (Phase III:  $\Delta U_{eq} \approx 630 \text{ mV}$ ;  $\Delta t_3 \approx 55 \text{ s}$ ). Dabei wird der Äquivalenzpunkt ( $|U_{eq}| \approx 350 \text{ mV}$ ;  $\lambda = 1$ ) durchlaufen, was einen Übergang vom unter- zum überstöchiometrischen Koksabbrand signalisiert [1/23]. Sodann tritt freies  $O_2$  im Produktgas auf, dessen Konzentrationswert rapide auf 75% des Ausgangswertes steigt. In der letzten Phase (IV:  $\Delta t_4 \approx 85 \text{ s}$ ) nähert sich das GGZS-Signal allmählich dem Nullpunkt, vor dessen Erreichen der Abbrandvorgang bereits abgeschlossen ist. Während der Restzeit spült der fortwährende Luftstrom das Produktgas aus den Reaktor heraus.

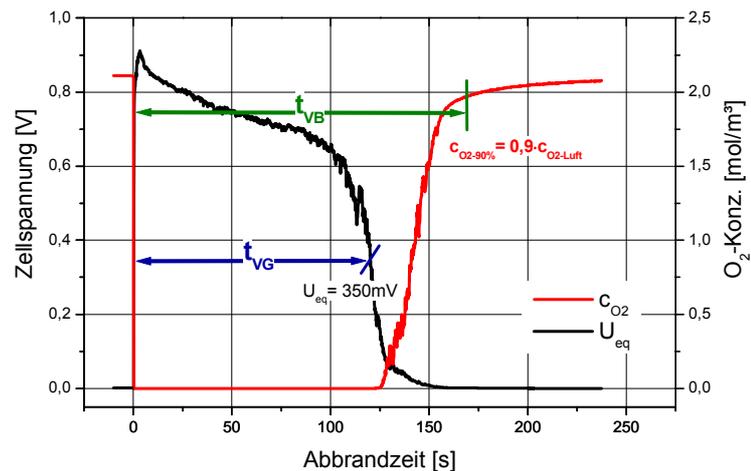
Die Temperatur der Wirbelschicht ( $T_{WS}$  – blauer Graph) fällt sofort nach dem Einwurf der FS-Probe um mehr als 150 K. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit ist eine Folge der schnell ablaufenden endothermen Prozesse in Phase I (Probenaufheizung, -trocknung, -entgasung). Der prompt wiederanstieg gen  $T_{WS}$ -Ausgangswert vollzieht sich durch den exothermen Flüchtigumsatz mit ähnlich rascher Geschwindigkeit. Der Temperaturanstieg verflacht in Phase II auf Grund einer im Vergleich zum Flüchtigumsatz geringeren Wärmeentbindung/Zeiteinheit des Koksabbrandes. Letzterer läuft zudem teilweise endotherm über R5 ab. Der flache Temperaturanstieg findet in Phase III bis zum Erreichen des Maximalwertes ( $T_{WS} \approx 1275 \text{ K}$ ) seine Fortsetzung. Er fällt zeitlich mit dem Äquivalenzpunkt zusammen, bedingt durch die hier vorliegende maximale, stöchiometrische Feststoffkonversion. Danach sinkt die Wirbelschichttemperatur langsam aber stetig gen Ausgangswert. Die Sensortemperatur ( $T_S$  – grüner Graph) verläuft im Wesentlichen analog zur Wirbelschichttemperatur. Hauptunterscheidungsmerkmale sind einerseits niedrigere  $T_S$ -Werte, andererseits die spätere sowie stärker gedämpfte Registrierung von Temperaturänderungen in der Wirbelschicht. So durchläuft  $T_S$  seinen maximalen Wert ca. 10 s später als  $T_{WS}$  und der anfängliche Temperaturabfall fällt mit 20 K weitaus geringer aus. Diese Differenzen sind auf unterschiedliche Wärmeübergangsbedingungen vom Reaktionsgas zum Thermoelement im Inneren der Sensorspitze gegenüber dem in der Wirbelschicht zurückzuführen. Die durch den Koksabbrand bewirkte Temperaturänderung an der Sensorspitze hat nach CHALAKOV [5/1] einen geringen Einfluss auf das GGZS-Signal ( $\Delta U_{eq} < 0,1\%$ ; Kap. 3.3.3), so dass die gemessenen  $U_{eq}$ -Werte nicht temperaturkorrigiert werden mussten.

**Kennzahlen:** Die qualitative Bewertung des Umsatzverhaltens von Feststoffen unter Vergasungsbedingungen soll anhand von drei Kennzahlen erfolgen:

- Abbrandzeit –  $t_{VB}$  [s]
- Vergasungszeit –  $t_{VG}$  [s]
- Vergasungszeitanteil am Abbrandprozess –  $VA$  [%]

Sie sind nicht im Sinne verfahrenstechnischer Ähnlichkeitskennzahlen zu verstehen, sondern als charakteristische Größen für den Abbrandvorgang mit Vergasungsanteil.

Die Abbrandzeit  $t_{VB}$  wird mit Hilfe des  $O_2$ -Konzentrationsverlaufes ( $c_{O_2}$  – roter Graph) bestimmt (Abb. 5-2). Sie umfasst die Zeitspanne (grüner Pfeil) von der ersten Konzentrationsänderung nach dem Probeneinwurf bis zum Zeitpunkt, an dem die  $O_2$ -Konzentration ( $c_{O_2-90\%}$ ) 90% des



**Abb. 5-2:** Bestimmung der Kennzahlen  $t_{VB}$  und  $t_{VG}$

Wertes in Luft ( $c_{O_2-Luft}$ ) wieder erreicht hat. Diese Vorgehensweise bedeutet keine willkürliche Verkürzung der Abbrandzeit. Sie beruht lediglich auf dem Fakt, dass mit dem Ende des Abbrandprozesses das gebildete Produktgas nicht abrupt aus dem Reaktionsraum verschwindet, sondern vom Luftstrom nur allmählich ausgetragen wird. Ein Nachweis, dass dieser Spülvorgang in der nach obiger Berechnungsformel bestimmten Zeitspanne abläuft, kann jedoch nicht erbracht werden. Seine Größenordnung beruht lediglich auf Abschätzungen (Reaktionsraum, VM-Volumenstrom) [5/2].

Die Vergasungszeit  $t_{VG}$  entspricht dem Zeitbereich (blauer Pfeil), in dem unterstöchiometrische Abbrandbedingungen ( $|U_{eq}| > 350 \text{ mV}$  – schwarzer Graph) im Reaktionsraum vorliegen [1/23].

Während Abbrand- und Vergasungszeit direkt aus den im Datensatz enthaltenen Größenverläufen abgeleitet werden, stellt der Vergasungszeitanteil  $VA$  eine Rechengröße dar, die den prozentualen Anteil der Zeit des unterstöchiometrischen Koksabbrandes am Gesamt-abbrandprozess quantifiziert. Die Einführung dieser Kennzahl soll dazu dienen, Aussagen über die Feststoffnutzung zur Generierung von Synthesegas treffen zu können.

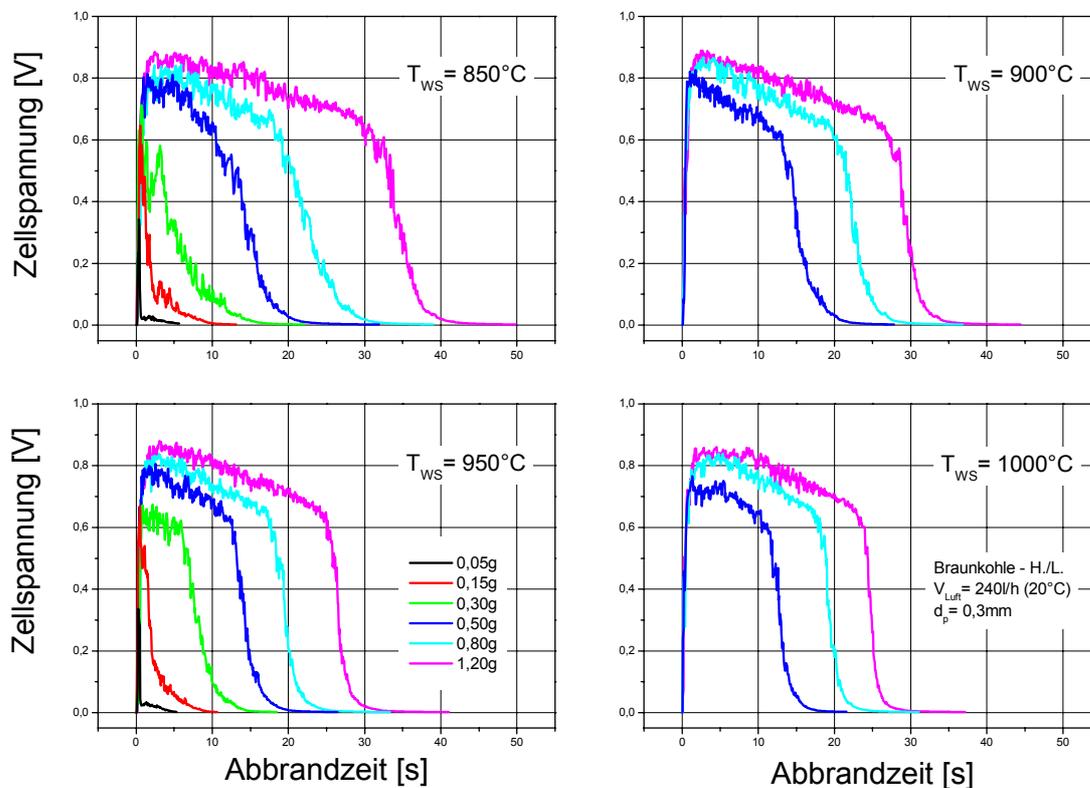
Die Kennzahlen  $t_{VB}$  und  $t_{VG}$  weisen einen mittleren relativen Fehler von 1,4 bzw. 3,1% auf. Ihre Fehlerbestimmung erfolgte anhand reproduzierter Versuche im Teilkomplex I und II.

### 5.1.1 Einfluss der Feststoffmenge

Zur Bestimmung des Probenmangeneinflusses auf das Vergasungsverhalten der Feststoffe wurden verschiedene Einwaagen bei vier unterschiedlichen Wirbelschichttemperaturen, ansonsten aber konstanten Parametern, mit Luft umgesetzt (Teilkomplex I, Kap. 4.4.1). Für jeden untersuchten Feststoff erfolgt zunächst eine Beschreibung der GGZS-Verläufe, anschließend deren qualitative Bewertung zum Vergasungsverhalten des Feststoffes anhand der oben eingeführten Kennzahlen. Vorab soll darauf hingewiesen werden, dass auf Grund der halbkontinuierlich durchgeführten Versuche eine umgekehrt proportionale Beziehung zwischen der eingeworfenen Probemenge und dem über den Gesamtabbrandprozess durchschnittlich herrschenden  $\lambda$ -Wert besteht.

#### Braunkohle – Halle/Leipzig

Die bei der Konversion von Braunkohle – H./L. mit Luft generierten GSFS-Signale nehmen die in Abb. 5-3 dargestellten zeitlichen Verläufe an. Dabei verändern sie mit zunehmender Einwurfmasse ihre Charakteristik. Während der Umsatz kleiner Massen (0,05 u. 0,15 g) durch einen Entgasungspeak und den sich anschließenden, eindeutig abzugrenzenden Restkoksabbrand mit niedrigem GGZS-Niveau gekennzeichnet ist, wird er für höhere

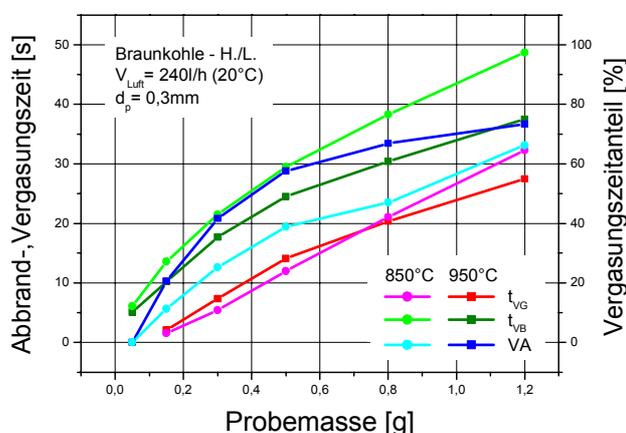


**Abb. 5-3:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlemassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

Probemassen (0,8 u. 1,2 g) durch den zuvor diskutierten, für Versuche mit ausgeprägtem Vergasungsanteil allgemein gültigen GGZS-Verlauf charakterisiert. Einzig der Übergang von Phase I zu II, d.h. vom GGZS-Maximum zum -Plateau, erfolgt im Unterschied zum repräsentativen Schema fließend, ohne zeitlich abgegrenzt werden zu können. Die mittleren Probemassen (0,3 u. 0,5 g) bilden einen Übergangsbereich sowohl in Bezug auf die GGZS-Höhe als auch die Umsatzzeit. Mit steigender Probemasse kommt es einerseits zur zeitlichen Ausdehnung des GGZS-Plateaus, andererseits fällt die Vergrößerung des GGZS-Maximums geringer aus. Dabei nähert sich der Maximalbetrag einem Grenzwert, der die Redoxverhältnisse der bei Reaktortemperatur im Gleichgewicht befindlichen Gase widerspiegelt.

Diese massenabhängigen GGZS-Verlaufsänderungen treffen grundsätzlich, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung, auf alle vier untersuchten Temperaturniveaus zu. So bewirkt die Temperaturerhöhung eine Plateauausbildung bei geringeren Probemassen (vgl. 0,30 g – 850 u. 950°C) sowie eine Verkürzung des Plateaus und der Abbrandzeit.

Letztere wird auch in Abb. 5-4 ersichtlich. Das Diagramm zeigt die massenabhängigen Kennzahlenverläufe von Braunkohle für die Reaktortemperaturen 850°C und 950°C. Bei beiden Temperaturen steigt die Abbrandzeit  $t_{VB}$  annähernd linear mit der Bk-Probemasse, wobei die Temperaturerhöhung von 100 K eine ca. 25%ige Verringerung der Abbrandzeit verursacht. Der lineare Zusammenhang gilt für das gesamte Probemassenspektrum und wurde schon von LORENZ [1/23] beschrieben.



**Abb. 5-4:** Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Braunkohle mit Luft bei 850 u. 950°C

Ebenfalls linearer Natur ist die Beziehung zwischen Vergasungszeit  $t_{VG}$  und Probemasse. Sie verläuft für 850°C Reaktortemperatur intensiver mit der Konsequenz, dass die Temperaturerhöhung von 100 K für geringe Probemassen längere Vergasungszeiten bewirkt, hingegen kürzere für große Massen. Um diese Umkehrung deuten zu können, sind zunächst grundsätzliche Überlegungen zur Vergasung anzustellen:

Fällt die Umsatzgeschwindigkeit von Kohlenstoff mit  $O_2$  sehr groß aus, dann kommt es infolge der vollständigen Erschöpfung des freien  $O_2$  im Oxidationsmittel zum  $CO$ -Über-

schuss und somit zur Erzeugung reduzierender Bedingungen im Produktgas. In diesem Fall verbrennt der Feststoff unterstöchiometrisch, er vergast. Fällt hingegen die Umsatzgeschwindigkeit von Kohlenstoff mit O<sub>2</sub> sehr klein aus, dann stellt sich kein CO-Überschuss ein. Andererseits treten freie O<sub>2</sub>-Moleküle im Produktgas auf, die dort oxidierende Bedingungen erzeugen. Die FS-Konversion verläuft demzufolge überstöchiometrisch. Das Umkippen reduzierender Verhältnisse in oxidierende und damit die Beendigung des Vergasungsprozesses wird durch das Unterschreiten eines FS-Mindestangebotes  $A_k$  ausgelöst, das zur Aufrechterhaltung der Feststoffvergasung an der schrumpfenden Partikeloberfläche erforderlich ist. Folglich steht  $A_k$ , wie die Umsatzgeschwindigkeit (Kap. 2.1.2), in Abhängigkeit zu Stoffeigenschaften (Reaktivität, Aschegehalt) und Prozessgrößen (Temperatur, Partikelgröße).

Die durch Vergasung umgesetzte Feststoffmenge (Gl. 5.1 – linke Seite) entspricht dem Produkt aus der durchschnittlichen Vergasungsgeschwindigkeit  $v$  und der Zeitspanne  $t_{VG}$  (Vergasungszeit), die ausgehend vom Ausgangsfeststoffangebot  $A_o$  bis zum Erreichen des  $A_k$ -Wertes verstreicht

$$A_o - A_k = v \cdot t_{VG} . \quad \text{Gl. 5.1}$$

Steht  $n_P$  für die Anzahl der Partikel einer Feststoffprobe und stellen  $a_o$  sowie  $a_k$  die partikelspezifischen Größen von  $A_o$  bzw.  $A_k$  dar, dann ergibt sich für die Vergasungszeit

$$t_{VG} = \frac{n_P \cdot (a_o - a_k)}{v} . \quad \text{Gl. 5.2}$$

Im konkreten Fall der Bk-Konversion mit Luft weisen Proben mit einer Masse  $m < 0,7$  g längere Vergasungszeiten für 950°C auf als für 850°C (Abb. 5-4)

$$\frac{t_{VG-950^\circ\text{C}}}{t_{VG-850^\circ\text{C}}} > 1 . \quad \text{Gl. 5.3}$$

Werden für 850 und 950°C Gleichungen der Form 5.2 in 5.3 eingesetzt und gelten

$$a_{k-950^\circ\text{C}} = a_{k-850^\circ\text{C}} + \Delta a_k \quad \text{Gl. 5.4}$$

$$v_{950^\circ\text{C}} = v_{850^\circ\text{C}} + \Delta v , \quad \text{Gl. 5.5}$$

dann folgt (s. Anhang für ausführliche Herleitung)

$$\frac{|\Delta v|}{v_{850^\circ\text{C}}} < \frac{|\Delta a_k|}{a_{o-850^\circ\text{C}} - a_{k-850^\circ\text{C}}} . \quad \text{Gl. 5.6}$$

Die Partikelanzahl  $n_p$  ist auf Grund der gleichen Probemasse und Partikelgröße für beide Temperaturen identisch und nimmt daher keinen Einfluss auf die Verhältnisgleichung. Folglich kann das Resultat in Gl. 5.3 dadurch erklärt werden, dass die relative Zunahme der Vergasungsgeschwindigkeit kleiner ausfällt als die Verringerung des FS-Mindestangebotes bezogen auf die infolge Vergasung umgesetzte FS-Menge. Die zur Aufrechterhaltung reduzierender Produktgasbedingungen notwendige FS-Menge nimmt bei 850°C einen gegenüber 950°C derart großen Wert an, dass sie trotz niedrigerer Vergasungsgeschwindigkeit früher erreicht wird. Für Probemassen  $m > 0,7$  g kehrt sich das Verhältnis der Vergasungszeiten (Gl. 5.3) um, demzufolge auch die Beziehung in Gl. 5.6.

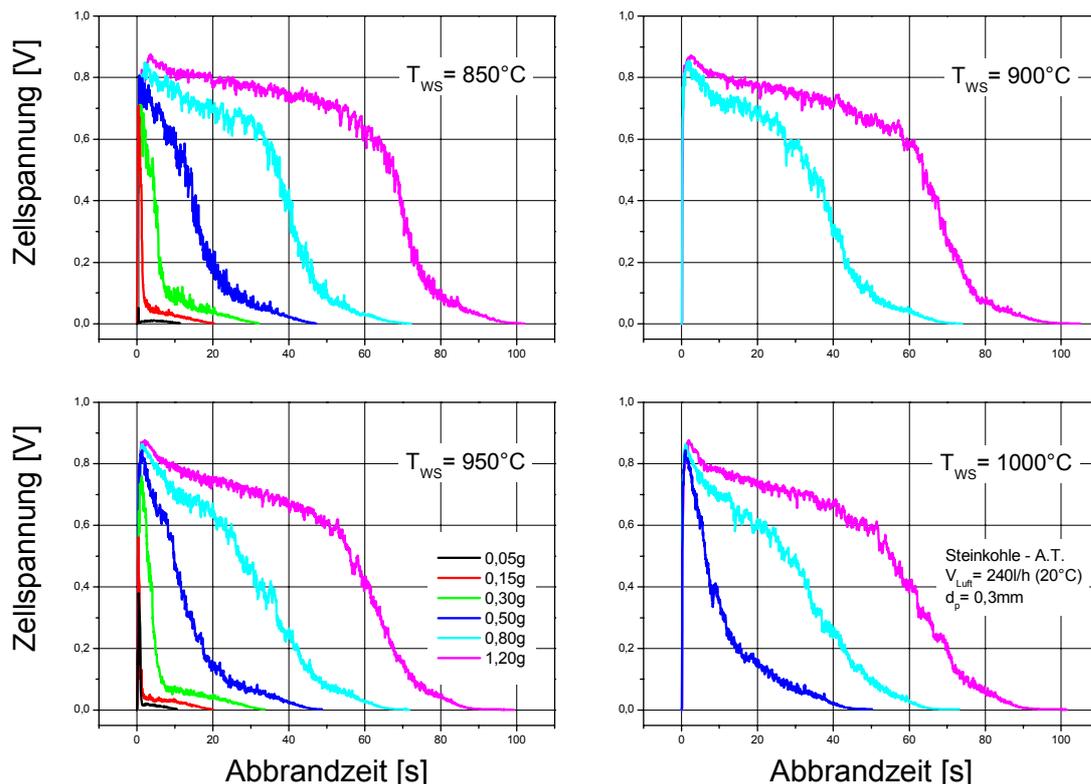
Weiterhin ist in Abb. 5-4 ein äquidistanter Verlauf der  $t_{VG}$ - und  $t_{VB}$ - Kennzahlen zu beobachten. Dieser Umstand lässt auf einen zeitlich konstanten, von der Einwurfmasse unabhängigen überstöchiometrischen Abbrandanteil schließen. Im Umkehrschluss bedeutet es, dass zusätzliche Feststoffmassen gänzlich durch Vergasung umgesetzt werden.

Der Vergasungszeitanteil  $VA$  am Gesamtprozess nimmt folglich mit steigender Masse bzw. fallendem  $\lambda$ -Wert zu, anfänglich stark, dann in abgeschwächter Form. Obwohl bei 850°C weniger intensiv, fällt dieser Qualitätsschnitt für beide Temperaturen mit der Probemasse  $m = 0,5$  g zusammen. Der damit einhergehende  $\lambda$ -Wert kann als oberer Grenzwert betrachtet werden, um einen angemessenen Anteil des Feststoffes per Vergasung umzusetzen. Wesentlich niedrigere  $\lambda$ -Werte beeinflussen die Produktgaszusammensetzung (Plateauannäherung) als auch die anteilig vergaste Feststoffmenge nur noch in geringem Maße.

### **Steinkohle – Arthur Taylor**

Die GGZS-Verläufe der südafrikanischen Steinkohle – A.T. (Abb. 5-5) verändern, wie schon zuvor für Bk zu beobachten, mit erhöhter Probemenge ihre Charakteristik. Als zusätzliches Merkmal entsteht ein ausgeprägter Übergang von Phase I zu II, der mit steigender Temperatur noch an Intensität gewinnt. Die Erscheinung liegt grundsätzlich in dem unterschiedlich schnell ablaufenden Umsatz der flüchtigen und festen Kohlebestandteile begründet. Wie stark deren Ausprägung ausfällt, hängt von dem Mengenverhältnis, der zeitlichen Überlagerung beider Abbrandformen und der Reaktivitätsdifferenz ab.

Weiterhin sind im Vergleich zu Bk die einzelnen Phasen länger, d.h. die GGZS-Plateauzeitspanne (II), der Übergang vom unter- zum überstöchiometrischen Koksabbrand (III) und der Restkoksabbrand bei O<sub>2</sub>-Überschuss (IV). Sicherlich muss dafür der doppelt so hohe Anteil an fixem Kohlenstoff  $C_{fix}$  von Sk (59 Ma%) als ein Grund angeführt werden.

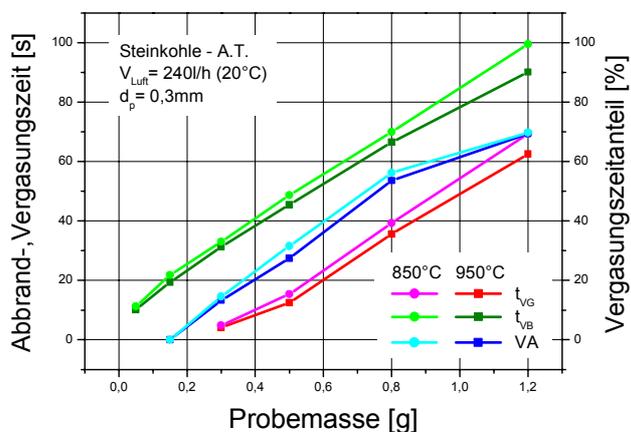


**Abb. 5-6:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlemassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

Dieser erklärt jedoch nicht die niedrigeren GGZS-Werte. Hierfür kommt vorrangig eine geringere Koksreaktivität in Frage, die mit zu den Phasenverlängerungen beiträgt.

Die Berechnung der Kennzahlen zeigt für die  $t_{VB}$ -Verläufe eine direkt proportionale Abhängigkeit zur eingeworfenen Probemasse (Abb. 5-6). Dieser Sachverhalt deutet auf gleiche Konversionsgeschwindigkeiten der unter- und überstöchiometrischen Prozesse hin.

Bei 950°C Reaktortemperatur wird die Steinkohle durchschnittlich 10% schneller umgesetzt als bei 850°C. Verglichen zur Änderung der Bk-Abbrandzeiten ( $\approx 25\%$ ) wirkt eine Temperaturerhöhung im erheblich geringeren Umfang. Zudem nimmt der Abbrandprozess von Steinkohle doppelt so viel Zeit in Anspruch. Das lässt neben der  $C_{fix}$ -Mengendifferenz als Ursache auf eine niedrigere Reak-

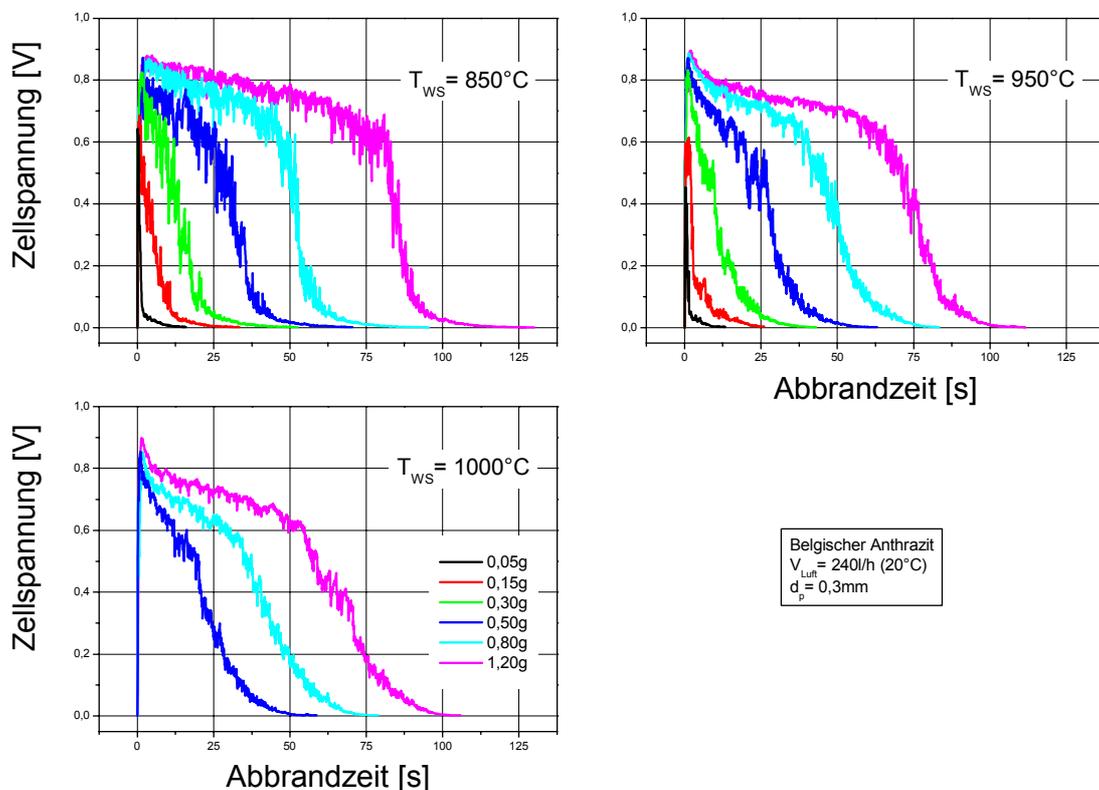


**Abb. 5-5:** Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Steinkohle mit Luft bei 850 u. 950°C

tivität von Steinkohle schließen. Letztere bedingt einen größeren  $A_k$ -Wert. Folglich tritt Vergasung erst bei der Probemasse  $m = 0,3$  g ein. Der relativ geringe Temperatureinfluss führt zu kürzeren Vergasungszeiten für  $950^\circ\text{C}$  gegenüber  $850^\circ\text{C}$ . Entsprechend muss der infolge Temperaturerhöhung auftretende Effekt der auf die vergaste FS-Menge bezogenen  $A_k$ -Verkleinerung von Steinkohle als sehr gering gegenüber der relativen  $v$ -Zunahme eingestuft werden, so dass Verhältnisse wie für Bk-Probemengen  $m > 0,7$  g vorliegen. Die  $t_{VG}$ -Kennlinien von Steinkohle verlaufen im oberen Probemassenbereich ebenfalls linear. Da auch das Phänomen des äquidistanten Verlaufes von  $t_{VB}$ - und  $t_{VG}$ -Kennzahl auftritt, nimmt der Vergasungsanteil  $VA$  wiederum degressiv zu. Der nur leicht ansteigende Abschnitt der  $VA$ -Kennlinie verläuft auf ähnlich hohem Niveau ( $> 60\%$ ) wie Braunkohle, wird aber erstmals mit  $m = 0,8$  g erreicht. Hierin spiegeln sich der höhere  $C_{fix}$ -Gehalt von Sk und deren geringere Reaktivität wider.

### Belgischer Anthrazit

Anthrazit stellt nach Braun- und Steinkohle die nächst höhere Entwicklungsstufe in der Genesis pflanzlicher Substanz zu graphitischem Material dar und zeichnet sich demzufolge durch einen höheren Petrefikations- bzw. Inkohlungsgrad aus (s. Tabelle 4-1). Entspre-



**Abb. 5-7:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Anthrazitmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

chend werden Veränderungstendenzen im Abbrandverhalten von Braun- zu Steinkohle auch von Steinkohle zu Anthrazit beobachtet. Für die GGZS-Verläufe (Abb. 5-7) bedeutet das im Einzelnen die Verlängerung der Phasen II, III und IV, eine größere Differenz zwischen GGZS-Maximum und -Plateau sowie die stärker ausgeprägte Übergangskrümmung (Phase I – Phase II). Auffällig abweichend geartet erscheint die Kurvenschar der Versuche bei 850°C Reaktortemperatur, insbesondere durch die weiten GGZS-Schwankungen. Sie sind das Resultat gelegentlicher Kontakte von Blasen in der Wirbelschicht mit der Sensorspitze. Da es auf Grund der geringen Reaktivität von Anthrazit bei dieser Temperatur zu größeren Konzentrationsunterschieden der Produktgaskomponenten zwischen Emulsions- und Blasenphase kommt, registriert die GSFS infolge wechselnder Phasenbeaufschlagung stark schwankende Redoxverhältnisse. Ansonsten bleiben die für Braunkohle beschriebenen, grundlegenden Veränderungen des GGZS-Verlaufs mit zunehmender Einwurfmasse und Temperatur auch für Anthrazit gültig.

Dieser Umstand schlägt sich auch in den Kennzahlenverläufen und -beziehungen nieder (Abb. 5-8). So steigen die Abbrand- und Vergasungszeiten von Anthrazit zueinander äquidistant, linear mit der Probenmasse; eine Temperaturerhöhung bewirkt die stetige Verringerung beider Kennzahlen. Dabei wurde in Hinblick auf die beiden zuvor diskutierten Kohlen die Tendenz der  $t_{VB}$ - und  $t_{VG}$ -Verlängerung infolge des höheren Inkohlungsgrades von Anthrazit mit einhergehender Zunahme des  $C_{fix}$ -Gehalts (68 Ma%) und Abnahme der Reaktivität fortgesetzt. Der Vergasungszeitanteil nimmt für beide Temperaturen im nahezu deckungsgleichen, degressiven Verlauf Werte bis zu 70% an.

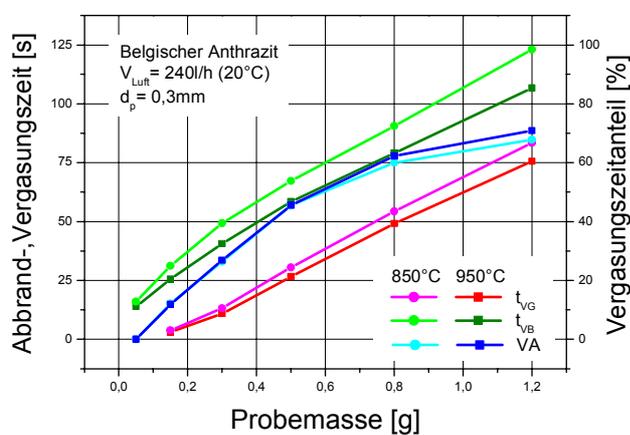
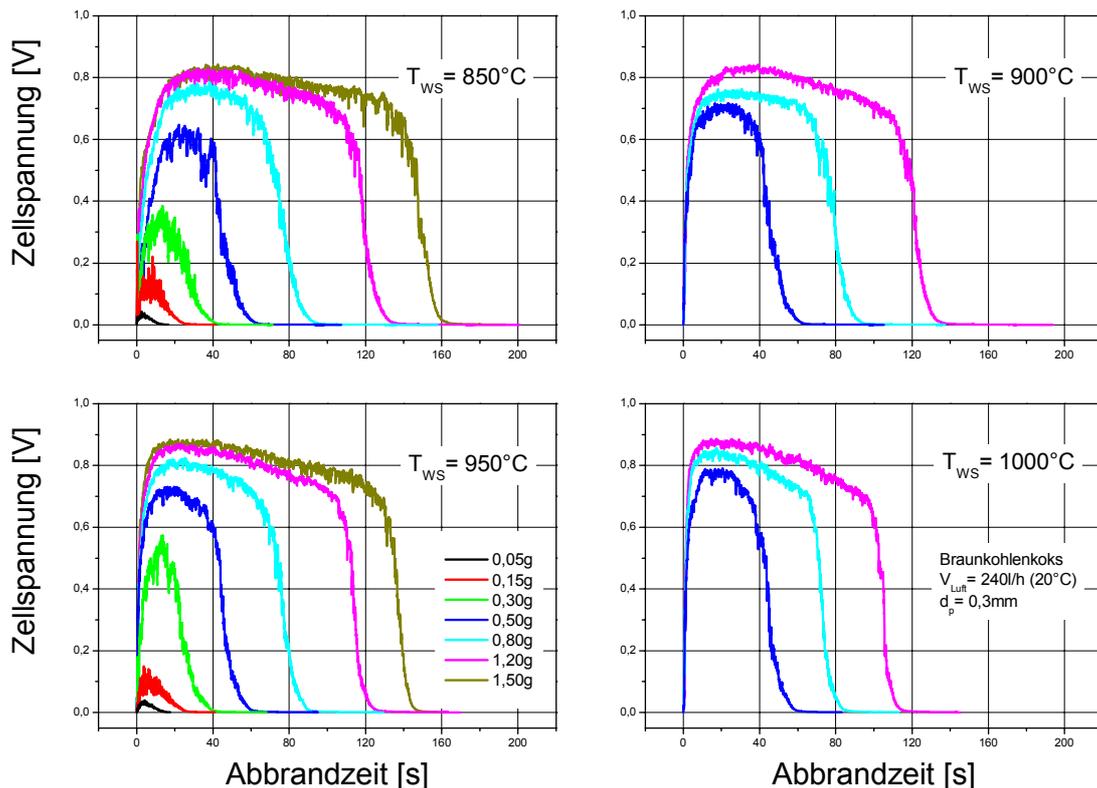


Abb. 5-8: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Anthrazit mit Luft bei 850 u. 950°C

### Braunkohlenkoks

Braunkohlenkoks weist in seinem GGZS-Gesamtbild Besonderheiten auf (Abb. 5-9), deren Ursache hauptsächlich in der thermischen Vorbehandlung – Pyrolyse – mit den daraus resultierenden Eigenschaften (Flüchtigengehalt, BET-Oberfläche, etc.) begründet liegt. So steigt, im Gegensatz zu den Kohlen, die GGZS nicht plötzlich sondern allmählich bis auf



**Abb. 5-9:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

ein Maximum an, um anschließend, in Abhängigkeit von der eingeworfenen Masse, entweder in ähnlicher, etwas gedehnter Weise zum Ausgangswert zurückzukehren (Variante 1,  $m < 0,3$  g) oder zunächst in einem Plateau annähernd konstanter, hoher Werte zu verharren (Variante 2: Phase II,  $m > 0,3$  g). Danach folgen, analog zum allgemein gültigen GGZS-Verlauf, Phase III, die verhältnismäßig schnell durchschritten wird, und der abschließende Restkoksabbrand unter  $O_2$ -Überschuß. Variante 1 charakterisiert den gänzlich überstöchiometrischen Umsatz kleiner Feststoffmassen, die zweite Variante den Umsatz großer Massen mit partieller Vergasung. Mittlere Massen bilden abermals einen Übergang bezüglich GGZS-Maximum, -Plateautestehung und Abbrandzeit. Der Fakt, dass beim Umsatz von Bkk kein erkennbarer Entgasungspeak auftritt, bedeutet nicht zwangsweise, dass keine Flüchtigkonversion stattfindet. Infolge des geringen Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen (6,4 Ma%) entstehen nur mittelhohe GGZS, die mit dem GGZS-Anstieg des einsetzenden Koksabbrandes nahtlos fortgeführt werden.

Eine Erhöhung der Reaktortemperatur bewirkt das schnellere Erreichen des Maximums als auch das Verschieben des Übergangsbereiches hin zu niedrigeren Massen. Zudem nimmt der Gesamtabbrand weniger Zeit in Anspruch.

Verglichen mit den drei Kohlen weisen die in Abb. 5-10 wiedergegebenen Kennzahlenverläufe von Bkk keine grundsätzlich anders gearteten Abhängigkeiten zur eingeworfenen Feststoffmasse und Reaktortemperatur auf. Das schließt auch die wechselnden Größenverhältnisse von  $t_{VG}$  für 850°C sowie 950°C ein und ist in Analogie zur bereits beschriebenen Verhaltensweise von Bk zu betrachten. Die angeführten Zusammenhänge zur Deutung des Sachverhaltes sollten auch auf Bkk zutreffen. In Anbetracht des sehr hohen  $C_{fix}$ -Gehaltes (77 Ma%) erscheint die nochmalige Steigerung von  $t_{VB}$  als verständlich. Auffallend sind hingegen die sehr langen Vergasungszeiten, welche sich ihrerseits in den hohen VA-Kennzahlen niederschlagen. Sie nehmen im Sättigungsbereich ( $m > 0,6$  g) Werte von 80% und darüber an. Dieser Fakt gestattet, zusammen mit dem Wissen um die hohen GGZS und somit hohen CO-Anteile im Produktgas, den untersuchten Braunkohlenkoks als einen Feststoff mit guter Vergasungsreaktivität zu bewerten.

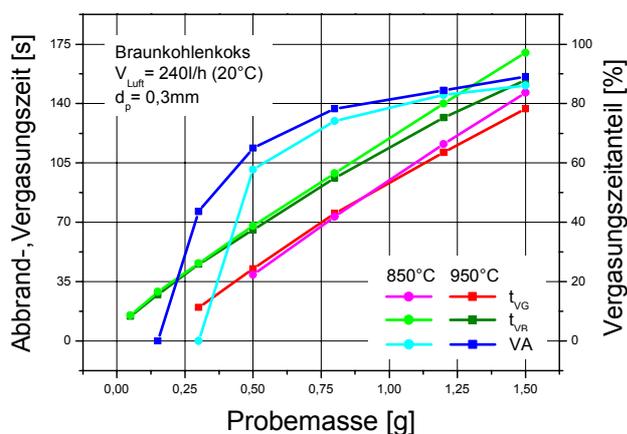
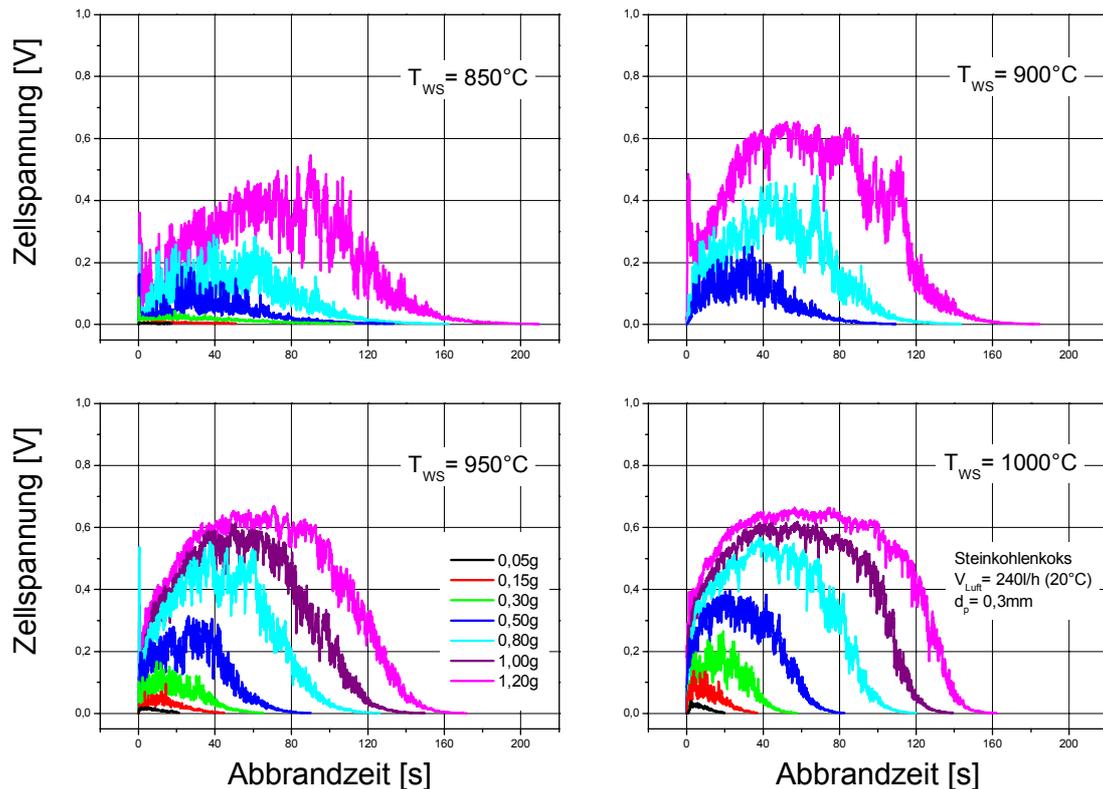


Abb. 5-10: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Bkk mit Luft bei 850 u. 950°C

### Steinkohlenkoks

Die GGZS-Verläufe von Steinkohlenkoks kommen ihrem Wesen nach am ehesten denen von Bkk nahe, so zumindest für die Untersuchungen mit großen Probenmassen bei hohen Reaktortemperaturen (Abb. 5-11). Dabei beschreiben sie eine annähernd symmetrische Glockenform: allmählicher Anstieg zum GGZS-Plateau, das gleichzeitig das Maximum darstellt; anschließend in ähnlicher Weise Rückkehr zur Ausgangszellspannung. Die GGZS erreichen vergleichsweise nur geringe Werte: bei 850°C und 900°C kommen selbst hohe Probenmassen nicht über den Äquivalenzbereich hinaus, d.h. sie verbrennen gänzlich überstöchiometrisch; bei 950°C kann erstmals von ausgeprägter Vergasungszone gesprochen werden, dennoch ist auch hier noch ein weites Oszillieren der GSFS-Signale zu vermerken (Erklärung: s. Anthrazit). Der GGZS-Verlauf von 1,2 g Einwurfmasse bei 850°C belegt durch das extreme Oszillieren in deutlicher Weise den Fakt, dass die GSFS im Äquivalenzpunkt um  $|U_{eq}| = 350 \text{ mV}$  ihre größte Empfindlichkeit aufweist [1/22]. Eine weitere Besonderheit von Skk stellt die Abgrenzung zwischen Vergasungspeak und GGZS-Verlauf des Koksabbrandes dar. Dieses Phänomen ist immer dann zu beobachten,

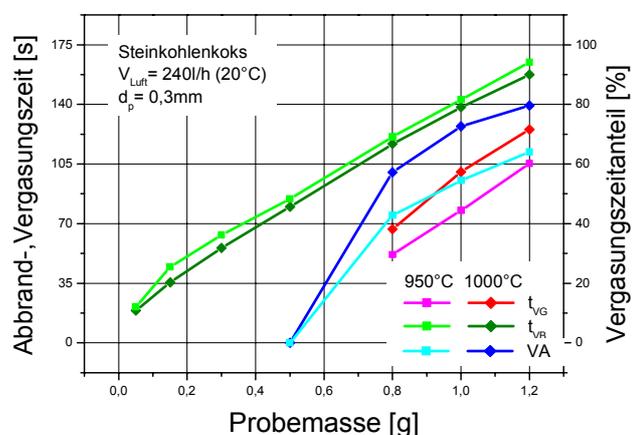


**Abb. 5-11:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlenkoksmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

wenn die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten von homogenen Konversionsreaktionen flüchtiger Brennstoffbestandteile in der Gasphase und heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen im Zuge des Koksabbaus besonders hoch ausfallen.

Oben aufgeführte Skk-Eigenheiten ausgenommen, gleichen die Veränderungen der GGZS-Verläufe mit zunehmender Masse und Temperatur grundsätzlich den für die anderen Feststoffe geschilderten Abhängigkeiten.

Abweichend zu den vorher diskutierten Feststoffen wird eine Skk-Bewertung anhand von Kennzahlenverläufen der Versuchsreihen mit  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  Reaktortemperatur vorgenommen (Abb. 5-12). Diese Vorgehensweise liegt einzig und allein darin begründet, dass bei niedrigeren Temperaturen keine Vergasung zu verzeichnen ist. Zudem



**Abb. 5-12:** Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Skk mit Luft bei  $950^{\circ}\text{C}$  u.  $1000^{\circ}\text{C}$

tritt Vergasung für die hohen Temperaturen erst mit Massen  $m = 0,8$  g und größer ein. Danach verzeichnet  $t_{VG}$  einen steileren Zuwachs als  $t_{VB}$ , was zum rapiden  $VA$ -Anstieg auf Werte um 80% für  $1000^{\circ}\text{C}$  führt. Die Temperaturverringerung um 50 K bewirkt ihrerseits eine deutliche  $t_{VG}$ -Abnahme, so dass Verhältnisse wie für Bk-Probemengen  $m < 0,7$  g vorliegen. Als Folge steigen die  $VA$ -Werte für  $950^{\circ}\text{C}$  auch nur bis zu 60% an. Der erst bei extrem hohem Massenangebot eintretende Vergasungsprozess sowie die kleinen GGZS-Werte sprechen für eine sehr niedrige Reaktivität von Skk. Diese trägt neben dem hohen  $C_{fix}$ -Gehalt (85 Ma%) zu den langen Abbrandzeiten bei.

### Klärschlamm – Mannheim

Mit Klärschlamm wurde ein Feststoff verbrannt, dessen inhomogene Zusammensetzung bereits bei einer visuellen Betrachtung hervorsteht. In den GGZS-Verläufen (Abb. 5-13) äußert sich diese Eigenschaft einerseits in Form unterschiedlich versetzter Anstiege zum Maximum, andererseits in unregelmäßigem Oszillieren für Werte oberhalb 500 mV. Darüber hinaus fällt die verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nehmende Phase IV – überstöchiometrischer Restkoksabbrand – auf, insbesondere vor dem Hintergrund des extrem geringen  $C_{fix}$ -Gehaltes (1,2 Ma%). Da die Immediatanalyse von Klärschlamm

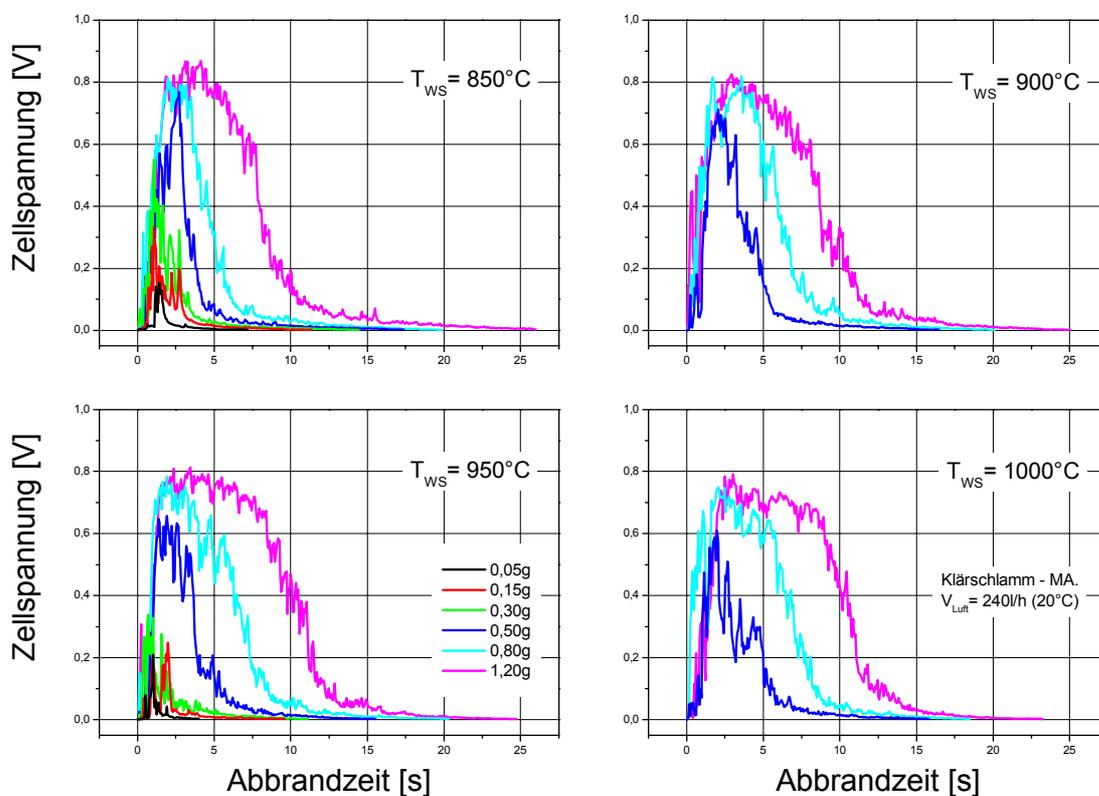


Abb. 5-13: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Klärschlamm-massen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

einen Aschegehalt von 43 Ma% ausweist, liegt die Vermutung nahe, dass der große Aschemassenanteil als Umhüllung von  $C_{fix}$  vorliegt und somit eine zusätzliche Diffusionsbarriere darstellt. Insgesamt zeigen die GGZS-Verläufe eine in den Grundzügen ähnliche Veränderung der Charakteristik im untersuchten Massenspektrum wie die zuvor diskutierten Kohlen und Kokse – GGZS-Maximumerhöhung, Plateauausbildung, schneller Übergang vom reduzierenden zum oxidierenden Bereich.

Die Wirkung einer Temperaturerhöhung auf den GGZS-Verlauf ist als nicht signifikant einzustufen und äußert sich ansatzweise in einer Plateauausweitung für Versuche mit hoher Einwurfmasse sowie Verringerung der Abbrandzeit und der GGZS-Werte.

Für den Verlauf der Kennzahlen schlagen sich diese Abhängigkeiten gemäß Abb. 5-14 nieder: Demzufolge wurden für Klärschlamm von allen untersuchten Feststoffen die mit Abstand geringsten Abbrandzeiten gemessen. Da vorrangig flüchtige Bestandteile (50 Ma%) zur unterstöchiometrischen Umsetzung von Klärschlamm beitragen und homogene Abbrandreaktionen in der Gasphase generell zügig ablaufen, nehmen die Vergasungszeiten derart niedrige Werte an, dass sich Vergasungszeitanteile von weniger als 40% ergeben.

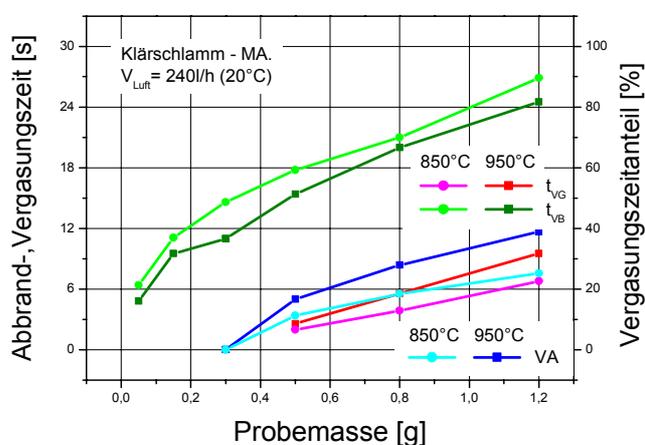


Abb. 5-14: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Klärschlamm mit Luft bei 850 u. 950°C

### 5.1.2 Einfluss der Feststoffkörnung

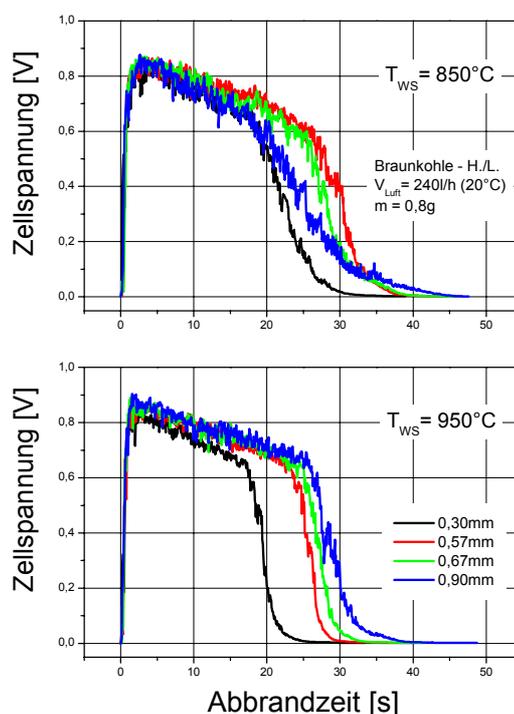
Zur Bestimmung des Feststoffkörnungseinflusses auf das Vergasungsverhalten der Kohlen und Kokse wurden verschiedene Fraktionen bei zwei unterschiedlichen Wirbelschichttemperaturen, ansonsten konstanten Parametern, mit Luft umgesetzt (Teilkomplex II, Kap. 4.4.1). Analog zu Kap. 5.1.1 erfolgt für jeden untersuchten Feststoff zunächst eine Beschreibung der GGZS-Verläufe und anschließend deren qualitative Bewertung zum Vergasungsverhalten des Feststoffes anhand der drei Kennzahlen  $t_{VB}$ ,  $t_{VG}$  und  $VA$ . Die Bewertung soll zudem Rückschlüsse zur Einflussnahme der Stofftransportvorgänge auf die Abbrandkinetik zulassen. Dabei ist generell immer der Bezug zur diskontinuierlichen Versuchsdurchführung (Batch-Experimente) zu wahren.

Relevante Versuche mit der Partikelfraktion 0,2 – 0,4 mm wurden aus dem vorherigen Kapitel (5.1.1) direkt übernommen. Darüber hinaus fanden ausschließlich größere Feststoffsiebfraktionen für die Untersuchungen Verwendung. In den Diagrammen wird die Partikelgröße als arithmetisches Mittel von Fraktionsober- und -untergrenze ausgewiesen.

### Braunkohle – Halle/Leipzig

Die Umsetzung von Braunkohle unterschiedlicher Partikelkörnung mit Luft brachte nahezu gleichbleibende GGZS-Verläufe hervor (Abb. 5-15). Ihre Charakteristik entspricht der Beschreibung großer Bk-Probenmassen in Kap. 5.1.1. Mit der Zunahme der Partikelkörnung geht eine nur geringfügige Verringerung der Plateauhöhe einher; bei 950°C Reaktortemperatur nimmt die Plateauzeitspanne kontinuierlich zu; bei 850°C wechselt deren Änderung mit steigender Partikelgröße von einer anfänglichen Verlängerung in eine Verkürzung. Eine Erklärung dieser teils gegensätzlichen Tendenzen könnte mit Hilfe der folgenden Überlegungen erfolgen:

Eine Partikelvergrößerung bewirkt generell, auf Grund der längeren Transportwege im Partikel, eine Zunahme des Diffusionswiderstandes. Daraus resultiert eine geringere FS-Vergasungsgeschwindigkeit und folglich nach Gl. 5.1 eine längere Vergasungszeit. Der Diffusionswiderstand im Partikel wirkt zudem hemmend auf den Gasaustausch. Ein Mindestaustausch an Edukt- und Produktgasen muss jedoch gewährleistet sein, um die reduzierende Atmosphäre in der Wirbelschicht aufrechtzuerhalten. Mit fortschreitendem Vergasungsprozess wird die Ascheschicht als Transportbarriere zum unverbrannten Restkoks so stark, dass der Diffusionswiderstand den Mindestgasaustausch unterbindet. Große Partikel erreichen diesen Zustand bei großer Restkoksmenge. Der damit korrelierende  $a_k$ -Wert fällt hoch aus, folglich die Vergasungszeit nach Gl. 5.2 niedrig. Inwieweit die Vergasungszeit infolge der Verwendung größerer



**Abb. 5-15:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlefraktionen mit Luft bei unterschiedl. Temperaturen

FS-Körnung verändert wird – Verlängerung oder Verkürzung, kann auf Grundlage der Gleichungen 5.1 und 5.2 abgeschätzt werden. Im konkreten Fall des Bk-Umsatzes bei 950°C verbrennt die Probe mit Partikeln des mittleren Durchmessers  $d_p = 0,90$  mm länger unterstöchiometrisch als die mit  $d_p = 0,67$  mm (Abb. 5-16)

$$\frac{t_{VG-0,67mm}}{t_{VG-0,90mm}} < 1. \quad \text{Gl. 5.7}$$

Werden für 0,67 mm und 0,9 mm Gleichungen der Form 5.2 in 5.7 eingesetzt und gelten

$$a_{k-0,67mm} = a_{k-0,90mm} + \Delta a_k \quad \text{Gl. 5.8}$$

$$V_{0,67mm} = V_{0,90mm} + \Delta V \quad \text{Gl. 5.9}$$

$$n_{P-0,90mm} = n_{P-0,67mm} \cdot Y^3 \quad \text{Gl. 5.10}$$

mit  $Y$  als Verhältnis des kleineren Partikeldurchmessers zum größeren, dann folgt (s. Anhang für ausführliche Herleitung)

$$\left(1 + \frac{|\Delta V|}{V_{0,90mm}}\right) > 2,42 \cdot \left(1 + \frac{|\Delta a_k|}{a_o - a_{k-0,90mm}}\right). \quad \text{Gl. 5.11}$$

Für einen Wechsel von großen Partikeln zu kleinen kann folglich das Resultat in Gl. 5.7 dadurch erklärt werden, dass die relative Zunahme der Vergasungsgeschwindigkeit (Gl. 5.11: linke Seite) um ein Mehrfaches (Hebelwert – 2,42) stärker ausfällt als die Verringerung des FS-Mindestangebotes bezogen auf die infolge Vergasung umgesetzte FS-Menge (Gl. 5.11: rechter Klammerausdruck).

Die  $t_{VG}$ -Kennlinien in Abb. 5-16 verdeutlichen noch einmal die Abhängigkeit der Vergasungszeit zur Partikelgröße und Reaktionstemperatur. Die  $t_{VG}$ -Kennlinie für 850°C weist eine Verlaufsänderung auf, die mit zunehmender Partikelgröße eine Umkehrung der Beziehung in Gl. 5.11 vermuten lässt. Folglich gewänne die  $a_k$ -Vergrößerung im Vergleich zur  $v$ -Abnahme an Bedeutung. Mit einer Erhöhung der Partikelgröße nimmt  $t_{VG}$  für 950°C gegenüber 850°C anfänglich kleinere dann größere Werte an. Diese wechselnden Ver-

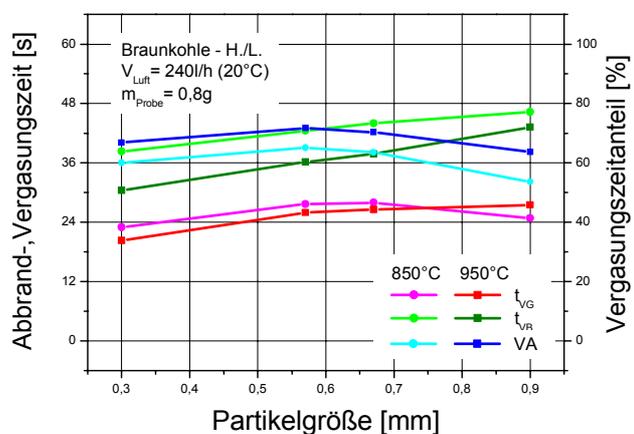


Abb. 5-16: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Braunkohle mit Luft bei 850 u. 950°C

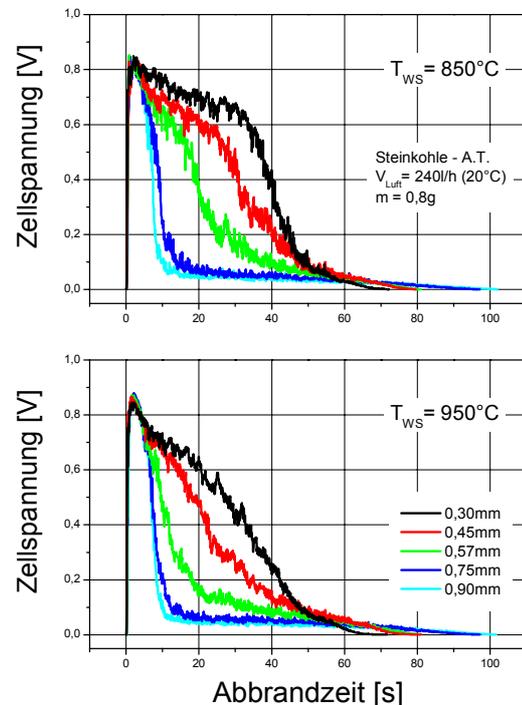
hältnisse sind in Analogie zu den Ausführungen für Braunkohle in Kap. 5.1.1 zu betrachten. Demnach würde der  $t_{VG}$ -Kennlinienschnittpunkt in Abb. 5-4 mit einer Einwurfmasse  $m > 0,8$  g korrelieren, sofern die Partikelgröße  $d_p = 0,9$  mm Anwendung fände.

Die  $t_{VB}$ -Kennlinien steigen linear mit zunehmender Partikelgröße, für  $950^\circ\text{C}$  steiler als für  $850^\circ\text{C}$ . Die daraus resultierende Annäherung der zwei Verläufe zeugt von einem geringeren Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Konversionsgeschwindigkeit. Dieser Sachverhalt ist als Anzeichen für einen wachsenden Stofftransportwiderstand in die Größenordnung des Widerstandes der chemischen Reaktion zu werten. Er scheint den von MULCAHY und SMITH [5/3] beschriebenen Zusammenhang zwischen fallendem Temperaturwert, bei dem ein Wechsel vom chemisch kontrollierten zum diffusiv kontrollierten Mechanismus erfolgt, und steigender Partikelgröße zu bestätigen.

### Steinkohle – Arthur Taylor

Die Abbranduntersuchungen von Steinkohle mit unterschiedlicher Partikelgröße ergaben eine grundsätzliche Änderung der GGZS-Verlaufscharakteristik (Abb. 5-17): Vom gänzlich ausgeprägten, alle vier Phasen aufweisenden Verlauf für kleine Partikelkörnungen zum Verlauf mit Entgasungspeak und anschließendem Koksabbrand im überstöchiometrischen Bereich für große Partikelkörnungen. Die Zunahme der Partikelgröße geht mit einer GGZS-Plateauverkürzung und Niveaubsenkung einher. Weiterhin wird Phase III – Übergang von reduzierender in oxidierende Atmosphäre – schneller durchlaufen.

Andererseits bleibt das GGZS-Maximum in seiner Höhe trotz zunehmender Körnung unverändert. Dieser Fakt kann als Indiz für die in Phase I stattfindende Konversion der flüchtigen FS-Bestandteile gewertet werden, da sie bei Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 500 und 1000 K/s nahezu unabhängig von der Partikelgröße sehr schnell in die Gasphase strömen und dort oxidieren [5/4].

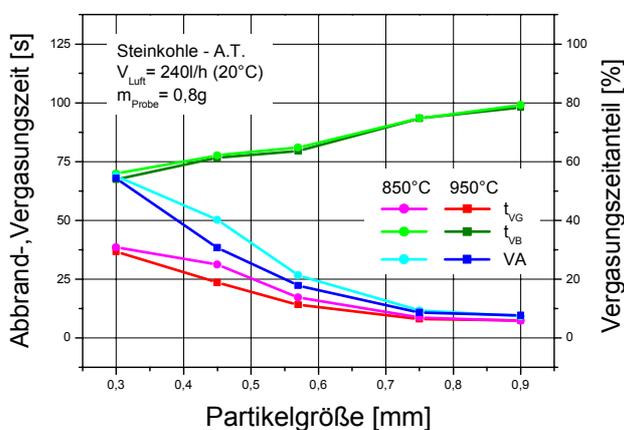


**Abb. 5-17:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlefraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

Die oben ausgeführten Veränderungen im GGZS-Erscheinungsbild treffen sowohl auf 850°C als auch auf 950°C Reaktortemperatur zu.

Die  $t_{VG}$ -Kennlinienverläufe in Abb. 5-18 belegen, dass bereits mit relativ kleiner Zunahme der Partikelfraktion (0,4 – 0,5 mm) eine gegenüber der Standardfraktion wesentliche  $t_{VG}$ -Verringerung stattfindet. Diese Änderung nimmt im Zuge der Partikelerhöhung allmählich ab, so dass für Sk-Partikelfraktionen größer 0,7 – 0,8 mm eine Stabilisierung der  $t_{VG}$ -Werte auf niedrigem Niveau eintritt. Damit einher geht die stetige Verringerung des zeitlichen Umfangs der Koksvergasung. Im stabilen Bereich erfolgt dann vorrangig nur noch die unterstöchiometrische Umsetzung flüchtiger FS-Bestandteile.

Die Abbrandzeit  $t_{VB}$  steigt stetig mit der Partikelgröße. Nahezu vollständig verschwindet dabei die anfänglich geringe Zeitdifferenz zwischen dem Verläufen für 850 und 950°C. Gleiches trifft auch auf  $t_{VG}$  und  $VA$  zu. Alles in allem betrachtet folgt daraus, dass für die Steinkohle ein unter Messbedingungen diffusiv kontrollierter Abbaumechanismus vorliegt.



**Abb. 5-18:** Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Steinkohle mit Luft bei 850 u. 950°C

### Belgischer Anthrazit

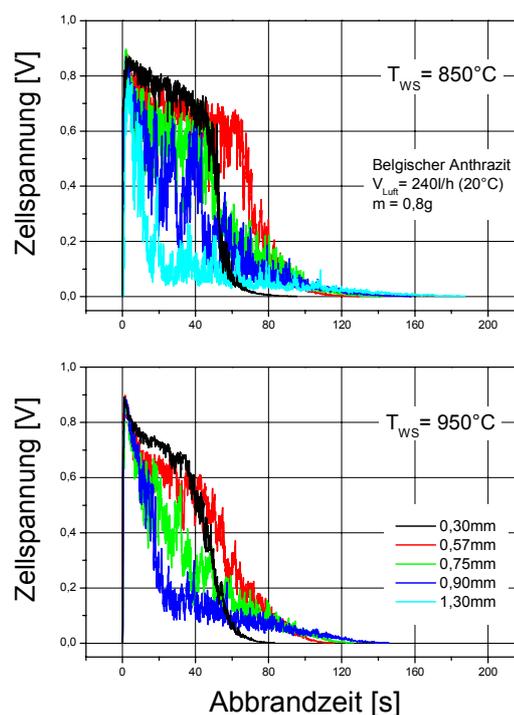
Die für den belgischen Anthrazit zu beobachtenden Veränderungen im GGZS-Verlauf mit zunehmender Partikelgröße (Abb. 5-19) verbinden Eigenheiten von Braun- und Steinkohle. So erfolgt ein Wechsel anfänglicher GGZS-Plateauausweitung in eine nachfolgende Verkürzung bis zum bloßen Vergasungspeak. Damit einher geht die stete Absenkung des Plateauniveaus, die Höhe des GGZS-Maximums bleibt hingegen unbeeinträchtigt. Veränderungstendenzen werden mit der Temperaturerhöhung von 100 K verstärkt.

Ein von den massebezogenen Untersuchungen (Abb. 5-7) bekanntes Charakteristikum von Anthrazit tritt abermals auf: Die starke, signifikante Oszillation des GSFS-Signals. Zudem beschreibt der GGZS-Verlauf für mittlere Partikelgrößen – 850°C: 0,90 mm; 950°C: 0,75 mm – die Form einer Welle in Höhe des GGZS-Äquivalenzbereiches. Er überbrückt jene Verläufe mit ausgeprägtem Plateau und bloßem Vergasungspeak.

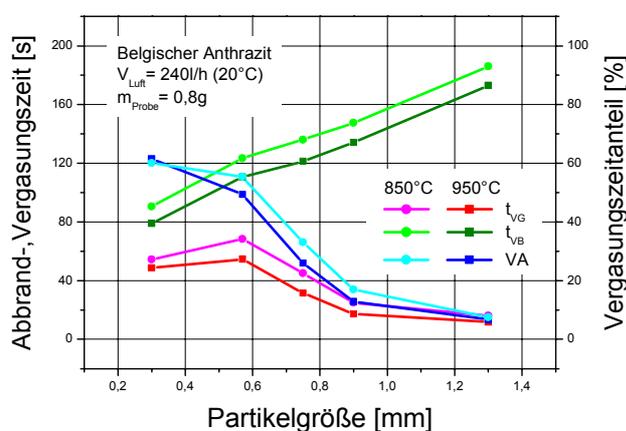
Die bereits von der Braun- zur Steinkohle registrierte Einflusszunahme der Partikelgröße auf die Abbrandzeit wird mit Anthrazit fortgesetzt (Abb. 5-20). Analog den beiden anderen Kohlen besteht zwischen Abbrandzeit und Partikelgröße eine direkt proportionale Beziehung. Ferner ist zu ersehen, dass eine durch die Temperaturerhöhung von 100 K hervorgerufene  $t_{VB}$ -Differenz unverändert bestehen bleibt. Folglich kontrolliert die stark temperaturabhängige chemische Reaktionsgeschwindigkeit zusammen mit dem Stofftransport im Partikel die FS-Konversionskinetik. Als Grund ist hierfür primär die geringe Reaktivität von Anthrazit anzuführen. Sie bedingt einen hohen Temperaturwert, bei dem ein Wechsel vom chemisch kontrollierten zum rein diffusiv kontrollierten Mechanismus erfolgt [5/3]. Er liegt offensichtlich oberhalb 950°C.

Die Sachlage stellt sich für den Vergasungsprozess etwas anders dar. Mit zunehmender Partikelgröße verkleinert sich die Differenz zwischen dem 850°C- und 950°C- $t_{VG}$ -Kennlinienverlauf. Entsprechend bewegt sich der diffusive Widerstandswert größerer Partikel nicht nur in derselben Größenordnung wie der für die chemische Reaktion sondern gewinnt zunehmend an Dominanz. Beide Kennlinien durchlaufen zudem ein Maximum, das jeweils stärker ausgeprägt ist als das von Braunkohle bei 850°C. Der dort vorgenommene Erklärungsversuch durch zwei auf  $t_{VG}$  wirkende Größen ( $A_k$ ,  $\nu$ ), mit entgegengesetzter Abhängigkeit von der Partikelgröße, sollte auch für Anthrazit Anwendung finden.

Da die anfängliche  $t_{VG}$ -Vergrößerung



**Abb. 5-19:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Anthrazitfraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen



**Abb. 5-20:** Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Anthrazit mit Luft bei 850 u. 950°C

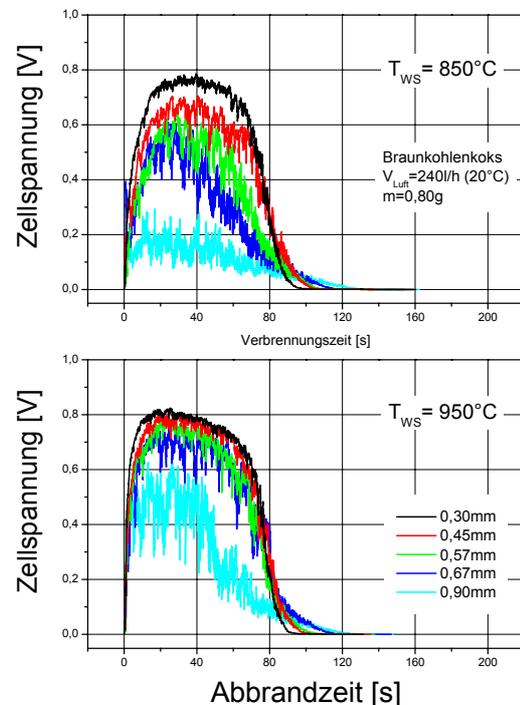
geringer ausfällt als die von  $t_{VB}$ , nimmt der Vergasungszeitanteil generell mit zunehmender Partikelgröße ab.

### Braunkohlenkoks

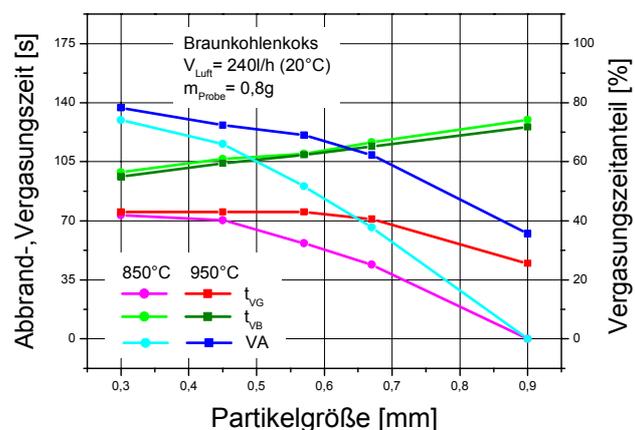
Ausgehend von dem in Kap. 5.1.1 beschriebenen GGZS-Verlauf für Bkk der Fraktion 0,2 – 0,4 mm bedingt eine Partikelvergrößerung (Abb. 5-21) die Verringerung von Plateauhöhe und -zeitspanne, die Verlängerung von Phase III sowie mit Annäherung des Plateauniveaus an den Äquivalenzbereich die verstärkte Oszillation des GSFS-Signals. Diese Änderungen sind bei 850°C wesentlich signifikanter als bei 950°C. So verbrennt die Fraktion mit den größten Partikeln bei der unteren Reaktortemperatur gänzlich überstöchiometrisch, bei der oberen hingegen noch partiell unterstöchiometrisch – Plateau um 500 mV.

Im Übrigen erbringt der GGZS-Verlauf für die Partikelgröße 0,67 mm bei 850°C den Beweis über die in Kap. 5.1.1 vermutete Existenz von Bkk-Vergasungspeaks.

Die Abbrandzeit steigt auch für Bkk (Abb. 5-22) linear mit der Partikelgröße. Erhalten bleibt dabei die geringe Differenz der 850°C- und 950°C-Verläufe. Folglich darf die Beeinträchtigung der Konversionskinetik durch chemische Reaktionen nicht gänzlich vernachlässigt werden. Sie ist jedoch im Vergleich zum diffusiven Widerstand als rezessiv einzustufen.



**Abb. 5-21:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksfraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen



**Abb. 5-22:** Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Bkk mit Luft bei 850 u. 950°C

Eine weitaus stärkere Wirkung übt die Partikelvergrößerung auf die  $t_{VG}$ -Kennlinienverläufe aus. Verharrt der  $t_{VG}$ -Wert auf konstantem Niveau bei 950°C bis über die Hälfte des untersuchten Partikelgrößenspektrums, um letztendlich doch relativ deutlich abzufallen, so fällt er bei 850°C bereits ab 0,45 mm Partikeldurchmesser kontinuierlich bis auf Null. Beide Verläufe zusammen betrachtet offenbaren einen mit der Partikelgröße ebenfalls zunehmenden Temperatureinfluss auf die Vergasungszeit.

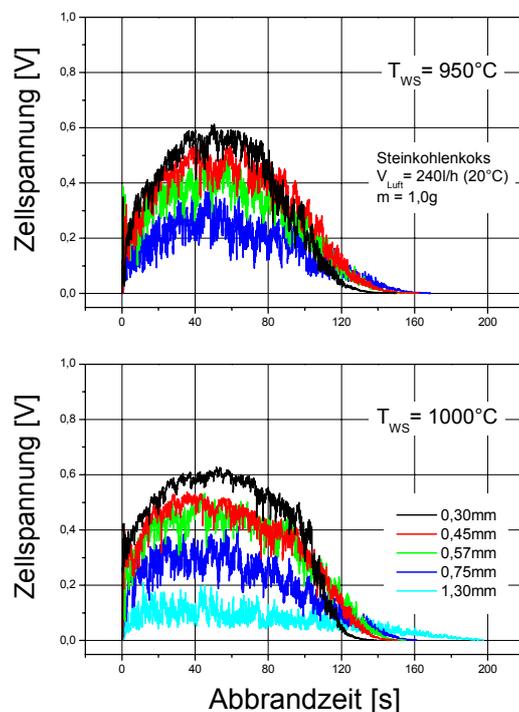
Die  $V_A$ -Kennlinie passt sich in ihrem Verlauf insbesondere der  $t_{VG}$ -Tendenz an und sinkt, wie auch schon zuvor bei Steinkohle und Anthrazit zu beobachten, um mehr als 40%-Punkte bei 950°C Reaktortemperatur. Bei 850°C erfolgt in konsequenter Weise die gänzliche Abnahme von über 70% Vergasungszeitanteil auf Null.

### Steinkohlenkoks

Die GGZS-Verläufe von Skk verändern sich bez. ihrer Charakteristik in Analogie zum Bkk (Abb. 5-23). Wiederum ausgehend von dem in Kap. 5.1.1 beschriebenen GGZS-Verlauf von Skk ( $d_p = 0,30$  mm,  $m = 1,0$  g) betreffen diese Änderungen: Plateauhöhe und -zeitspanne, Phase III sowie Oszillation des GSFS-Signals. Verglichen mit denen von Bkk fallen die Unterschiede im Umfang der Änderungen von Skk für die zwei Reaktortemperaturen sehr gering aus. Auf Grund der geringen Skk-Reaktivität mussten Temperaturen oberhalb 950°C für die partikelabhängigen Vergasungsuntersuchungen realisiert werden.

Das Plateauniveau weist mit einer Höhe von  $|U_{eq}| = 300 - 600$  mV für größere Partikel auf eine Verbrennung der Proben hin, die nur gering reduzierende bzw. oxidierende Produktgasatmosphären bildet.

Die Abbrandzeiten von Skk verzeichnen mit zunehmender Partikelgröße einen linearen Anstieg (Abb. 5-24). Dabei verlaufen die Kennlinien bei 950°C und 1000°C äquidistant



**Abb. 5-23:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlenkoksfraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

zueinander, so dass, wie auch schon bei Bkk zu beobachten, sowohl chemische Abbaureaktionen als auch Stofftransportvorgänge die Konversionskinetik des Partikels entscheidend beeinflussen.

Andererseits kommt es nach anfänglicher Konstanz (950°C) bzw. leichter Abnahme (1000°C) der Vergasungszeit zur gänzlich überstöchiometrischen Konversion von Skk-Proben bei mittlerer Partikelgröße. Verglichen mit Bkk wird der  $t_{VG}$ -Nullpunkt erheblich früher erreicht. Hier muss davon ausgegangen werden, dass der Stofftransport

in gleichem Maße kontrollierend auf den Vergasungsprozess wirkt wie die stark von der Reaktionstemperatur abhängige chemische Reaktion. Im Endeffekt nimmt der diffusive Widerstand einen derart großen Wert an, dass sich reduzierende Atmosphärenbedingungen nicht mehr ausbilden können.

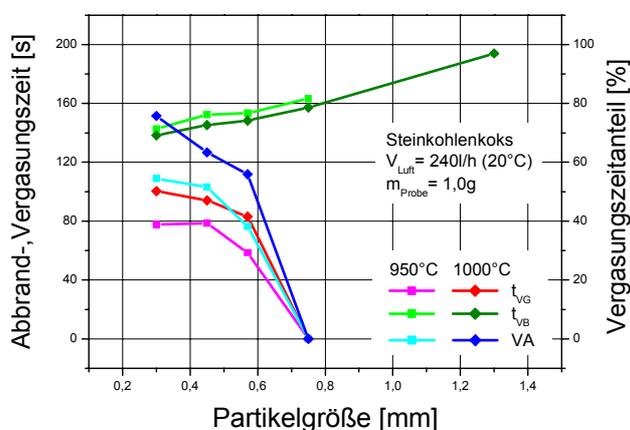


Abb. 5-24: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Skk mit Luft bei 950 u. 1000°C

### 5.1.3 Zusammenfassung

Die in einem Laborwirbelschichtreaktor diskontinuierlich durchgeführten Abbranduntersuchungen von Feststoffen mit Luft (Batch-Experimente) wurden mit Hilfe einer GSFS in situ verfolgt. Von der GSFS generierte GGZS-Verläufe spiegeln in charakteristischer Weise den Abbrandprozess eines Feststoffes unter definierten Bedingungen wider, so dass sie als „Finger-print“-Kurven gewertet werden können.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden neben der Reaktortemperatur sowohl die Masse als auch die Partikelgröße der FS-Proben variiert. Mit Hilfe direkt aus dem GGZS-Verlauf ableitbarer Kennzahlen konnte eine qualitative Einschätzung des Einflusses der veränderten Parameter auf das Umsatzverhalten mit folgendem Ergebnis vorgenommen werden:

Die Abbrandzeit  $t_{VB}$  der verwendeten Feststoffe verhält sich zur Einwurfmasse direkt proportional. Infolge der diskontinuierlichen Fahrweise gehen mit größerer Einwurfmasse veränderte Brennstoff-Luft-Verhältnisse einher, die bei hohem FS-Überschuss zur Ausbildung eines GGZS-Plateaus im Vergasungsbereich führen. Die sich hieraus ergebende

Vergasungszeit  $t_{VG}$  steigt ebenfalls linear mit der Einwurfmasse und verläuft dabei äquidistant zu  $t_{VB}$ . Entsprechend verbrennt jeder zusätzliche FS-Massenanteil gänzlich understöchiometrisch, was wiederum gleichbleibende Abbrandzeiten des Restkokses im  $O_2$ -Überschuss bedeutet. Weiterhin kennzeichnet der lineare  $t_{VB}$ -Verlauf eine für den Vergasungs- und Abbrandprozess identische Umsatzgeschwindigkeit. Als verbrennungs- sowie vergasungsfördernd ist in diesem Zusammenhang der Temperatureinfluss einzuschätzen. Folglich bewirkt eine Temperaturerhöhung die Verringerung von  $t_{VB}$ . Für  $t_{VG}$  sind zweierlei Tendenzen zu erkennen: zum einen deren Verkürzung bei großen Probemassen, zum anderen das Vergasen kleiner Probemassen, die bei niedrigerer Temperatur noch gänzlich überstöchiometrisch verbrennen. Somit besteht mit steigender Probemasse die Möglichkeit eines Größenwechsels der  $t_{VG}$ -Verläufe für unterschiedliche Temperaturen.

Analog der Probemasse steht die Partikelgröße in direkt proportionaler Beziehung zur Abbrandzeit. Die Erhöhung der Partikelgröße kann dabei eine Annäherung der  $t_{VB}$ -Verläufe unterschiedlicher Reaktortemperaturen bewirken (Bk, Sk). Diese Annäherung ist Ausdruck des schwindenden Temperatureinflusses auf  $t_{VB}$  und muss daher als Indiz für einen fortschreitenden Übergang vom chemisch reaktionskontrollierten Teilschritt der FS-Umsetzung zum stofftransportkontrollierten gewertet werden. Zudem bestätigt sie den Zusammenhang zwischen zunehmender Partikelgröße und sinkender Grenztemperatur der Regime I und II (Kap. 3.1.3). Verlaufen die  $t_{VB}$ -Kennlinien hingegen äquidistant (Ant, Bkk, Skk), dann ist der Widerstand infolge chemischer Reaktion dem durch Stofftransport zumindest ebenbürtig wenn nicht sogar kinetikbestimmend. Andererseits führt die mit größerer Partikelkörnung einhergehende Zunahme des Stofftransportwiderstandes unweigerlich zu einer totalen Unterbindung des understöchiometrischen FS-Vergasungsprozesses. Dass  $t_{VG}$  dabei zuweilen einen Maximalwert durchläuft (Bk, Ant, Skk), legt diametrale Abhängigkeiten des FS-Mindestangebots und der Vergasungsgeschwindigkeit zur Partikelgröße offen. Mit Bezug auf eine Temperaturerhöhung können  $t_{VG}$ -Werte sowohl größer (Kokse) als auch kleiner (Kohlen) werden. Für Kokse großer Partikelkörnung ermöglicht sie zudem eine partielle Vergasung, die bei niedrigerer Temperatur nicht auftritt (Bkk).

Die sich aus Kombination von Abbrand- und Vergasungszeit ergebene Kennzahl 'Vergasungszeitanteil' verläuft degressiv steigend mit zunehmender Probemasse als auch fallender Partikelgröße. Auf Grund annähernd gleicher GGZS-Plateauhöhen unterscheiden sich die gebildeten Produktgase von Versuchen in der flachen VA-Anstiegszone – Sättigungsbereich – nicht wesentlich in ihrer Zusammensetzung.

Intensität und Umfang der oben beschriebenen Abhängigkeiten bzw. Kennzahlenverän-

derungen fallen von Feststoff zu Feststoff unterschiedlich hoch aus. Als Hauptursachen sind hierfür die feststoffspezifische Zusammensetzung und Reaktivität anzuführen. So nimmt die Abbrandzeit  $t_{VB}$  in derselben Reihenfolge zu – Ks, Bk, Sk, Ant, Bkk, Skk – wie der  $C_{fix}$ -Gehalt. Dazu nur leicht abweichend verläuft die FS-Rangfolge für  $t_{VG}$  – Ks, Bk, Sk, Ant, Skk, Bkk. Zum Einfluss der Partikeloberfläche kann nur mit einem Verweis auf die Ergebnisse von Bkk und Skk vermerkt werden, dass ein hoher BET- $A_0$ -Wert geringe Umsatzzeiten bedingt. Die anderen Feststoffe gestatten dahingehend keine Bewertung, da sie bez. ihrer BET- $A_0$  (s. Tabelle 4.1) infolge Pyrolyse Veränderungen unterliegen [5/5].

Das Ziel eines effizienten FS-Einsatzes, d.h. eines hohen Vergasungsanteils am Abbrandprozess, mit qualitativ gleichmäßig zusammengesetztem Produktgas ist nur im Sättigungsbereich der  $VA$ -Kennlinie zu verwirklichen. Hierfür spielt bei gegebenem Luftvolumenstrom die Kenntnis der mit der FS-Partikelkörnung korrespondierenden Mindesteintragsmenge eine entscheidende Rolle. Folglich kommt den drei Kennzahlenverläufen eine grundlegende, nutzbringende Bedeutung zu, die sich insbesondere auch vor dem Hintergrund ergibt, dass der  $\lambda$ -Wert als Verhältnis vom realen zum stöchiometrischen  $O_2$ -Angebot nur unter der Voraussetzung einer molekularen Vermischung der eingesetzten Reaktionskomponenten Aussagekraft zum tatsächlich im Reaktionsraum vorhandenen Redoxverhältnis besitzt. Der heterogenen Gas-Feststoff-Reaktion liegen bekannterweise diese Mischungsverhältnisse nicht zu Grunde, so dass der  $\lambda$ -Wert allenfalls als integrale Größe mit entsprechend verminderter Aussagekraft zu betrachten ist.

Praktisch kann anhand der im Labormaßstab durch Batch-Versuche erhaltenen Kennzahlenverläufe eines Feststoffes dessen Partikelgröße und Einwurfmasse für korrespondierende Anlagen- und Prozessparameter (Luftvolumenstrom, Reaktortemperatur, -volumen) bestimmt werden, um den überwiegenden Anteil des Feststoffes in ein Produktgas gewünschter Zusammensetzung zu vergasen. Einen konkreten Anhaltspunkt für die Bestimmung der Einwurfzyklen von FS-Chargen liefert der  $t_{VG}$ -Verlauf.

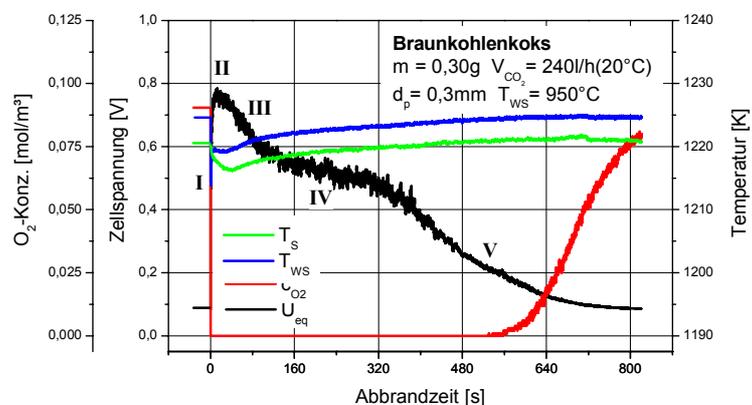
## 5.2 Vergasungsverhalten von Feststoffen mit $CO_2$ und $H_2O_{(g)}$

Untersuchungen zum Vergasungsverhalten von Feststoffen mit technisch relevanten Gasen, wie  $CO_2$  und  $H_2O_{(g)}$ , erfolgten in Abhängigkeit von der Einwurfmasse und Reaktortemperatur sowie den Gasanteilen im  $H_2O_{(g)}/CO_2$ -Gemisch (Kap. 4.4.2 – Teilkomplex III). Darstellung, Beschreibung und Vergleich der im Zuge dieser Vergasungsprozesse durch die GSFS generierten Signalverläufe sind Gegenstand nachstehender Ausführungen. Eine

quantitative Auswertung der GGZS-Kurven wird mit dem Ziel der Berechnung makrokinetischer Feststoffparameter in Kapitel 6 am Beispiel der Bkk-Vergasung vorgenommen. Die zeitgleich zum Vergasungsvorgang gemessenen Werte der GGZS sowie der Sensor- und Wirbelschichttemperatur weisen in ihren Verläufen wiederum versuchsübergreifende Ähnlichkeiten auf. Diese grundlegenden Charakteristika werden zunächst erörtert.

**Signalverläufe:** Am Beispiel der Reaktion von Bkk mit  $\text{CO}_2$  soll die Darstellung eines beliebigen, dennoch repräsentativen Datensatzes verdeutlicht werden (Abb. 5-25). Unabhängig vom Vergasungsmittel ergeben sich prinzipielle Verläufe der drei Messgrößen und der mittels Nernst-Gleichung errechneten  $\text{O}_2$ -Konzentration.

Nach dem Einwurf der FS-Probe in die Wirbelschicht zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  erfolgt deren Aufheizung, Trocknung, Entgasung und Flüchtigenoxidation (Phase I). Letztere läuft schnell ab und bedingt dabei einen intensiven Verbrauch an VM. Trotzdem führt er auf Grund



**Abb. 5-25:** Repräsentativer Datensatz eines Versuches mit technisch relevantem Vergasungsmittel

des geringen Flüchtigengehaltes nur zu einer mäßigen Veränderung der Produktgase im Reaktor. Dass dennoch ein steiler Anstieg des GSFS-Signals ( $U_{eq}$  – schwarzer Graph) vom Ausgangswert ( $|U_{eq}| \approx 90 \text{ mV}$ ) zum Maximum ( $|U_{eq}| \approx 790 \text{ mV}$ ) in relativ kurzer Zeit ( $\Delta t_1 \approx 15 \text{ s}$ ) zu verzeichnen ist, liegt an der zwischenzeitlich aktivierten Koksvergasung. Der betragsbezogen niedrige Ausgangswert des VM  $\text{CO}_2$  spiegelt den  $\text{O}_2$ -Anteil im VM mit  $c_{\text{O}_2} \approx 1 \text{ Vol\%}$  wider. Die GGZS verharrt zunächst im erreichten Maximum (Phase II:  $\Delta t_2 \approx 20 \text{ s}$ ), durchläuft dann einen Übergangsbereich (Phase III:  $790 \text{ mV} > |U_{eq}| > 580 \text{ mV}$ ;  $\Delta t_3 \approx 60 \text{ s}$ ), um schließlich ein leicht geneigtes Plateau annähernd konstanter Werte zu bilden (Phase IV:  $580 \text{ mV} > |U_{eq}| > 490 \text{ mV}$ ;  $\Delta t_4 \approx 240 \text{ s}$ ). Die mit dem Ende des GGZS-Maximums eintretende Redoxpotentialverringerung ist das Resultat einer FS-Reaktivitätsminderung und somit abnehmenden Vergasungsgeschwindigkeit. Als Erklärung wäre in diesem Zusammenhang die zeitgleiche Beendigung des Abbrandes der Partikelaußenhülle anzuführen. Da die Außenhülle eines Partikels auf Grund der dort bestehenden relativ geringen Gitterkräfte des Kohlenstoffs eine hohe Reaktivität besitzt, der Innenbereich des

Partikels im Gegensatz dazu sich durch eine stärkere Gitterstruktur auszeichnet, aus welcher der Kohlenstoff herauszulösen ist [5/5], tritt mit dem Abbrand der Partikelaußenhülle eine Reaktivitätsminderung und somit eine Redoxpotentialverringern ein. Folglich fällt GGZS (Phase III) bis zu einem Zeitpunkt, ab dem wieder stabile Koksabbauverhältnisse (Phase IV) vorliegen. Die fünfte und letzte Phase ist gekennzeichnet durch eine stetig sinkende Umsatzgeschwindigkeit und damit sukzessive Zunahme des VM-Anteils ( $\text{CO}_2$ ) im Produktgas. In ihr nähert sich GGZS allmählich dem Ausgangswert (Phase V:  $490 \text{ mV} > |U_{\text{eq}}| > 90 \text{ mV}$ ;  $\Delta t_5 \approx 495 \text{ s}$ ). Kommt es anfänglich noch zur Restkoksvergasung, so werden kleinste Restkoksmengen gänzlich über  $\text{O}_2$ -Spuren im VM zu reinem  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Schließlich ist die Abbrandgeschwindigkeit infolge gestiegenem Stofftransportwiderstand derart gesunken, dass unverbrauchtes  $\text{O}_2$  ( $c_{\text{O}_2}$  – roter Graph) im Produktgas verbleibt ( $|U_{\text{eq}}| < 290 \text{ mV}$ ). Nach Abschluss des Konversionsvorganges ist die restliche Zeitspanne bis zum Erreichen der Ausgangswerte ( $c_{\text{O}_2} = 0,09 \text{ mol/m}^3$ ) durch den Spülvorgang in der Wirbelschicht gekennzeichnet.

Die Temperatur der Wirbelschicht ( $T_{\text{WS}}$  – blauer Graph) fällt sofort nach dem Einwurf der Probe um 10 K. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit ist eine Folge der schnell ablaufenden endothermen Prozesse in Phase I (Probenaufheizung, -trocknung, -entgasung). Der ebenso rasche Wiederanstieg gen  $T_{\text{WS}}$ -Ausgangswert vollzieht sich durch den exothermen Flüchtigumsatz mit ähnlich hoher Geschwindigkeit. Er kommt jedoch zuvor infolge der einsetzenden endothermen Koksvergasung (R5, R6) zum Abbruch. Die Wirbelschichttemperatur sinkt nochmals kurzfristig (Phase II), diesmal aber nur allmählich um 2 bis 3 K. Danach steigt sie, anfänglich etwas steiler (Phase III), bis zum Erreichen des Ausgangswertes in einem quasistationären Zustand der Reaktionszone an.

Die Sensortemperatur ( $T_{\text{S}}$  – grüner Graph) verläuft im Wesentlichen analog zur Wirbelschichttemperatur. Hauptunterscheidungsmerkmale sind, wie bereits in Kap. 5.1 beschrieben, einerseits niedrigere  $T_{\text{S}}$ -Werte, andererseits die spätere sowie über die Sensorkeramik gedämpfte Registrierung von Temperaturänderungen in der Wirbelschicht.

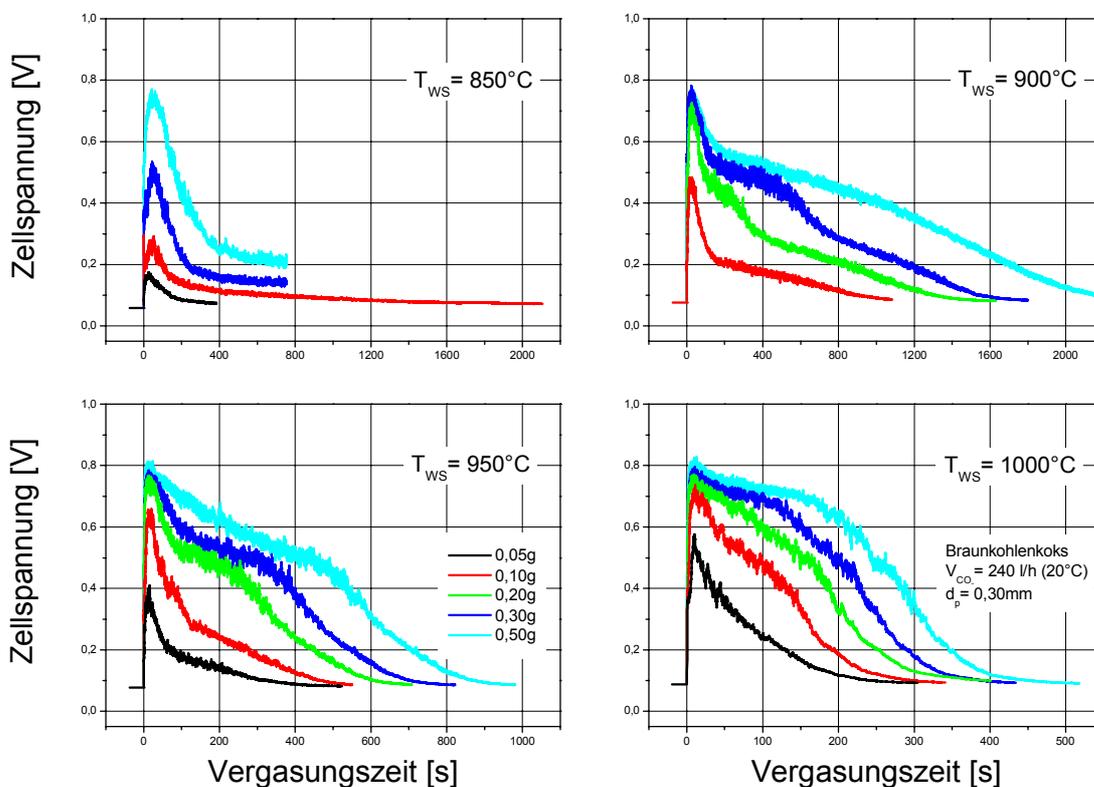
### 5.2.1 Vergasung mit $\text{CO}_2$

Vergasungsuntersuchungen mit  $\text{CO}_2$  als VM erfolgten mit drei Feststoffen: Braunkohlens, Kiefernholz und Miscanthus. Das VM  $\text{CO}_2$  enthielt zusätzlich  $\text{O}_2$  in geringer Konzentration (1 Vol%). Aus diesem Grunde sind im Temperaturbereich  $850 - 1000^\circ\text{C}$  anstatt der für reine  $\text{CO}_2$ -Atmosphären zu erwartenden GGZS-Werte zwischen  $-292 \text{ mV}$  und  $-266 \text{ mV}$  [1/22] Ausgangswerte um  $-90 \text{ mV}$  zu verzeichnen.

## Braunkohlenkoks

Der während der Vergasung von Bkk mit  $\text{CO}_2$  aufgezeichnete GGZS-Verlauf unterliegt mit zunehmender Probemasse und Reaktortemperatur erheblichen Veränderungen (Abb. 5-26). Die Zunahme der Probemasse bewirkt einerseits, in Analogie zur Bkk-Vergasung mit Luft, die Steigerung der Vergasungszeit und des GGZS-Maximums. Dabei fällt die Steigerung des GGZS-Maximums von einer Masse zur nächsthöheren zusehends geringer aus. Andererseits kommt es, ausgehend von einem GGZS-Verlauf kleinerer Massen in Form der logarithmischen Normalverteilung ( $\mu = 1$ ,  $S = 1$ ), mit der Probemassenzunahme zur Ausbildung der in Kap. 5.2 beschriebenen Phasen. Dabei nähert sich das Plateau dem Maximum, so dass die GGZS-Grenzwertdifferenz der Übergangsphase III rückläufig ist. Somit nimmt auch die Qualität des Produktgases im Sinne eines höheren Reduktionspotentials, d.h. erhöhten CO-Anteils, zu.

Der Effekt einer Temperaturerhöhung auf den GGZS-Verlauf erweist sich als nicht weniger prägnant. Zum einen äußert er sich in ähnlicher Weise wie bei einer Massenzunahme: Maximeterhöhung, Phasenausbildung, Reduzierung von Phase III. Zum anderen werden abnehmende Vergasungszeiten registriert, deren starke Temperaturabhängigkeit –  $t_{VG}$ -Halbierung infolge 50 K Reaktortemperaturerhöhung – auf eine gänzlich durch



**Abb. 5-26:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksmassen mit  $\text{CO}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen

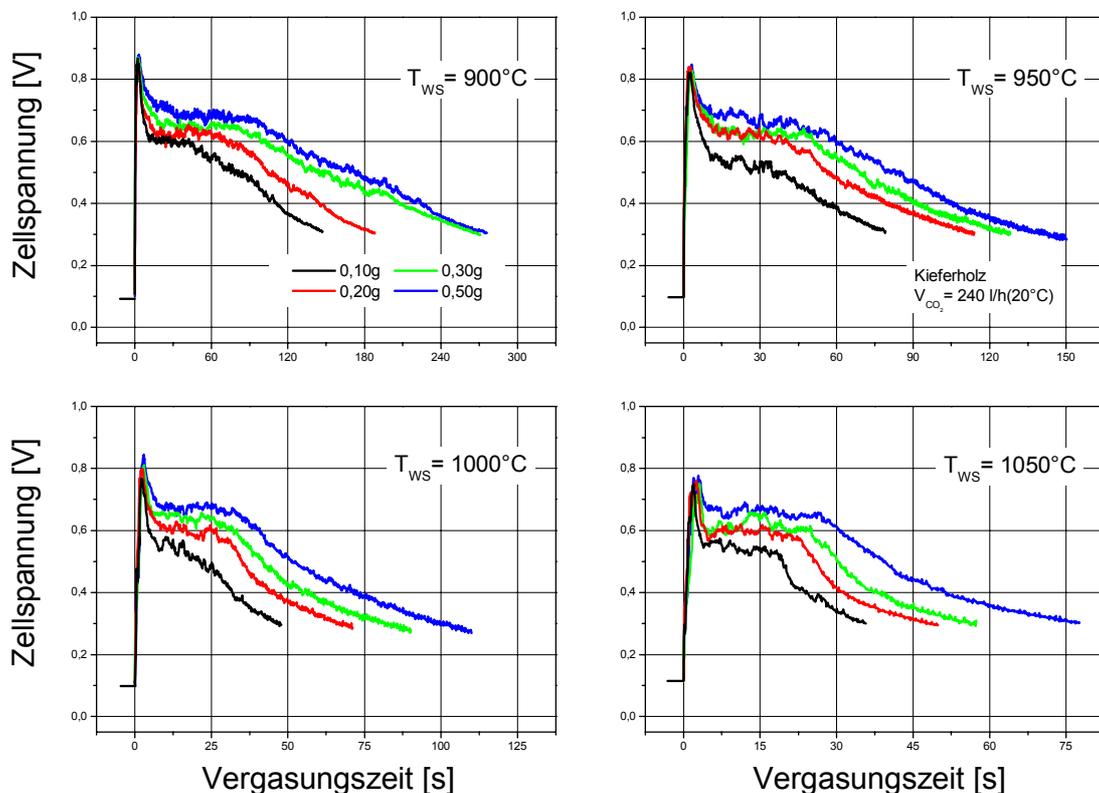
chemische Reaktion kontrollierte Konversionskinetik schließen lässt.

Der Vergleich zur Bkk-Vergasung mit Luft offenbart für die Vergasung mit CO<sub>2</sub> eine erheblich niedrigere GGZS-Plateauhöhe, eine weitaus geringere Konversionsgeschwindigkeit und dessen höhere Temperaturabhängigkeit.

### Kiefernholz

Die GGZS-Verläufe von Kiefernholz zeigen im Unterschied zu denen von Bkk keine signifikanten Veränderungen. So durchläuft das GSFS-Signal selbst für kleine Probemassen und niedrige Reaktortemperaturen alle Phasen (Abb. 5-27). Dieses Verhalten ist auf die hohe Reaktivität von Kiefernholz zurückzuführen.

Während Vergasungszeit und GGZS-Plateauhöhe mit der Probemasse zunehmen, erreichen die Entgasungspeaks das gleiche GGZS-Maximum. Eine Temperaturzunahme bewirkt hingegen die Verkleinerung des GGZS-Maximums sowie der Vergasungszeit. Analog verhält es sich mit der Zeitspanne vom GGZS-Plateau, nicht jedoch mit dessen Höhe. Diese bleibt unabhängig von der Temperatur auf konstantem Niveau. Der oben erwähnte Zusammenhang zwischen Temperaturzunahme und sinkendem GGZS-Maximum spiegelt die mindernde Wirkung hoher Temperaturen auf die Teerbildung wider [5/6-9].



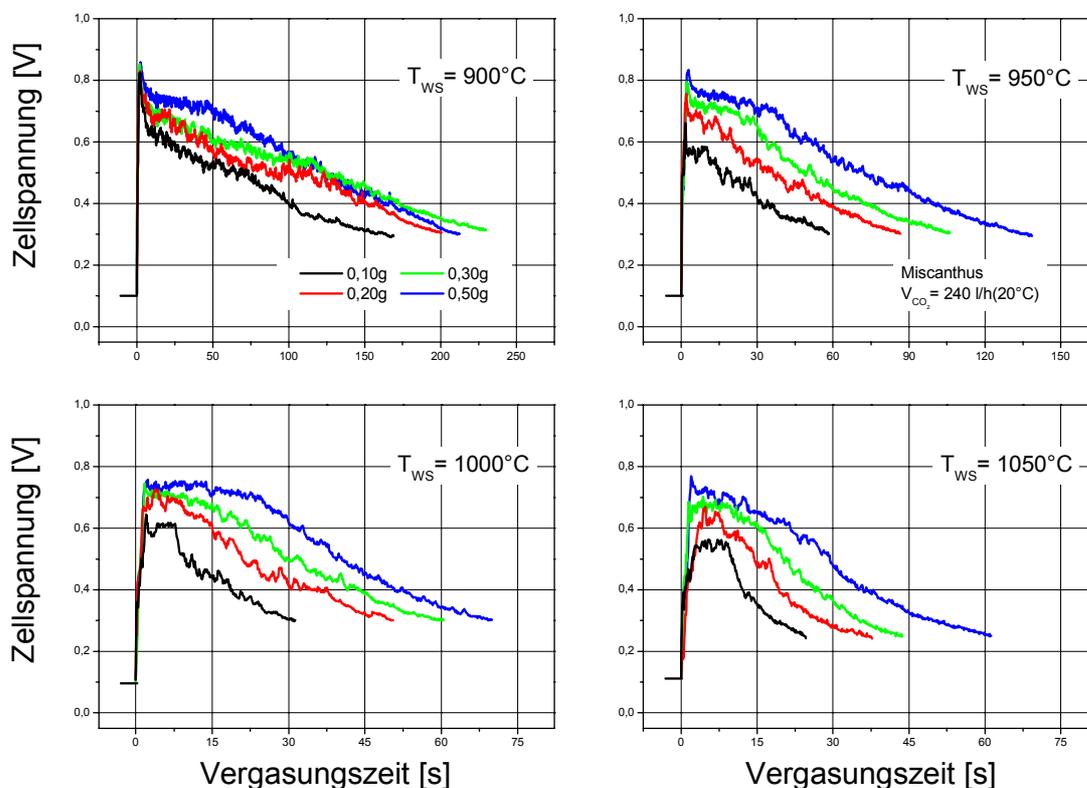
**Abb. 5-27:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Kiefernholzmassen mit CO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen

## Miscanthus

Mit dem Schilfgrasgewächs Miscanthus ist ein weiterer biogener Feststoff für CO<sub>2</sub>-Vergasungsuntersuchungen herangezogen worden. Da beide Feststoffe, Miscanthus und Kiefernholz, annähernd identische, für Biomassen charakteristische Elementar- und Immediatanalysenwerte aufweisen, war es auch zu erwarten, dass die Beschreibungen der GGZS-Verläufe von Kiefernholz, deren Veränderungstendenzen und daraus ableitbare Abhängigkeiten sowie Beziehungen diverser FS- und Prozessparameter prinzipiell auch auf Miscanthus zutreffen (Abb. 5-28).

Diese Gemeinsamkeiten umfassen u.a. die Ausbildung des Plateaus auf gleichem Niveau (gleiche Produktgaszusammensetzung) sowie die gleiche Größenordnung und Temperaturabhängigkeit der Vergasungszeiten. Kürzere Vergasungszeiten von Miscanthus belegen dabei eine etwas höhere Reaktivität.

Auffällige Unterschiede gegenüber den GGZS-Kurven von Kiefernholz bestehen in Form weniger ausgeprägter Entgasungspeaks und Plateaus. Letztere verlaufen zudem stärker geneigt. Während bei 900°C die GGZS-Maxima einen nahezu gleichen Wert erreichen, weisen sie bei 950°C bereits deutliche Unterschiede auf. Eine weitere Temperaturerhöhung lässt die Vergasungspeaks komplett verschwinden (Teerbildung – s. Kiefernholz).

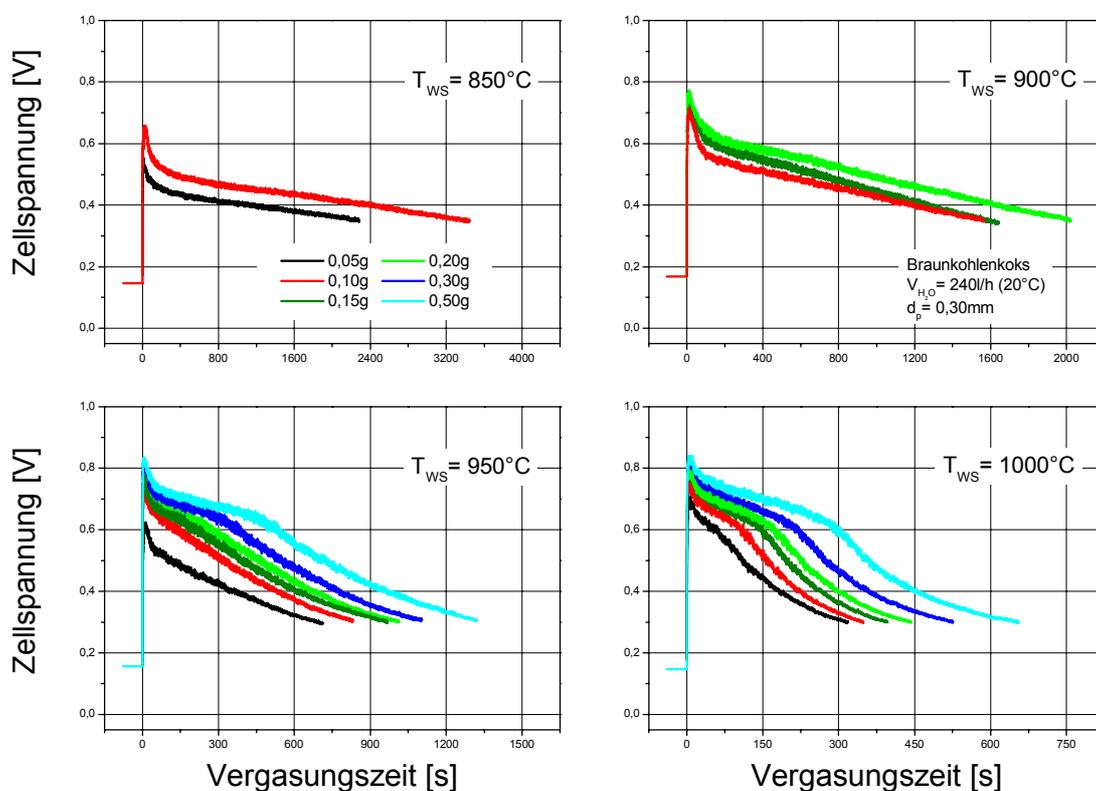


**Abb. 5-28:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Miscanthusmassen mit CO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen

### 5.2.2 Vergasung mit $H_2O_{(g)}$

Die Vergasungsuntersuchungen mit  $H_2O_{(g)}$  erfolgten ausschließlich mit Bkk. Im Temperaturbereich 850 bis  $1000^{\circ}C$  sind anstatt der für reine  $H_2O_{(g)}$ -Atmosphären zu erwartenden GGZS-Werte zwischen -295 und -275 mV Ausgangswerte um -180 mV zu verzeichnen. Dazu äquivalente  $O_2$ -Konzentrationen von 0,06 Vol%, möglicherweise verursacht durch nicht absolut luftdichte Verbindungen, stellen eine zu vernachlässigende Größe dar.

Bei  $950^{\circ}C$  und  $1000^{\circ}C$  Reaktortemperatur aufgezeichnete GGZS-Kurven nehmen den in Kap. 5.2 beschriebenen Verlauf an (Abb. 5-29). Versuche bei geringerer Temperatur ergaben Verläufe, die, wie auch schon für die Bkk-Vergasung mit  $CO_2$  bei  $850^{\circ}C$  zu beobachten, nach dem GGZS-Maximum anfänglich steil, dann in abgeschwächter Form direkt ohne Plateauausbildung zum Ausgangswert zurückkehren. Zeitspannen für die Umsetzung kleiner Probemassen von 30 min und länger lassen eine geringe Vergasungsgeschwindigkeit noch unterhalb der mit  $CO_2$  als VM erkennen. Dieser zunächst scheinbar zu Literaturangaben stehende Widerspruch ist nach überschlägigen Kalkulationen eindeutig auf den  $O_2$ -Anteil im VM mit  $CO_2$  zurückzuführen.



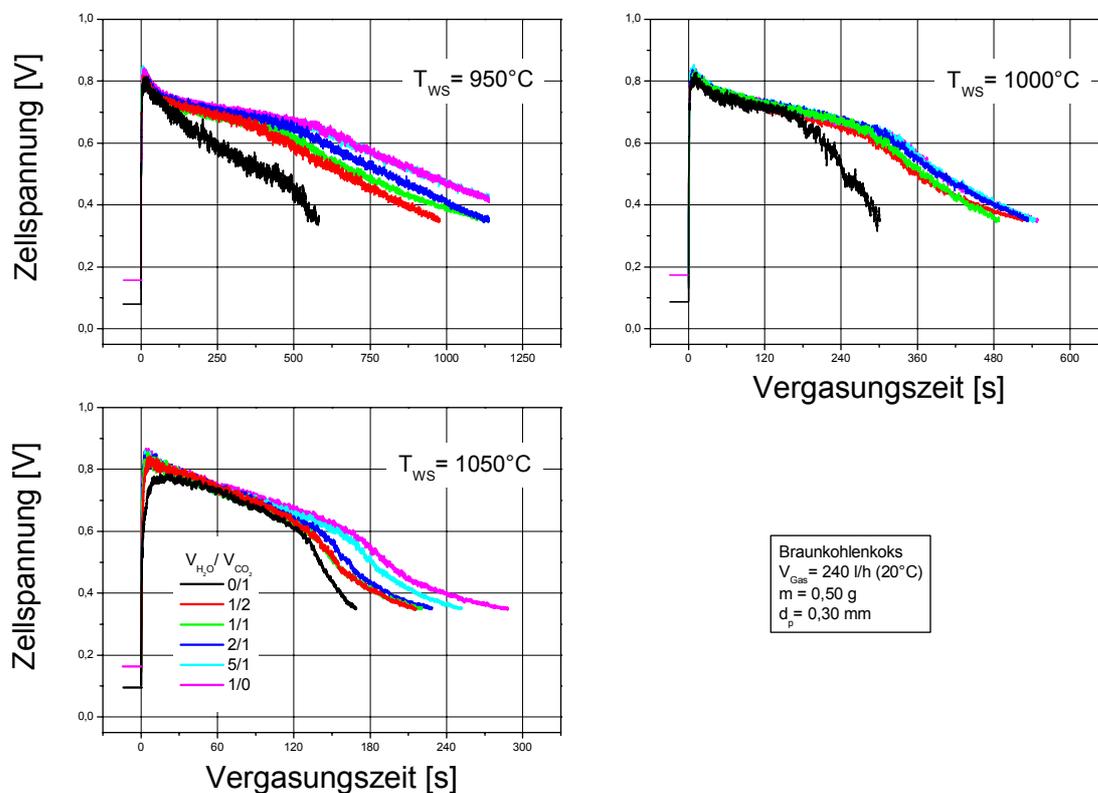
**Abb. 5-29:** GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksmassen mit  $H_2O_{(g)}$  bei unterschiedlichen Temperaturen

### 5.2.3 Vergasung mit dem Gemisch $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{CO}_2$

Abb. 5-30 zeigt GGZS-Verläufe der Vergasung konstanter Bkk-Probemasse (0,50 g) mit einem Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  und  $\text{CO}_2$  unterschiedlicher Anteilsverhältnisse. GGZS-Kurven mit reinem VM wurden von Kap. 5.2.1 und 5.2.2 übernommen.

Sie begrenzen die für jede Reaktortemperatur ermittelte Kurvenschar und verdeutlichen nochmals die Erkenntnis einer höheren Bkk-Vergasungsgeschwindigkeit mit  $\text{CO}_2/1 \text{ Vol}\% \text{ O}_2$  gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Entsprechend den Anteilen der beiden VM-Komponenten stellt sich die Reihenfolge der GGZS-Verläufe im Übergangsgebiet ein. Das schließt sowohl die Vergasungszeit, das GGZS-Plateauniveau als auch die Kurvenform insgesamt mit ihren in Kap. 5.2 beschriebenen Phasen ein. Doch schon geringe  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Anteile im VM mit  $\text{CO}_2$  bewirken eine stärkere Angleichung des Kurven- und somit Vergasungsverlaufes an den mit reinem  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .

Die infolge Temperaturerhöhung erzielte Steigerung der Vergasungsgeschwindigkeit und somit Reduzierung der Vergasungszeit wird in der gleichen, für die Bkk-Vergasung mit  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  ausgewiesenen Intensität –  $t_{VG}$ -Halbierung bei 50 K-Erhöhung – bis zu  $1050^\circ\text{C}$  fortgeführt. Die hieraus ableitbare These des chemisch kontrollierten Umsatzes soll im folgenden Kapitel anhand makrokinetischer Kennzahlen belegt werden.



**Abb. 5-30:** GGZS-Verläufe für den Umsatz von Braunkohlenkoks mit verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{CO}_2$ -Verhältnissen bei unterschiedlichen Temperaturen

## 6 AUSWERTUNG

In diesem Kapitel wird eine quantitative Auswertung zum Vergasungsverhalten der untersuchten Feststoffe vorgenommen. Während im Kap. 5 die qualitative Einschätzung anhand direkt aus den zeitlichen Messdatenverläufen ableitbarer Kennzahlen erfolgte, werden nun quantitative makrokinetische Feststoffparameter berechnet. Die Herleitung der zur Ermittlung dieser Parameter notwendigen Modelle, die Berechnung und Interpretation der Parameter sowie deren Vergleich mit Literaturwerten sind Gegenstand der nachstehenden Ausführungen.

### 6.1 Herleitung von Vergasungsmodellen

Die zur Berechnung von makrokinetischen Feststoffparametern verwendeten Vergasungsmodelle wurden in Anlehnung an den Algorithmus des von LORENZ und RAU [2/68] entwickelten Verbrennungsmodells hergeleitet. Sie gelten im Speziellen für die Konversion von Feststoffen mit hohem  $C_{fix}$ -Anteil, wie Ant, Bkk und Skk. Die Modelle verbinden das von der GSFS generierte GGZS-Signal (Teilkomplex III: Kap. 5.2) mit einem Ansatz, der zum einen die VM-Bilanzierung über den Reaktionsraum beinhaltet, denn die Stoffmengenveränderung des VM ist als Hauptreaktionskomponente im Vergasungsprozess direkt mit der Feststoffkonversion gekoppelt, und zum anderen ein einfaches, auf der zeitlichen VM-Konversion beruhendes makrokinetisches Modell zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante anwendet. Deren temperaturabhängige Werte bilden ihrerseits die Grundlage zur Berechnung der Aktivierungsenergie.

Ein Vergasungsmodell hat den Eigenheiten des Konversionsprozesses Rechnung zu tragen. Folglich wurde für jedes zum Einsatz gekommene VM – Luft, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch – ein gesondertes Modell erstellt. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Berechnung des VM-Partialdruckes im Produktgas. Die VM-Bilanz und der makrokinetische Ansatz sind identisch. Beides wird daher nur einmal in Verbindung mit dem CO<sub>2</sub>-Vergasungsmodell erläutert. Die Allgemeingültigkeit des makrokinetischen Modells erklärt sich aus den im Teilkomplex IV durchgeführten Untersuchungen, die für alle verwendeten VM eine Abbaureaktion 1. Ordnung ergaben. Eine Ergebnisdarstellung dieser Untersuchungen erfolgt im Anhang.

### 6.1.1 Vergasung mit CO<sub>2</sub>

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Darstellung des Vergasungsmodells auf seine wesentlichen Grundzüge beschränkt. Eine ausführliche Herleitung der Zellspannungsgleichung (Kap. 3.3.3) ist im Anhang enthalten.

**Konversionsmechanismus:** Umspült CO<sub>2</sub> bei ausreichend hoher Temperatur ein Koks- partikel, dann läuft dessen Konversion gemäß der Boudouard-Reaktion R5 ab (Abb.6-1):



mit der Konsequenz, dass das Produktgas ausschließlich aus CO<sub>2</sub> und CO besteht. An der Außenelektrode der sich im Produktgas befindlichen GSFS stellt sich gemäß Reaktion R4 das potentialbestimmende, aus CO<sub>2</sub>- und CO-Partialdrücken gebildete Redoxverhältnis ein. Der quantitative Zusammenhang zwischen diesem Redoxverhältnis und der GSFS-

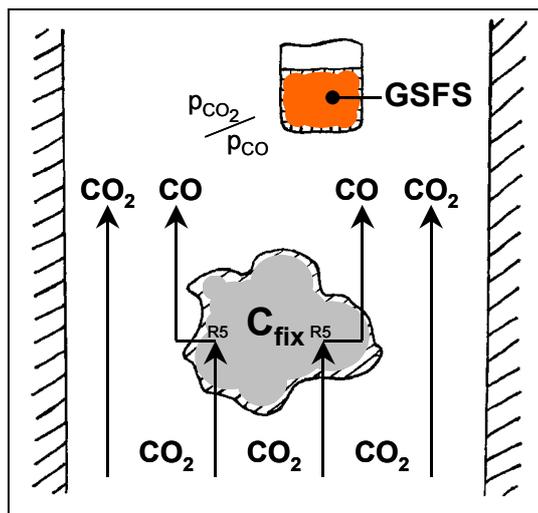


Abb. 6-1: Vereinfachtes Vergasungsschema eines Koks-partikels mit CO<sub>2</sub>

generierten GGZS kann unter Anwendung einer speziellen, von der klassischen Nernst-Gleichung abgeleiteten ZSG (Gl. 3.9) beschrieben werden. Gesondert durchgeführte Bkk-Vergasungsversuche mit simultaner gaschromatographischer Produktgasanalyse bestätigen deren Gültigkeit.

$$\frac{U_{eq}}{mV} = -1458 + \left( 0,0992 \cdot \lg \frac{p_{CO_2(t)}}{p_{CO(t)}} + 0,481 \right) \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 3.9}$$

**Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Produktgas:** Bei der Betrachtung von 1 mol CO<sub>2</sub> im Ausgangszustand bilden sich nach R5 y mol CO während nur noch (1-y/2) mol CO<sub>2</sub> im Produktgas verbleiben. Die Summe aller Mole in der Gasphase beträgt somit (1+y/2). Die Molenbrüche für CO und CO<sub>2</sub> lassen sich wie folgt berechnen

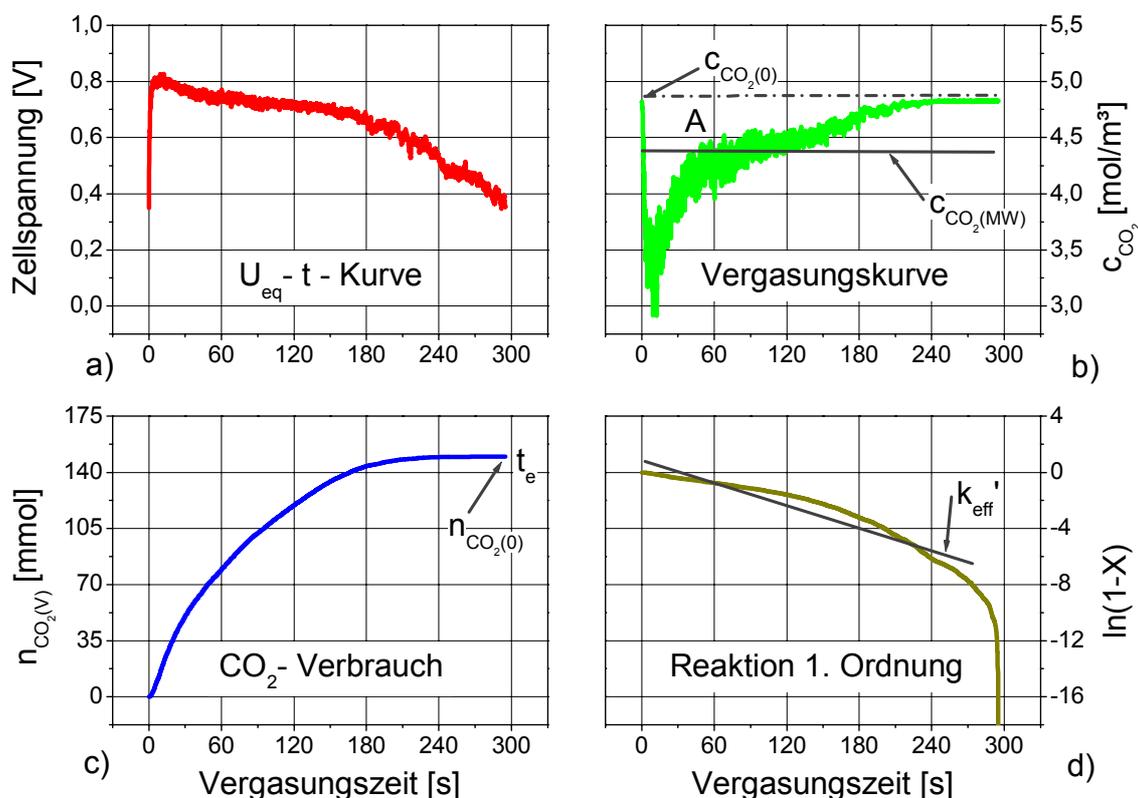
$$x_{CO} = \frac{y}{1 + y/2} = \frac{p_{CO}}{p} \quad \text{bzw.} \quad x_{CO_2} = \frac{1 - y/2}{1 + y/2} = \frac{p_{CO_2}}{p} \quad \text{Gln. 6.1, 6.2}$$

Entspricht a dem Redoxverhältnis  $a = \frac{p_{CO_2(t)}}{p_{CO(t)}}$ , Gl. 6.3

so folgt für die Partialdrücke  $p_{CO(t)}$  und  $p_{CO_2(t)}$  im Produktgas zum Zeitpunkt  $t$

$$p_{CO(t)} = \frac{1}{1+a} \quad \text{bzw.} \quad p_{CO_2(t)} = \frac{a}{1+a} \quad \text{Gln. 6.4, 6.5}$$

Die Partialdrücke der Gaskomponenten sind dabei wie auch im Folgenden als auf den Gesamtdruck  $p$  normierte Verhältniszahlen zu verstehen. Folglich kann unter Anwendung der Gleichungen 3.9, 6.3 und 6.5 die Vergasungskurve (Abb. 6-2b) aus dem GGZS-Verlauf,  $U_{eq}$ - $t$ -Kurve (Abb. 6-2a), abgeleitet werden. Die Vergasungskurve entspricht dem zeitlichen Verlauf des im Gleichgewicht stehenden  $CO_2$ -Gehaltes im Produktgas.



**Abb. 6-2:**  $CO_2$ -Vergasungsmodell (Bkk,  $T_{WS}=1000^\circ C$ ,  $m=0,50g$ )

**$CO_2$ -Bilanz:** Eine  $CO_2$ -Bilanzierung für den Vergasungsreaktor beinhaltet die Bestimmung des  $CO_2$ -Stoffmengenstromes sowohl am Eingang  $\dot{n}_{CO_2(0)}$  als auch am Ausgang  $\dot{n}_{CO_2(t)}$  zum Zeitpunkt  $t$ . Auf Grund der hohen Temperaturen bei atmosphärischem Druck kann für die Gaskomponenten Idealverhalten angenommen werden.

$$\dot{n}_{CO_2(0)} [mol/h] = \frac{\dot{V}_{Gas}}{22,4} \cdot p_{CO_2(0)} \quad \text{Gl. 6.6}$$

$$\dot{n}_{CO_2(t)} [mol/h] = \frac{\dot{V}_{Gas} \cdot b}{22,4} \cdot p_{CO_2(t)} = \frac{\dot{V}_{PG(t)}}{22,4} \cdot p_{CO_2(t)} \quad \text{Gl. 6.7}$$

Hier kommt es zur Einführung des Erweiterungsfaktors  $b$  für das Reaktionsvolumen. Er entspricht dem Verhältnis der Partialdrucksumme aller nach der Reaktion präsenten gasförmigen Stoffe zur Summe der Partialdrücke bei konstantem Reaktionsvolumen. Da die Boudouard-Reaktion R5 eine Volumenvergrößerung bewirkt, nimmt  $b$  einen Wert größer Eins an. Die zeitliche  $\text{CO}_2$ -Stoffmengenveränderung im Reaktor ist nun bestimmbar

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{V_{\text{Gas}} \cdot p_{\text{CO}_2(0)}}{22,4} - \frac{V_{\text{PG}(t)} \cdot p_{\text{CO}_2(t)}}{22,4} \quad \text{Gl. 6.8}$$

Durch Integration von Gleichung 6.8 ergibt sich die verbrauchte  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge  $n_{\text{CO}_2(V)}$  zum Zeitpunkt  $t$  (Abb. 6-2c)

$$n_{\text{CO}_2(V)}[\text{mol}] = \frac{1}{22,4} \int_{t_0}^t (V_{\text{Gas}} \cdot p_{\text{CO}_2(0)} - V_{\text{PG}(t)} \cdot p_{\text{CO}_2(t)}) dt, \quad \text{Gl. 6.9}$$

die der Fläche A oberhalb der Vergasungskurve (Abb. 6-2b) entspricht. Schließlich ist der Fortschritt des Feststoffabbaus durch den  $\text{CO}_2$ -Umsatzgrad  $X$  bestimmbar

$$X = \frac{n_{\text{CO}_2(V)}}{n_{\text{CO}_2(0)}}, \quad \text{Gl. 6.10}$$

wobei  $n_{\text{CO}_2(0)}$  die Gesamtstoffmenge an verbrauchtem  $\text{CO}_2$  zum Ende des Vergasungsvorganges  $t_e$  (Abb. 6-2c) darstellt.

**Makrokinetik:** Gesondert durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass die Verringerung der  $\text{CO}_2$ -Stoffmenge infolge des Vergasungsprozesses gemäß einer Reaktion 1. Ordnung abläuft

$$-\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = k'_{\text{eff}} \cdot n_{\text{CO}_2} \quad \text{Gl. 6.11}$$

Der  $k'_{\text{eff}}$ -Wert stellt die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ( $\text{s}^{-1}$ ) dar, die sowohl den Stofftransport als auch die chemische Reaktionskinetik umfasst. Die integrierte Form von Gleichung 6.11

$$\ln \frac{n_{\text{CO}_2(t)}}{n_{\text{CO}_2(0)}} = -k'_{\text{eff}} \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 6.12}$$

lässt sich unter Berücksichtigung der  $\text{CO}_2$ -Bilanz

$$n_{\text{CO}_2(t)} = n_{\text{CO}_2(0)} - n_{\text{CO}_2(V)} \quad \text{Gl. 6.13}$$

und dem zuvor eingeführten CO<sub>2</sub>-Umsatzgrad (Gl. 6.10) wie folgt ausdrücken (Abb.2d)

$$\ln(1-X) = -k'_{eff} \cdot \Delta t . \quad \text{Gl. 6.14}$$

Im Falle einer Reaktion 1. Ordnung sollte der Graph  $\ln(1-X)$  gegen die Zeit einen Geradenverlauf aufweisen, so dass  $k'_{eff}$  direkt vom Anstieg ableitbar ist (Abb. 6-2d). Um bei einer Verwendung unterschiedlicher Probemassen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, werden die  $k'_{eff}$ -Werte auf die CO<sub>2</sub>-Konzentration  $c_{CO_2(MW)}$  bezogen, die durchschnittlich während der gesamten Vergasungszeitspanne vorliegt (Abb. 6-2b)

$$k_{eff} = k'_{eff} \cdot \frac{c_{CO_2(0)}}{c_{CO_2(MW)}} . \quad \text{Gl. 6.15}$$

Zur Bewertung der Feststoffvergasungsreaktivität kann darüber hinaus ein relativer Vergasungsreaktivitätswert  $k_{rel}$  eingeführt werden, der  $k_{eff}$  auf den von Steinkohlenkoks als geeigneten Standardfeststoff bezieht

$$k_{rel} = \frac{k_{eff}}{k_{eff(Skk)}} . \quad \text{Gl. 6.16}$$

Im Endergebnis steht mit der Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine feststoffspezifische Größe zur Verfügung, die grundsätzlich im Kontext mit den für die Umsetzung des Feststoffes definierten Vergasungsbedingungen (VM, T<sub>WS</sub>, etc.) betrachtet werden muss.

### 6.1.2 Vergasung mit Luft

Das Vergasungsmodell mit Luft als VM ist dem mit CO<sub>2</sub> nahezu identisch. Die Modellannahmen zum Konversionsmechanismus eines Kokspartikels mit O<sub>2</sub> im stark unterstöchiometrischen Angebot führen dazu, dass beide Modelle sich lediglich in den Berechnungsformeln für die Partialdrücke der Produktgaskomponenten unterscheiden.

**Konversionsmechanismus:** Umströmt Luft an Stelle von CO<sub>2</sub> das Kokspartikel, dann setzt ein mehrstufiger Konversionsmechanismus ein, der durch die Reaktionen R2 bis R5 beschrieben werden kann (Abb. 6-3):



Sie bewirken eine Verringerung der O<sub>2</sub>-Konzentration, die im Falle eines extrem hohen Feststoffangebotes schnell bis auf Null absinkt mit der Konsequenz, dass sich neben der unveränderten N<sub>2</sub>-Stoffmenge ausschließlich CO<sub>2</sub> und CO im Produktgas befinden. An der Außenelektrode der vom Produktgas umgebenen GSFS stellt sich, identisch zum CO<sub>2</sub>-Vergasungsmodell, das potentialbestimmende, aus CO<sub>2</sub>- und CO-Partialdrücken (R4) gebildete Redoxverhältnis ein. Folglich wird der quantitative Zusammenhang zwischen diesem Redoxverhältnis und der GSFS-generierten GGZS ebenfalls durch die ZSG Gl. 3.9 ausgedrückt.

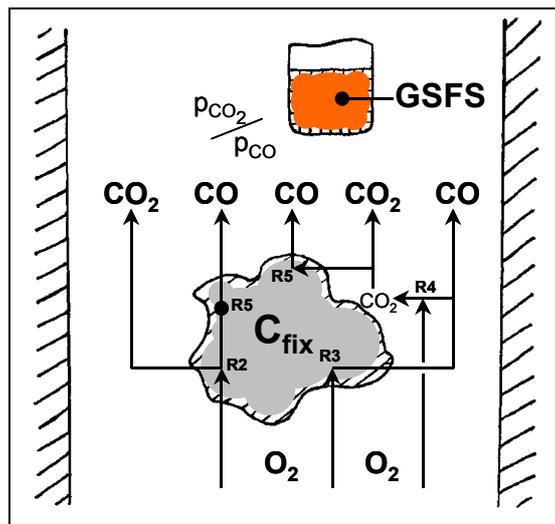


Abb. 6-3: Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit Luft

**Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Produktgas:** Bei der Betrachtung von 1 mol Luft (0,79 mol N<sub>2</sub> und 0,21 mol O<sub>2</sub>) kann somit unter Vergasungsbedingungen vereinfacht davon ausgegangen werden, dass der molekulare Sauerstoff im 1. Konversionsschritt über R2 schnell und vollständig mit Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> reagiert. Die Reaktoratmosphäre enthält demzufolge 0,21 mol CO<sub>2</sub>. Reagiert anschließend CO<sub>2</sub> weiter mit Kohlenstoff gemäß der Boudouard-Reaktion, so bilden sich y mol CO während nur noch (0,21-y/2) mol CO<sub>2</sub> übrig bleiben. Die Stoffmengensumme in der Gasphase beträgt entsprechend (1+y/2) mol. Die Molenbrüche für CO und CO<sub>2</sub> lassen sich nun berechnen

$$x_{\text{CO}} = \frac{y}{1 + \frac{y}{2}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p} \quad \text{bzw.} \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{0,21 - \frac{y}{2}}{1 + \frac{y}{2}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p}. \quad \text{Gln. 6.17, 6.18}$$

Entspricht  $a$  abermals dem Redoxverhältnis nach Gl. 6.3, dann ergeben sich für die Partialdrücke  $p_{\text{CO}(t)}$  und  $p_{\text{CO}_2(t)}$  im Abgas zum Zeitpunkt  $t$

$$p_{\text{CO}(t)} = \frac{0,42}{1,21 + 2 \cdot a} \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{CO}_2(t)} = \frac{0,42 \cdot a}{1,21 + 2 \cdot a}. \quad \text{Gln. 6.19, 6.20}$$

Analog dem Modell mit CO<sub>2</sub> als VM kann unter Anwendung der ZSG Gl. 3.9, des Redoxverhältnisses (Gl. 6.3) und der Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes im Abgas vom Redoxverhältnis (Gl. 6.20) die Vergasungskurve (Abb. 6-4b) aus der  $U_{\text{eq}}-t$ -Kurve (Abb. 6-4a) abgeleitet und somit der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Produktgas berechnet werden.

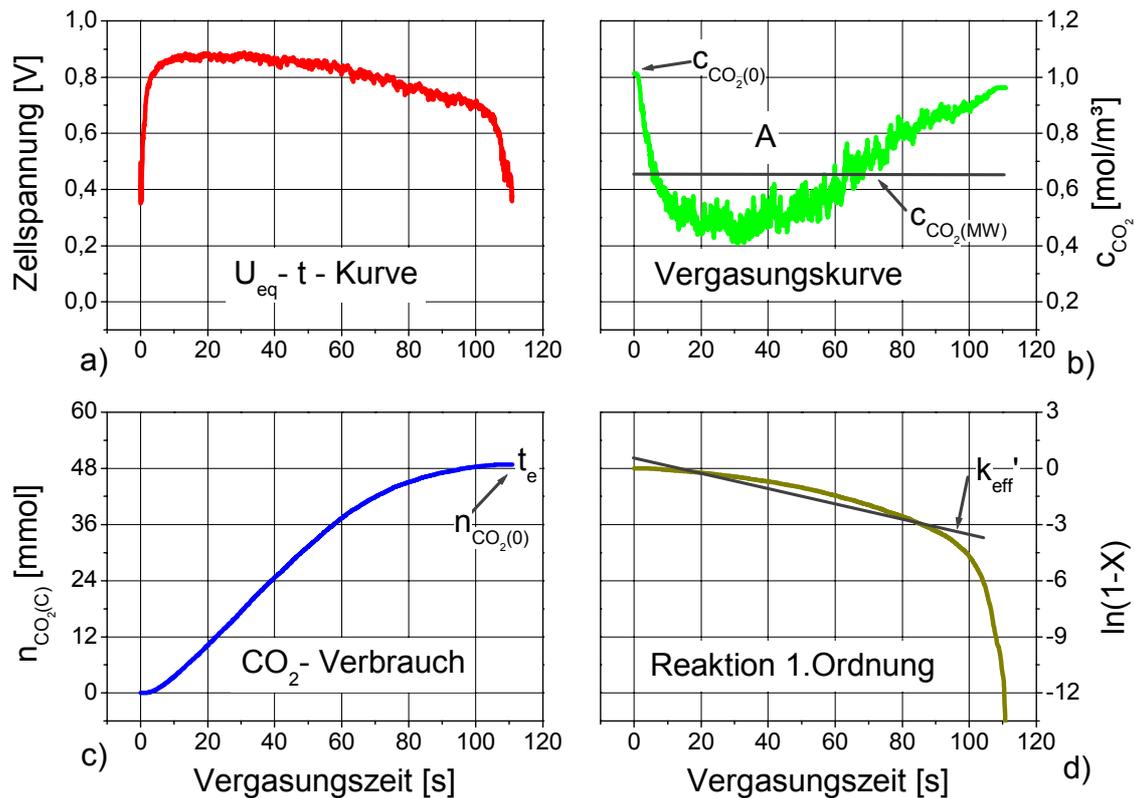


Abb. 6-4: Vergasungsmodell mit Luft als VM (Bkk,  $T_{WS}=1000^\circ C$ ,  $m=1,20g$ ,  $\lambda_M=0,65$ )

Die weitere Vorgehensweise zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt durchweg identisch zum Vergasungsmodell mit  $CO_2$  in Form der eigentlichen  **$CO_2$ -Bilanzierung** und der anschließenden Anwendung des **makrokinetischen Modells**.

### 6.1.3 Vergasung mit $H_2O_{(g)}$

Obwohl der formelle Algorithmus zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Vergasung mit  $H_2O_{(g)}$  grundsätzlich den beiden zuvor erläuterten Vergasungsmodellen gleicht, stellt sich insbesondere die für die VM-Bilanzierung notwendige Berechnung des  $H_2O_{(g)}$ -Partialdruckes im Gleichgewicht als verhältnismäßig kompliziert dar. Dieser Fakt ist auf die vier Wassergaskomponenten im Produktgas zurückzuführen, deren Redoxgleichgewicht zur Ausbildung der GGZS führt. Ansonsten bleibt der Formelsatz zur VM-Bilanzierung und Makrokinetik unverändert, so dass im Folgenden ausschließlich auf die Modellannahmen zum Konversionsmechanismus und den Rechenweg zur Bestimmung des  $H_2O_{(g)}$ -Partialdruckes im Gleichgewicht eingegangen werden soll.

**Konversionsmechanismus:** Wird ein Feststoffpartikel bei ausreichend hoher Temperatur mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  umströmt, dann kann dessen Konversion durch die Reaktionen R5 bis R8 vereinfacht dargestellt werden (Abb. 6-5):



Bei einer Vernachlässigung der Methanbildung (s. Kap. 3.3.3) treten im Produktgas ausschließlich die Komponenten des Wassergases  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  auf. An der Außenelektrode der vom Produktgas umgebenen GSFS stellt sich gemäß der homogenen Wassergasreaktion R7 das

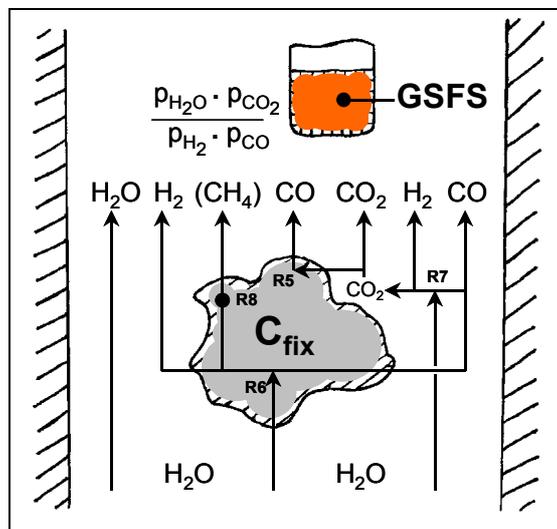
potentialbestimmende, aus den vier Wassergaskomponenten gebildete Redoxverhältnis ein. Der quantitative Zusammenhang zwischen diesem Redoxverhältnis und der GSFS-generierten GGZS wird durch die ZSG Gl. 3.11 ausgedrückt

$$\frac{U_{eq}}{mV} = -1374 + \left[ 0,403 + 0,0496 \cdot \lg \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}} \right) - 0,0496 \cdot \lg p \right] \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 3.11}$$

**Bestimmung des  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Gehaltes im Produktgas:** Aus dem GGZS-Verlauf kann wiederum die Vergasungskurve abgeleitet werden. Der dafür notwendige im Produktgas herrschende  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Partialdruck ist nach einem den Eigenheiten der Feststoffvergasung mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  angepassten Algorithmus von MÖBIUS und HANDLER [2/70] berechenbar. Der Algorithmus wird nachstehend zusammen mit den getroffenen Annahmen und Randbedingungen beschrieben.

**Annahmen / Randbedingungen:**

- Die im Feststoff enthaltene Wassermenge wird zu Beginn der Aufheizphase des Partikels vollständig ausgetrieben, ohne nachhaltigen Einfluss auf die Abbaureaktionen auszuüben. Er wird folglich in der Berechnung keine Berücksichtigung finden.
- Die homogene Wassergasreaktion hat keinen Einfluss auf das im Produktgas vorliegende C/H-Molenbruchverhältnis.



**Abb. 6-5:** Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

- Die Boudouard-Reaktion findet für die Berechnung des C/H-Verhältnisses keine explizite Berücksichtigung, da sie durch R6 und R7 indirekt mit eingeht. Folglich wird das C/H-Molenbruchverhältnis nur über R6 bestimmt.
- Das dem Reaktor zugeführte Gas setzt sich zu 100% aus  $H_2O_{(g)}$  und  $N_2$  zusammen:

$$p_{H_2O}/p_{ges} = x_1, \quad p_{N_2}/p_{ges} = x_2 \quad \text{Gln. 6.21, 6.22}$$

### Berechnungsalgorithmus:

Die Berechnung der Konzentrationen der Komponenten des Wassergases erfolgt über vier Parameter, durch die jede im chemischen Gleichgewicht befindliche Wassergasmischung charakterisiert wird:

#### 1. Redoxquotient $Q$

- a) Bestimmung des Redoxverhältnisses aus der gemessenen GGZS mit Gl. 3.11:

$$\frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} = 10 \left[ \left( \frac{1374 - 1000 \cdot U_{eq}}{T_s} - 0,403 \right) / 0,0496 \right] \quad \text{Gl. 6.23}$$

- b) Bestimmung der GGZS für das in 1.a) berechnete Redoxverhältnis bei  $T_s = 813^\circ\text{C}$ :

$$\frac{U_{eq}(813^\circ\text{C})}{mV} = -1374 + \left( 0,0496 \cdot \lg \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} + 0,403 \right) \cdot 1086,15 \quad \text{Gl. 6.24}$$

- c) Berechnung des Redoxquotienten:

$$Q = \frac{p_{CO_2} + p_{H_2O}}{p_{CO} + p_{H_2}} = 10 \left( \frac{936 + U_{eq}(813^\circ\text{C})}{107,7} \right) \quad \text{Gl. 6.25}$$

#### 2. Kohlenstoff / Wasserstoff-Verhältnis $V$

- a) Werden  $y$  mol  $C_{\text{fix}}$  über R6 umgesetzt, dann gilt für das Produktgas im Gleichgewicht:

$$p_{H_2O} = \frac{x_1 - y}{1 + y} \quad p_{H_2} = \frac{y}{1 + y} \quad p_{CO} = \frac{y}{1 + y} \quad p_{N_2} = \frac{x_2}{1 + y} \quad \text{Gln. 6.26 - 6.29}$$

- b) Berechnung des C/H-Verhältnisses  $V$ :

$$V = \frac{C}{H} = \frac{p_{CO}}{p_{H_2O} + p_{H_2}} = \frac{y}{x_1} \quad \text{Gl. 6.30}$$

#### 3. Summe der Partialdrücke der Wassergaskomponenten $S$

$$S = p_{H_2O} + p_{H_2} + p_{CO} = 1 - p_{N_2} \quad \text{Gl. 6.31}$$

$$S = 1 - \frac{x_2}{1 + y} = \frac{x_1 + y}{1 + y} \quad \text{Gl. 6.32}$$

4. Thermodynamische Konstante des Wassergasgleichgewichtes  $K$  [6/1]

$$\lg K^* = \frac{2203,24}{T_S} + 5,1588 \cdot 10^{-5} T_S + 2,5426 \cdot 10^{-7} T_S^2 - 7,461 \cdot 10^{-11} T_S^3 - 2,3 \quad \text{Gl. 6.33}$$

$$K = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{K^*} = 10^{-\lg K^*} \quad \text{Gl. 6.34}$$

5. Berechnung der Partialdrücke

$$\text{a) } p_{\text{CO}} = \frac{S}{2} \cdot \left( \frac{1}{1+Q} - \frac{1+VK}{(1+V)(1-K)} \pm \sqrt{\left( \frac{1}{1+Q} - \frac{1+VK}{(1+V)(1-K)} \right)^2 + \frac{4VK}{(1+Q)(1+V)(1-K)}} \right) \quad \text{Gl. 6.35}$$

mit “+“ für  $K < 1$  bzw. “-“ für  $K > 1$

$$\text{b) } p_{\text{CO}_2} = \frac{S \cdot V}{1+V} - p_{\text{CO}} \quad \text{Gl. 6.36}$$

$$\text{c) } p_{\text{H}_2} = \frac{S}{1+Q} - p_{\text{CO}} \quad \text{Gl. 6.37}$$

$$\text{d) } \underline{\underline{p_{\text{H}_2\text{O}} = S - p_{\text{CO}} - p_{\text{CO}_2} - p_{\text{H}_2}}} \quad \text{Gl. 6.38}$$

Der Parameter  $Q$  folgt aus dem GSFS-Signal, während  $K$  durch die Thermodynamik geliefert wird. Eine Bestimmung der Parameter  $V$  und  $S$  setzt Kenntnisse zur Konversion des Feststoffes, im Speziellen zur umgesetzten Kohlenstoffmenge ( $y$  mol), voraus. Da diese erst infolge des Berechnungsalgorithmus gewonnen werden, ist eine Iteration durchzuführen. Der Startwert von  $y$  wird für die erste Iterationsschleife in 6.a) festgelegt. Die angegebenen Werte beruhen auf Ergebnissen von Vergasungsexperimenten mit simultaner gaschromatographischer Produktgasanalyse.

6. Iteration zur Berechnung von  $p_i$  mit  $y$

a) Abschätzung von  $y$  für den ersten Iterationsdurchlauf:

$$|U_{\text{eq}}| > 750 \text{ mV} \rightarrow y = 0,20 \quad \text{Gl. 6.39}$$

$$750 \text{ mV} > |U_{\text{eq}}| > 650 \text{ mV} \rightarrow y = 0,08 \quad \text{Gl. 6.40}$$

$$650 \text{ mV} > |U_{\text{eq}}| > 350 \text{ mV} \rightarrow y = 0,02 \quad \text{Gl. 6.41}$$

b) weitere Iterationsdurchläufe für die Parameter 2, 3 und 5 mit

$$y^{u+1} = \frac{p_{\text{CO}}}{1 - p_{\text{CO}}} \quad (u - \text{Anzahl der bisherigen Durchläufe}) \quad \text{Gl. 6.42}$$

$$\frac{|p_{\text{H}_2\text{O}}^u - p_{\text{H}_2\text{O}}^{u-1}|}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{u-1}} < 1,0 \% \quad (\text{Abbruchkriterium}) \quad \text{Gl. 6.43}$$

Eine Durchführung zusätzlicher Iterationsdurchläufe der Parameter 2, 3 und 5 des Algorithmus zur Partialdruckberechnung von  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  im Gleichgewicht richtet sich nach der relativen Partialdruckveränderung (Gl. 6.43). Beträgt ihr Wert kleiner 1%, ist die Berechnung abzubrechen, sonst mit einem weiteren Iterationsdurchlauf fortzuführen. Der dafür anzusetzende  $\gamma$ -Wert folgt aus Gl. 6.42, die durch Umformen der Gln. 6.26 – 6.29 abgeleitet wurde.

Mit der Bestimmung des  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Gehaltes im Produktgas kann wiederum die  **$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Bilanzierung** vorgenommen werden, um anschließend mit dem **makrokinetischen Ansatz** die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu berechnen. Hierfür ist der im Vergasungsmodell mit  $\text{CO}_2$  als VM (Kap. 6.1.1) vorgestellte Formelsatz zu verwenden.

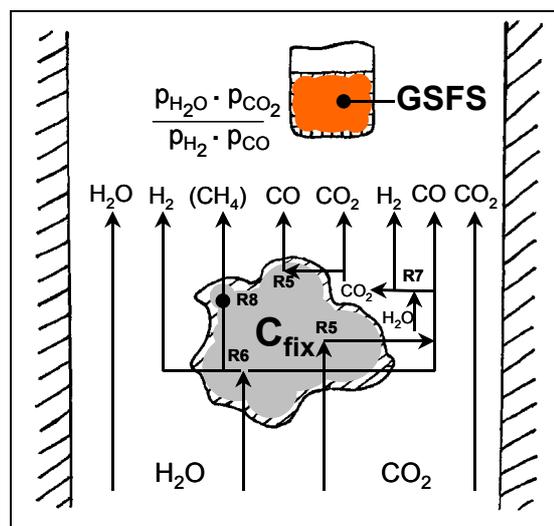
#### 6.1.4 Vergasung mit dem Gemisch $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{CO}_2$

Die Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  und  $\text{CO}_2$  als VM in einem Gasgemisch vereinfacht im Vergleich zum Modell mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  das Vergasungsmodell erheblich. Das betrifft vor allem die Berechnung des VM-Gehaltes im Produktgas, zumal die Partialdrücke der beiden Gase nicht explizit sondern nur als Summe zu bestimmen sind. Diese Vereinfachung bedingt auch eine veränderte Vorgehensweise für die Berechnung des Erweiterungsfaktors. Beide mathematischen Algorithmen werden zusammen mit dem Konversionsmechanismus nachstehend beschrieben.

**Konversionsmechanismus:** Eine Beimengung von  $\text{CO}_2$  zum  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  als VM ändert den Konversionsmechanismus mit einem Kokspartikel nicht wesentlich. Er läuft nach dem in Abb. 6-6 dargestellten Schema über die Reaktionen R5 bis R8 ab:



Abermals wird die Bildung von Methan im Vergasungsmodell vernachlässigt mit der Konsequenz, dass das Produktgas dann ausschließlich aus den Wassergaskomponenten



**Abb. 6-6:** Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{CO}_2$

H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CO besteht. An der Außenelektrode der vom Produktgas umgebenen GSFS stellt sich, identisch zum Vergasungsmodell mit H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, das potentialbestimmende Redoxverhältnis gemäß der homogenen Wassergasreaktion R7 ein. Folglich wird der quantitative Zusammenhang zwischen diesem Redoxverhältnis und der von der GSFS generierten GGZS ebenfalls durch die ZSG Gl. 3.11 ausgedrückt.

**Bestimmung des H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>/CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Produktgas:** Ein den Eigenheiten der Feststoffvergasung mit dem Gasgemisch H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> und CO<sub>2</sub> angepasster mathematischer Ansatz zur Bestimmung der Partialdrucksumme von den beiden im Produktgas befindlichen VM-Komponenten  $p_{H_2O}$  und  $p_{CO_2}$  ermöglicht die Ableitung der Vergasungskurve auf Grundlage der GGZS.

*Annahmen / Randbedingungen:*

- Die im Feststoff enthaltene Wassermenge wird zu Beginn der Aufheizphase des Partikels vollständig ausgetrieben, ohne nachhaltigen Einfluss auf die Abbaureaktionen auszuüben. Er wird folglich in der Berechnung keine Berücksichtigung finden.
- Das dem Reaktor zugeführte Gas setzt sich zu 100% aus H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> und CO<sub>2</sub> zusammen:

$$p_{H_2O}/p_{ges} = y_0, \quad p_{CO_2}/p_{ges} = x_0 \quad \text{Gln. 6.44, 6.45}$$

Die Partialdruckberechnung der VM-Komponenten des Wassergases erfolgt über die Parameter  $Q$  und  $S$ . Der Redoxquotient  $Q$  wird mit Hilfe der Gln. 6.23, 6.24 und 6.25 ermittelt. Die Summe  $S$  ergibt sich aus den Partialdrücken der Wassergaskomponenten im Produktgas, d.h. der vergasend (VM) und reduzierend (RM) wirkenden Gase

$$S = p_{VM} + p_{RM} = p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{H_2} + p_{CO}. \quad \text{Gl. 6.46}$$

Auf Grund des vereinfachten Abbrandmechanismus und der zweiten Randbedingung gilt

$$S = p_{ges} = 1. \quad \text{Gl. 6.47}$$

Für den VM-Gemischpartialdruck  $p_{VM}$  ergibt sich aus den Gln. 6.25, 6.46 und 6.47

$$\underline{\underline{p_{VM} = \frac{Q}{1+Q}}}. \quad \text{Gl. 6.48}$$

**H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>/CO<sub>2</sub>-Bilanz:** Die während der Konversion des Feststoffpartikels mit den beiden Komponenten des VM ablaufende heterogene Wassergas- (R6) und Boudouard-Reaktion (R5) bedingen eine Reaktionsvolumenvergrößerung der Produktgase in der Umsatzzone.

Die Volumenvergrößerung wird in Form des Erweiterungsfaktors  $b$  quantifiziert. Dabei ist wie folgt vorzugehen:

- a) Werden von  $C_{\text{fix}}$   $y$  mol über R6 und  $x$  mol über R5 umgesetzt, dann gilt für die beiden VM-Komponenten des Produktgases im Gleichgewicht:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y_0 - y}{1 + y + x} \quad p_{\text{CO}} = \frac{x_0 - x}{1 + y + x} \quad \text{Gln. 6.49, 6.50}$$

$$p_{\text{VM}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} = \frac{1 - y - x}{1 + y + x} = \frac{1 - z}{1 + z}. \quad \text{Gl. 6.51}$$

- b) Aus den Gln. 6.48 und 6.51 folgt:

$$z = \frac{1}{1 + 2Q} \quad \text{Gl. 6.52}$$

- c) Somit ergibt sich für  $b$  als Summe der Partialdrücke im Produktgas

$$b = 1 + y + x = 1 + z \quad \text{Gl. 6.53}$$

$$b = 1 + \frac{1}{1 + 2Q}. \quad \text{Gl. 6.54}$$

Unter Kenntnis des VM-Partialdruckes im Produktgas, des Erweiterungsfaktors und relevanter Versuchsparameter ist die eigentliche VM-Bilanz durchführbar. Da Experimente zum Abbauverhalten des Vergasungsmittels  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}/\text{CO}_2$  auf eine Reaktion 1. Ordnung schließen lassen, erfolgt die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten analog dem in Kap. 6.1.1 vorgestellten **makrokinetischen Modell**.

## 6.2 Bestimmung und Diskussion makrokinetischer Feststoffparameter

Die Anwendung der in Kap. 6.1 vorgestellten Vergasungsmodelle ermöglicht aus den in situ gemessenen GSFS-Signalverläufen die Bestimmung des makrokinetischen Feststoffparameters  $k_{\text{eff}}$ . Die Aktivierungsenergie als weiterer makrokinetischer Feststoffparameter ergibt sich aus den temperaturabhängigen  $k_{\text{eff}}$ -Werten mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung.

### 6.2.1 Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Vergasungsanalytik im Allgemeinen und zum feststoffspezifischen Vergasungsverhalten im Speziellen ist die Berechnung effektiver Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die in Tabelle 6-1 gelisteten Konstanten sind das Ergebnis der quantitativen Auswertung der in Kap. 5.2 graphisch

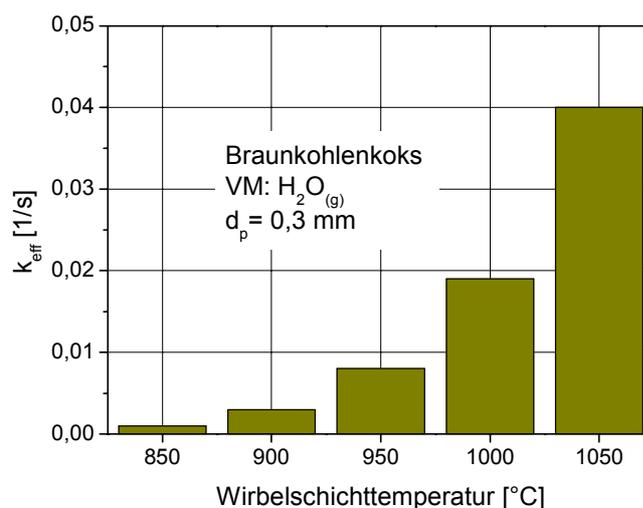
dargestellten GGZS-Verläufe. Auf Grund der für alle VM vorliegenden Reaktionsordnung von  $n = 1$  spiegeln sie die Umsatzgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des VM direkt wider. Entsprechend signalisieren hohe  $k_{eff}$ -Werte bei vergleichbarer VM-Konzentration einen schnellen Feststoffumsatz.

**Tabelle 6-1:**  $k_{eff}$ -Werte [ $s^{-1}$ ] der Bkk- und Skk-Vergasung mit verschiedenen VM bei unterschiedlichen Temperaturen (Teilkomplex III – Kap. 4.4.2)

T <sub>ws</sub> [°C]	Luft		CO <sub>2</sub> Bkk	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> – Bkk				H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> Bkk
	Skk	Bkk		2/1	1/1	1/2	1/5	
850	–	0,031	–	–	–	–	–	0,001
900	–	0,039	0,006	–	–	–	–	0,003
950	0,027	0,046	0,014	0,011	0,010	0,009	0,008	0,008
1000	0,038	0,057	0,031	0,022	0,021	0,020	0,020	0,019
1050	–	–	0,054	0,051	0,049	0,046	0,042	0,040

Anhand Tabelle 6-1 lassen sich in Bezug auf die  $k_{eff}$ -Werte Abhängigkeiten von Versuchsparametern (Feststoff, Reaktortemperatur) ableiten und Vergleiche zwischen den verschiedenen VM anstellen. Tabellenfelder ohne Angabe kennzeichnen Versuchskonfigurationen, die entweder nicht durchgeführt wurden (VM-Gemisch – 850 u. 900°C; Luft – 1050°C) oder bei denen die Vergasung nur einen geringen zeitlichen Anteil am Gesamtumsatz einnimmt (Skk – 850 u. 900°C; CO<sub>2</sub> – 850°C).

Aus den zusammengestellten Daten wird ersichtlich, dass mit der Wirbelschichttemperatur die  $k_{eff}$ -Werte generell steigen. Während sie bei der Vergasung mit Luft nahezu konstant anwachsen, weisen sie für die technisch relevanten Gase (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>) eine überproportionale Zunahme auf (Abb. 6-7). Die Quantifizierung des Zusammenhanges zwischen Temperatur- und  $k_{eff}$ -Wertanstieg erfolgt durch die Berechnung der Aktivierungsenergie, deren



**Abb. 6-7:**  $k_{eff}$ -Werte der Bkk-Vergasung mit H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen

Werte im nächsten Kapitel (6.2.2) vorgestellt und diskutiert werden.

Der VM-Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit von Braunkohlenkoks ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Die mit Abstand höchsten  $k_{eff}$ -Werte werden bei der Vergasung mit Luft erzielt. Danach folgen die Werte der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>-Vergasung. Die Gasgemische bilden bez. ihrer  $k_{eff}$ -Werte ein Übergangsgebiet in der Reihenfolge ihrer Zusammensetzung (Abb. 6-8). Die dabei ermittelte höhere Vergasungsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub>/1 Vol% O<sub>2</sub> gegenüber reinem H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> ist nach überschlägigen Kalkulationen eindeutig auf den O<sub>2</sub>-Anteil im VM zurückzuführen und erklärt den zunächst scheinbar zur Literatur bestehenden Widerspruch zwischen Vergasungsgeschwindigkeiten mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> [2/1-3, 13, 16, 19, 21, 24, 38, 41, 44, 47].

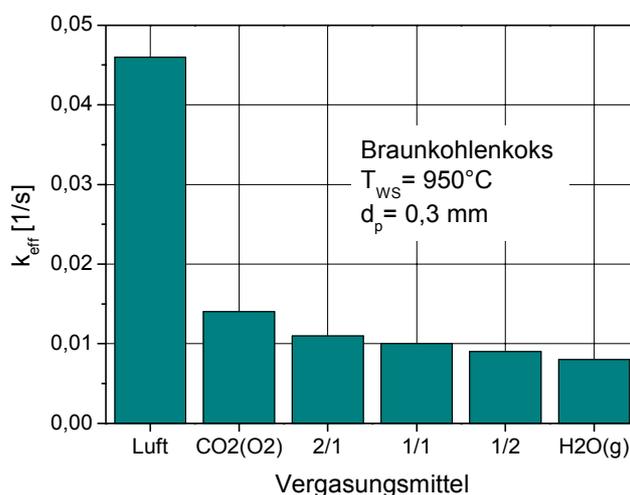


Abb. 6-8:  $k_{eff}$ -Werte der Bkk-Vergasung mit unterschiedlichen VM bei  $T_{ws} = 950^\circ\text{C}$

Ein Vergleich der Feststoffe Stein- und Braunkohlenkoks bez. ihrer Vergasung mit Luft weist für Bkk deutlich höhere  $k_{eff}$ -Werte aus (Abb. 6-9). Das wird auch durch den relativen Vergasungsreaktivitätswert  $k_{rel}$ , der die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auf den von Skk als Standardfeststoff bezieht (s. Kap. 6.1.1), verdeutlicht. Er beträgt für Bkk 1,7 bei 950°C Wirbelschichttemperatur und immerhin noch 1,5 bei 1000°C. Das bedeutet, Bkk vergast 70% bzw. 50% schneller mit Luft als Skk. Eine Erklärung dieser unterschiedlichen hohen Feststoffreaktivitäten kann ein Vergleich der BET-Oberflächen liefern. Bkk besitzt mit 157 m<sup>2</sup>/g (wf) einen um mehrere Größenordnungen höheren BET-Wert als Skk mit 0,70 m<sup>2</sup>/g (wf). Die sich aufdrängende Vermutung, dass Bkk-Umsatzreaktionen sowohl an der inneren als auch an der äußeren Oberfläche ablaufen, die Reaktionen mit

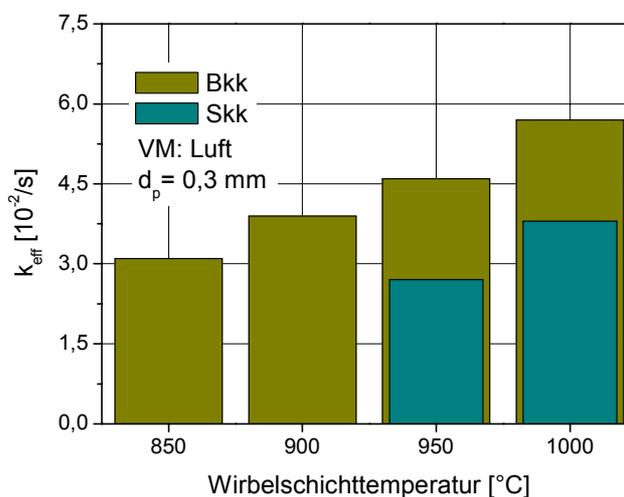


Abb. 6-9:  $k_{eff}$ -Werte der Bkk- u. Skk-Vergasung mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

besitzt mit 157 m<sup>2</sup>/g (wf) einen um mehrere Größenordnungen höheren BET-Wert als Skk mit 0,70 m<sup>2</sup>/g (wf). Die sich aufdrängende Vermutung, dass Bkk-Umsatzreaktionen sowohl an der inneren als auch an der äußeren Oberfläche ablaufen, die Reaktionen mit

Skk hingegen ausschließlich an der äußeren, konnte durch Untersuchungen von LORENZ u.a. [6/1] zum Mikroporenanteil an der BET-Oberfläche während des Ausbrandprozesses bestärkt werden. Die Skk-Konversion lief auf Grund der geringen Oberfläche bei 850°C und 900°C Reaktortemperatur so langsam ab, dass der O<sub>2</sub>-Gehalt nur kurzzeitig, bei extrem hohem Feststoffangebot auf Null absank. Folglich konnten für diese Versuche keine  $k_{eff}$ -Werte berechnet werden.

Eine Bewertung der abgeleiteten  $k_{eff}$ -Werte in Bezug auf Literaturdaten ist nur bedingt möglich. Der Umstand beruht vornehmlich auf unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Die für einen Vergleich heranziehbaren Quellen aus Kap. 2 weisen indes eine gute Übereinstimmung bezüglich der Größenordnung auf [2/16, 18, 19, 27, 30]. Da diese Literaturdaten vorrangig für den unteren untersuchten Temperaturbereich und darunter gelten, stellen sie eine erste Orientierung für die Extrapolation eigener  $k_{eff}$ -Werte dar. Beispielsweise ermittelte YE u.a. [2/16] für die Vergasung einer hochreaktiven australischen Kohle mit CO<sub>2</sub> für 890°C einen  $k_{eff}$ -Wert von  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert beträgt 1/3 des Wertes für 900°C aus Tabelle 6-1. Zu diesem Größenunterschied trägt neben der 10 K Temperaturdifferenz sicherlich auch der O<sub>2</sub>-Anteil im VM bei. Für die Vergasung mit H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> berechneten die genannten Autoren für 825°C einen  $k_{eff}$ -Wert von  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Dieser bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie der  $k_{eff}$ -Wert bei 850°C eigener Messungen.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Reproduzierbarkeit der Experimente sowie zum makrokinetischen Teil der Vergasungsmodelle.

Unter Annahme eines auf der Reaktionsordnung  $n = 1$  basierenden makrokinetischen Modellansatzes erfolgt die Bestimmung von  $k'_{eff}$  direkt aus dem Anstieg der Regressionsgeraden (s. Abb. 6-2d). Die Gerade wird durch Anpassen an den  $\ln(1-X)$ -Verlauf festgelegt. Als Gradmesser für deren Übereinstimmung gilt das Bestimmtheitsmaß, das aus ca. 120 ausgewerteten Versuchen gemittelt  $R^2 = 0,969$  beträgt. Dieser hohe Wert kann als Indiz für eine Bestätigung des kinetischen Ansatzes 1. Ordnung gewertet werden. Die Standardabweichung von  $R^2$  fällt mit  $S = 0,022$  relativ gering aus. Ein Fakt, der für eine gute Reproduzierbarkeit der Experimente spricht. Entscheidenden Einfluss auf die beiden Größen hatte die Festlegung des zu berücksichtigenden  $\ln(1-X)$ -Verlaufsabschnittes. Überstieg die zeitliche Änderung von  $\ln(1-X)$   $1,5 \text{ s}^{-1}$ , dann wurde der nachfolgende Verlauf nicht mehr in die Berechnung der Regressionsgeraden einbezogen. Der Wert des Abbruchkriteriums stellt somit einen Kompromiss zwischen größtmöglichem Bestimmtheitsmaß und einer möglichst vollständigen Berücksichtigung des Vergasungsprozesses dar.

Als weiteres Güte Merkmal der Reproduzierbarkeit von Versuchen mit gleicher Probemasse gilt der relative Fehler für die berechneten  $k'_{eff}$ -Werte. Mit durchschnittlich 3,2% verweist er auf nur geringe Abweichungen.

Die  $k_{eff}$ -Werte in Tabelle 6-1 entsprechen dem arithmetischen Mittel massennormierter  $k'_{eff}$ -Werte. Der relative Fehler zwischen beiden Größen beläuft sich gemittelt auf 5,1% und liegt damit in einer akzeptablen Größenordnung.

Der durch die Vergasungsmodelle induzierte Fehler liegt zwischen 0,7% und 2,3%. Die Herleitung des zu seiner Berechnung notwendigen Formelsatzes ist im Anhang enthalten.

### 6.2.2 Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie stellt eine weitere feststoffspezifische Größe dar, deren Wert Aufschluss über den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des ablaufenden Umsatzprozesses gibt (Kap. 3.1). Zur  $E_A$ -Wertbestimmung wurden die in Tabelle 6-1 gelisteten  $k_{eff}$ -Werte logarithmisch gegen die reziproke Vergasungstemperatur aufgetragen. Aus dem Geradenanstieg in diesem so genannten Arrhenius-Diagramm kann die Aktivierungsenergie direkt abgeleitet werden. Die auf diese Weise berechneten  $E_A$ -Werte sind in den Tabellen 6-2 bis 6-5 zusammen mit ausgewählten Literaturdaten aus Kap. 2 aufgeführt und als „eigener Wert“ in Spalte „Quelle“ gekennzeichnet.

Aktivierungsenergien der Bkk- und Skk-Vergasung mit Luft nehmen Werte von 48 kJ/mol bzw. 89 kJ/mol an (Tabelle 6-2). Sie deuten auf eine durch chemische Reaktionsabläufe und Stofftransportvorgänge kontrollierte Abbrandkinetik der Kokspartikel hin. Der relativ niedrige  $E_A$ -Wert von Bkk lässt auf eine stark geschwindigkeitslimitierend wirkende Pordiffusion schließen. Beim Skk sollten auf Grund seiner extrem kleinen inneren Oberfläche vorrangig Grenzfilm- und 2-Phasen-Diffusionsvorgänge in der Wirbelschicht

**Tabelle 6-2:** Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit Luft

Feststoff	T [°C]	$E_A$ [kJ/mol]	Quelle
Braunkohlenkoks	850 – 1000	48	eigener Wert
Steinkohlenkoks	950 – 1000	89	eigener Wert
Steinkohlenkoks	850 – 1150	83	Zolin u.a. [2/7]
3 Kohlen – span.	470 – 600	105 – 130	Alvarez u.a. [2/22]
unporöser Graphit	700 – 900	179	Bows u.a. [2/28]

eine Rolle spielen. Ihr Einfluss auf die Gesamtkinetik ist jedoch geringer gegenüber dem der Porendiffusion im Bkk-Partikel einzuschätzen.

In Hinblick auf die in der Literatur angegebenen  $E_A$ -Werte zeigen die eigenen Werte, insbesondere der von Skk, mit dem Ergebnis von ZOLIN [2/7] eine sehr gute Übereinstimmung. Andere Autoren [2/22, 28] ermittelten für die FS-Vergasung mit Luft  $E_A$ -Werte, die auf eine rein durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit limitierte Abbrandkinetik deuten. Als Grund sind hierfür sicherlich die niedrigeren Temperaturbereiche zu nennen. Diese Untersuchungen geben einen Anhaltspunkt über zu erwartende Größenordnungen der  $E_A$ -Werte bei etwaigen eigenen Versuchen in ähnlich tiefen Temperaturbereichen.

Die für die Bkk-Vergasung mit  $\text{CO}_2$  berechnete Aktivierungsenergie beträgt 191 kJ/mol (Tabelle 6-3). Werte dieser Größenordnung charakterisieren einen Partikelabbau, dessen Kinetik ausschließlich durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert wird. Stofftransportvorgänge spielen in diesem Zusammenhang keine Rolle. Folglich und im Unterschied zur Vergasung mit Luft entspricht der berechnete  $E_A$ -Wert dem für die chemische Reaktion charakterisierenden Wert.

**Tabelle 6-3:** Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit  $\text{CO}_2$

Feststoff	T [°C]	$E_A$ [kJ/mol]	Quelle
Braunkohlenkoks	900 – 1050	191	eigener Wert
Grapefr.schalenkoks	725 – 800	200 – 250	Marquez u.a. [2/3]
Steinkohlenkoks	800 – 1700	212	Gui su Li u.a. [2/10]
Kohle – hoch	714 – 892	91	Ye u.a. [2/16]
Bkk – griech.	750 – 850	155	Liliendahl u.a.
Koks (Eukaly.-holz)	750 – 850	230 – 261	Tancredi u.a. [2/20]
Gaskohlenkoks	850 – 960	122	Li u.a. [2/27]
Steinkohle – austral.	800 – 950	212 – 276	Kodama u.a. [2/30]
Ölschieferkoks	800 – 1000	150 – 205	Jaber u.a. [2/34]
9 versch. Kohlen	900 – 1250	160 – 260	Ren u.a. [2/40]
Steinkohlenkoks	900 – 1200	222	Salatino u.a. [2/43]
Braunkohle	450 – 700	209	Wiebe [2/44]
Xylit (Bk)	700 – 1000	225	Geyer [2/47]
8 versch. Kohlen	750 – 1050	90 – 204	Licharz [2/52]
Steinkohlenkoks	900 – 1100	309	Althapp u.a. [2/54]

Die Literaturangaben zur Aktivierungsenergie umfassen mit Werten knapp unter 100 kJ/mol [2/16, 52] bis über 300 kJ/mol [2/54] einen weiten Bereich, was darauf hin-

weist, dass bei diesen Prozessbedingungen eine durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit kontrollierte Vergasungskinetik vorliegt. Der eigene  $E_A$ -Wert ordnet sich in den mittleren Bereich dieser Wertetabelle ein. Wird die Vergleichsbasis für die  $E_A$ -Werte auf Kokse beschränkt [2/3, 10, 20, 27, 34, 43, 54], nimmt der eigene  $E_A$ -Wert für Bkk mit 191 kJ/mol ebenfalls eine mittlere Position ein.

Die Berechnungen zur Aktivierungsenergie der Bkk-Vergasung mit  $H_2O_{(g)}$  ergaben einen Wert von  $E_A = 228$  kJ/mol (Tabelle 6-4). Auch er charakterisiert einen Partikelabbau, dessen Kinetik ausschließlich durch die chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Der im Vergleich zur Vergasung mit  $CO_2$  um ungefähr 20% gestiegene  $E_A$ -Wert bedeutet eine durch die Reaktortemperatur stärker beeinflussbare Bkk-Vergasungsgeschwindigkeit.

**Tabelle 6-4:** Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit  $H_2O_{(g)}$

Feststoff	T [°C]	$E_A$ [kJ/mol]	Quelle
Braunkohlenkoks	850 – 1050	228	eigener Wert
Grapefr.schalenkoks	725 – 800	130 – 170	Marquez u.a. [2/3]
Kohle (hoch reaktiv)	714 – 892	131	Ye u.a. [2/16]
Bkk – griech.	750 – 850	121	Liliendahl u.a.
Braunkohle	450 – 700	185	Wiebe [2/44]
BHT-Koks	850 – 950	234 – 265	Heschel u.a. [2/46]
Xylit (Bk)	700 – 1000	195	Geyer [2/47]
Bk u. 2 Sk	1000 – 1400	56 – 85	Peng u.a. [2/36]
Holzkohle	1400 – 1800	66	Fedoseev u.a. [2/53]

Ähnlich der Bkk-Vergasung mit  $CO_2$  ordnet sich der  $E_A$ -Wert für die Versuche mit  $H_2O_{(g)}$  als VM gut in den Literaturdatensatz ein. Obwohl er, insgesamt betrachtet, einen relativ hohen Betrag aufweist, liegt er doch ziemlich nahe bei den Werten von HESCHEL [2/46]. In seinen Versuchen vergaste er mit Braunkohlenhochtemperaturkoks einen vergleichbaren Feststoff im gleichen Temperaturgebiet. Interessant sind weiterhin die Ergebnisse von PENG [2/36] und FEDOSEEV [2/53]. Sie geben einen Hinweis auf jene Temperaturbereiche, in denen Stofftransportvorgänge einen signifikanten Einfluss auf den FS-Umsatz ausüben.

Die Auswertung der Vergasungsversuche von Bkk mit Gemischen aus  $H_2O_{(g)}$  und  $CO_2$  ergab  $E_A$ -Werte oberhalb 200 kJ/mol (Tabelle 6-5). Sie bilden entsprechend der anteiligen VM-Zusammensetzung ein Übergangsgebiet zwischen den  $E_A$ -Werten der Vergasung mit

einem der beiden Gase. Dieser Sachverhalt deckt sich mit den Ergebnissen von GEYER [2/47], welche unter Anwendung der TGA erzielt wurden.

**Tabelle 6-5:** Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{CO}_2$  -Gemischen

<b>Feststoff</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O}_{(g)} : \text{CO}_2</math></b>	<b>T [°C]</b>	<b><math>E_A</math> [kJ/mol]</b>	<b>Quelle</b>
Braunkohlenkoks	1 : 2	950 – 1050	206	eigener Wert
Braunkohlenkoks	1 : 1	950 – 1050	213	eigener Wert
Braunkohlenkoks	2 : 1	950 – 1050	219	eigener Wert
Braunkohlenkoks	5 : 1	950 – 1050	223	eigener Wert

Die in den Tabellen 6-2 bis 6-5 gelisteten Aktivierungsenergien eigener Berechnungen wurden mit den  $k_{eff}$ -Werten in Tabelle 6-1 berechnet. Ihnen gegenüber weisen die mit den jeweiligen Ober- und Untergrenzwerten von  $k_{eff}$  ermittelten  $E_A$ -Werte relative Fehler von 5,9% bis 8,7% auf.

Der durch die Vergasungsmodelle induzierte Fehler von  $E_A$  liegt zwischen 1,3% und 3,1%. Die Herleitung des zu seiner Berechnung notwendigen Formelsatzes ist im Anhang enthalten.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Feststoffvergasung in einem Laborwirbelschichtreaktor unter dem besonderen Aspekt der Anwendung einer gaspotentiometrischen in situ Messmethode mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde (GSFS) im Batchverfahren durchgeführt.

Aus der Literaturanalyse zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Feststoffvergasung zeigte sich, dass der Erforschung des recht komplexen Vergasungsprozesses mit den bisher etablierten Untersuchungsmethoden nur schwer Genüge getan werden kann. Deshalb wurde der Versuch unternommen, die in der Verbrennungsforschung bereits erfolgreiche in situ Messmethode der GSFS für Untersuchungen zur Feststoffvergasung zu nutzen. Aufbau und Wirkprinzip der der Aufgabenstellung angepassten GSFS werden beschrieben. Erläuterungen zu theoretischen Grundlagen der Gaspotentiometrie als Basis zur Ableitung der Auswertemodelle schließen sich an. In einem Überblick wird der Wissensstand zur Feststoffvergasung einschließlich ihrer Reaktionskinetik und apparativen Umsetzung zusammengefasst. Bezogen auf die Wirbelschicht wird die ganze Komplexität des Vergasungsprozesses deutlich. Neben der eigentlichen chemischen Umsetzung laufen diverse Austauschvorgänge involvierter Gaskomponenten sowohl im und am Feststoffpartikel als auch innerhalb der zweiphasigen Struktur der Wirbelschicht ab.

Die experimentellen Untersuchungen erfolgten unter dem Aspekt, die Technik der gaspotentiometrischen Messmethodik unter Vergasungsbedingungen in Bezug auf ihre Aussagekraft zu bewerten sowie, darauf aufbauend, das Vergasungsverhalten von Feststoffen gegenüber verschiedenen Vergasungsmitteln zu studieren. Eingesetzt wurden Braun- und Steinkohle, ihre Kokse, Anthrazit, Klärschlamm, Kiefernholz und Miscanthus. Als Vergasungsmittel standen Luftsauerstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf sowie Kohlendioxid/Wasserdampf-Gemische zur Verfügung. Im Einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

1. Die von der GSFS generierte Gleichgewichtszellspannung (GGZS) spiegelt in ihrem zeitlichen Verlauf den feststoffcharakteristischen Vergasungsprozess im Kontext der herrschenden Konversionsbedingungen (Vergasungsmittel, Temperatur, etc.) wider. Demzufolge kann der GGZS-Zeit-Verlauf als „Finger-print“-Kurve betrachtet werden.

2. Durch eine an dem Konversionsprozess orientierten Interpretation einzelner Phasen der GGZS-Zeit-Kurve besteht die Möglichkeit, ausgehend vom Batch der Feststoffprobe in die Wirbelschicht, eine zeitliche Eingrenzung der Entgasungs- und Flüchtigenumsatzphase sowie der Koksvergasungsphase vorzunehmen. Letztere kann je nach Feststoff in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt zusätzlich in eine Plateauphase, die kennzeichnend für die Bildung eines qualitativ gleichmäßig zusammengesetzten Produktgases ist, und eine Restkoksabbrandphase unterteilt werden. Im Falle einer Feststoffkonversion mit Luft verbrennt der Restkoks überstöchiometrisch.
3. Die GGZS-Zeit-Kurven erlauben weiterhin die Bestimmung der Vergasungs-  $t_{VG}$  und Abbrandzeiten  $t_{VB}$ , die wichtige Kriterien zum Vergleich von Feststoffen darstellen. Trägt man die Abbrandzeiten, die ausschließlich für die Feststoffvergasung mit Luft Relevanz besitzen, über der entsprechenden Feststoffmenge und -partikelgröße auf, so ergibt sich stets ein linearer Verlauf. Auch zeigen sie mit zunehmender Wirbelschichttemperatur eine sinkende Tendenz. Die Vergasungszeiten nehmen unabhängig vom Vergasungsmittel ebenfalls mit der Feststoffmenge zu, zeigen aber für die Vergasung mit Luft in ihrer Beziehung zur Partikelgröße und Wirbelschichttemperatur wechselnde Qualitäten. Als ausschlaggebend erweist sich in diesem Zusammenhang das Größenverhältnis zwischen relativer Vergasungsgeschwindigkeits- und Feststoffmindestangebotsänderung. Letztere beschreibt die Änderung der minimalen Menge an Feststoff, die zur Aufrechterhaltung des reduzierenden Produktgascharakters erforderlich ist. Der Vergasungszeitanteil, eine Größe die dem  $t_{VG}/t_{VB}$ -Quotienten entspricht, erlaubt das Festlegen von Feststoff- und Prozessparametern für eine gezielte, durch hohe Ausbeute an Synthesegas gekennzeichnete Vergasung mit Luft. Dieser Fakt erscheint vor dem Hintergrund einer nur eingeschränkten Aussagekraft des  $\lambda$ -Wertes für heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen als bedeutsam.
4. Indem die GGZS einen unmittelbaren Ausdruck für die in der Reaktionszone herrschenden Redoxverhältnisse darstellt, kann unter Anwendung eines gesonderten GSFS-Signalauswerteverfahrens die Gaspotentiometrie als Analysenmethode zur Bestimmung der Gaszusammensetzung von Reaktoratmosphären eingesetzt werden.
5. Untersuchungsergebnisse zur Reaktionsordnung belegen, dass die Braunkohlenkoksvergasung mit Luft,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  und deren Gemischen im untersuchten Temperaturbereich nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung in Bezug zum Vergasungsmittel verläuft.

6. Ein an unterschiedliche Vergasungsbedingungen geknüpftes Auswertemodell, das eine modifizierbare Kombination von Massenbilanz, gaspotentiometrischer Zellspannungsfunktion und makrokinetischem Geschwindigkeitsansatz beinhaltet, ermöglicht es, aus der GGZS-Zeit-Kurve die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{eff}$  zur Charakterisierung der mittleren Vergasungsgeschwindigkeit zu berechnen. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit lassen sich die dazugehörigen Aktivierungsenergien  $E_A$  bestimmen.
7. Im untersuchten Temperaturbereich (850 – 1050°C) nahm  $k_{eff}$  Werte von 0,001 s<sup>-1</sup> bis 0,057 s<sup>-1</sup> an. Für die Braunkohlenkoksvergasung mit CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> und deren Gemische ergaben sich  $E_A$ -Werte zwischen 200 kJ/mol und 230 kJ/mol. Diese Größenordnung verweist auf einen rein chemisch kontrollierten Konversionsmechanismus. Die für die Vergasung von Braun- und Steinkohlenkoks mit Luft ermittelten Aktivierungsenergien liegen mit 48 kJ/mol bzw. 89 kJ/mol in einem Gebiet, in dem sowohl die chemische Reaktion als auch Stofftransportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend wirken.
8. Die gute Übereinstimmung der nach dem eigenen Modell ermittelten  $k_{eff}$ - und  $E_A$ -Werte mit denen in der Literatur belegt einerseits die Richtigkeit der Methodik und andererseits, dass mit Hilfe einer einfachen Modellbetrachtung über die gaspotentiometrische Analysenmethode für Vergasungsprozesse reaktionskinetische Feststoffparameter bestimmt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es damit im Vergleich zu den bereits bekannten Untersuchungen zur Feststoffvergasung in der Wirbelschicht möglich, neben detaillierten Aussagen zum Konversionsverlauf, auch reaktionskinetische Parameter des Vergasungsprozesses abzuleiten. Die Ergebnisse zeigen, dass die in situ eingesetzte gaspotentiometrische Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde als kostengünstiges Messinstrument, das zudem unkompliziert in der Handhabung und in seiner Ausführung dem jeweiligen Verwendungszweck konstruktiv anpassbar ist, prädestiniert zur Analyse, Überwachung und Regelung von Vergasungsprozessen fester Stoffe unabhängig vom Vergasungsmittel eingesetzt werden kann.

Vor diesem Hintergrund sind weiterführend in zukünftigen Arbeiten Modellanpassungen für Feststoffe mit geringem Kohlenstoffgehalt vorzunehmen. Deren computergestützte Umsetzung zur Auswertung von GSFS-Signalen könnte dann als integraler Bestandteil eines Regelkreises für Vergasungsprozesse jeder Art angewandt werden.



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1/1] BMWi – Referat Öffentlichkeitsarbeit:  
*Nachhaltige Energiepolitik für eine zukunftsfähige Energieversorgung -  
Energiebericht.*  
BMWi Berlin, S.72 ff., 10/2001
- [1/2] Geiger, B.; Wittke, F.:  
*Energieverbrauch der Bundesrepublik Deutschland.*  
BWK 1-2/2002: S. 50 ff.
- [1/3] Thöne, E.; Fahl, U.:  
*Energiewirtschaftliche Gesamtsituation.*  
BWK 4/2002: S. 30 ff.
- [1/4] Sohn, G:  
*Perspektiven der Kohleverstromung.*  
VGB PowerTech 81: S. 32 ff., 8/2001
- [1/5] BMWi – Referat Öffentlichkeitsarbeit:  
*Energiepolitische und gesamtwirtschaftliche Bewertung eines 40%-Reduktions-  
szenarios – Endbericht.*  
BMWi Nr. 492: S. 46 ff., 7/2001
- [1/6] wid/mg:  
*Erdgas dringt vor.*  
VDI-Nachrichten, Nr. 15, 2002
- [1/7] pt/mg:  
*Energie kein knappes Gut.*  
VDI-Nachrichten, Nr. 28, 2002
- [1/8] BMWi – Referat Öffentlichkeitsarbeit:  
*Energie Daten 2000 – Nationale und internationale Entwicklung.*  
BMWi, 7/2000
- [1/9] BMWi – Referat Öffentlichkeitsarbeit:  
*Energieforschung – Investition in die Zukunft.*  
BMWi, 7/2001
- [1/10] Europäische Umweltagentur:  
*CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Europäischen Union – Stabilisierungsziel erreicht.*  
BWK 7-8/2002: S. 30 ff.
- [1/11] Köster, C.; Moser, P.; Bergmann, H.; Jacobs, J.:  
*Schritte auf dem Weg zu neuen Kohlekraftwerken: Das VGB-Verbundforschungs-  
programm KOMET 650.*  
VGB PowerTech 81: S. 64 ff., 9/2001

- [1/12] Scheffknecht, G.; Stamatelopoulos, G.N.; Lorey, H.:  
*Moderne Kraftwerke.*  
BWK 6/2002: S. 46 ff.
- [1/13] Pruschek, R.:  
*Zukünftige Kohlekraftwerke.*  
BWK 12/2001: S. 40 ff.
- [1/14] Fuisting, J.; Schmid, C.:  
*Verfahrensentwicklung für Hochtemperaturprozesse.*  
BWK 7-8/2001: S. 56 ff.
- [1/15] Dach, G.; Wegmann, U.:  
*Nachhaltigkeit als Leitbild eines globalen Kohle-Konzerns.*  
BWK 10/2001: S. 48 ff.
- [1/16] Campbell, P.E.; McMullan, J.T.; Williams, B.C.:  
*Concept for a competitive coal fired intergrated gasification combined cycle power plant.*  
Fuel 79: 1031 – 1040, 1999
- [1/17] Anderl, H.; Mory, A.; Zotter, T.:  
*BioCoComb-Vergasung von Biomasse und Mitverbrennung von Gas in einem Kohlenstaubkessel.*  
VGB KraftwerksTechnik: 68 – 75, 3/2000
- [1/18] Tuschy, I.; Franke, U.:  
*Thermische Hybridkraftwerke.*  
BWK 7-8/2002: S. 56 ff.
- [1/19] News from VGB Members:  
*Vilvoorde Now a Combined cycle Station.*  
VGB PowerTech 81: S. 8, 9/2001
- [1/20] dc/cf:  
*DaimlerChrysler tankt Kraftstoffe aus Biomasse.*  
VDI-Nachrichten, Nr. 15, 2002
- [1/21] fi (7834):  
*Vergasung von Biomasse nach dem Carbo-V-Verfahren.*  
Euroheat & Power – Fernwärme international Spezial: 22 – 26, 2001
- [1/22] Rau, H.:  
*Untersuchungen zur Verbrennung in Flammen unter Anwendung der Gaspotentiometrie.*  
Diss. B, TU Magdeburg, 1984
- [1/23] Lorenz, H.:  
*Untersuchungen zur Verbrennung von Feststoffen in der Wirbelschicht unter Anwendung der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren.*  
Diss. A, Uni Magdeburg, 1992

- [2/1] Kajitani, S.; Hara, S.; Matsuda, H.:  
*Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace.*  
Fuel 81: 539 – 546, 2002
- [2/2] Hanson, S.; Patrick, J.W.; Walker, A.:  
*The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification.*  
Fuel 81: 531 – 537, 2002
- [2/3] Marquez-Montesino, F.; Cordero, T.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J.J.:  
*CO<sub>2</sub> and steam gasification of a grapefruit skin char.*  
Fuel 81: 423 – 429, 2002
- [2/4] Lemaignen, L.; Zhuo, Y.; Reed, G.P.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R.:  
*Factors governing reactivity in low temperature coal gasification. Part II.*  
Fuel 81: 315 – 326, 2002
- [2/5] Pinto, F.; Franco, C.; André, R.N.; Miranda, M.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I.:  
*Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes.*  
Fuel 81: 291 – 297, 2002
- [2/6] Kim, Y.J.; Lee, S.H.; Kim, S.D.:  
*Coal gasification characteristics in a downer reactor.*  
Fuel 80: 1915 – 1922, 2001
- [2/7] Zolin, A.; Jensen, A.; Dam-Johansen, K.; Jensen, L.S.:  
*Influence of experimental protocol on activation energy in char gasification: the affect of thermal annealing.*  
Fuel 80: 1029 – 1032, 2001
- [2/8] Luo, C.; Watanabe, T.; Nakamura, M.; Uemiya, S.; Kojima, T.:  
*Development of FBR measurement of char reactivity to carbon dioxide at elevated temperatures.*  
Fuel 80: 233 – 243, 2001
- [2/9] Björkman, A.:  
*Projects and characterization.*  
Fuel 80: 155 – 166, 2001
- [2/10] Gui su Li; Tate, A.G.; Bryant, G.W.; Wall, T.F.:  
*Mathematical modelling of coal char reactivity with CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures.*  
Fuel 79: 1145 – 1154, 2000
- [2/11] Liu, G.; Benyon, P.; Benfell, K.E.; Bryant, G.W.; Tate, A.G.; Boyd, R.K.; Harris, D.J.; Wall, T.F.:  
*The porous structure of bituminous coal chars and its influence on combustion and gasification under chemically controlled conditions.*  
Fuel 79: 617 – 626, 2000
- [2/12] Molina, A.; Montoya, A.; Mondragón, F.:  
*CO<sub>2</sub> strong chemisorption and an estimate of coal char gasification reactivity.*  
Fuel 78: 971 – 977, 1999

- [2/13] Messenböck, R.C.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R.:  
*CO<sub>2</sub> and steam-gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars.*  
Fuel 78: 781 – 793, 1999
- [2/14] Megaritis, A.; Messenböck, R.C.; Collot, A.-G.; Zhuo, Y.; Dugwell, D.R.;  
Kandiyoti, R.:  
*Internal consistency of coal gasification reactivities determined in bench-scale reactors: effect of pyrolysis conditions on char reactivities under high-pressure CO<sub>2</sub>.*  
Fuel 77: 1411 – 1420, 1998
- [2/15] Zevenhoven, R.; Hupa, M.:  
*The reactivity of char from coal, peat, and wood towards NO, with and without CO.*  
Fuel 77: 1169 – 1176, 1998
- [2/16] Ye, D.P.; Agnew, J.B.; Zhang, D.K.:  
*Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies.*  
Fuel 77: 1209 – 1219, 1998
- [2/17] Lim, J.-Y.; Chatanasios, I.N.; Mengaritis, A.; Cai, H.-Y.; Dugwell, D.R.;  
Kandiyoti, R.:  
*Gasification and char combustion reactivities of Daw Mill coal in wire-mesh and “hot-rod” reactors.*  
Fuel 76: 1327 – 1335, 1997
- [2/18] Kim, Y.J.; Lee, S.H.; Kim, S.D.:  
*Coal gasification characteristics in an internally circulating fluidized bed with draught tube.*  
Fuel 76: 1067 – 1073, 1997
- [2/19] Liliendahl, T.; Sjöström, K.:  
*Modelling of char-gas reaction kinetics.*  
Fuel 76: 29 – 37, 1997
- [2/20] Tancredi, N.; Cordero, T.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J.J.:  
*CO<sub>2</sub> gasification of eucalyptus wood chars.*  
Fuel 77: 1169 – 1176, 1998
- [2/21] Moilanen, A.; Mühlen, H.-J.:  
*Characterization of gasification reactivity of peat char in pressurized conditions.*  
Fuel 75: 1279 – 1285, 1996
- [2/22] Álvarez, T.; Fuertes, A.B.; Pis, J.J.; Ehrburger, P.:  
*Influence of coal oxidation upon char gasification reactivity.*  
Fuel 74: 729 – 735, 1995
- [2/23] Suzuiki, T.; Iwasaki, J.; Konno, H.; Yamada, T.:  
*Effect of demineralization on the hydrogasification reactivity of iron-loaded birch char.*  
Fuel 74: 173 – 178, 1995

- [2/24] Roberts, D.G.; Harris, D.J., Wall, T.F.:  
*Total pressure effects on chemical reaction rates of chars with O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.*  
Fuel 77: 1997 – 1998, 2000
- [2/25] Sjöström, K.; Chen, G.; Yu, Q.; Brage, C.; Rosén, C.:  
*Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: synergies in the thermochemical process.*  
Fuel 78: 1189 – 1194, 1999
- [2/26] Samaras, P.; Diamadopoulos, E.; Sakellaropoulos, G.P.:  
*The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide.*  
Fuel 75: 1108 – 1114, 1996
- [2/27] Li, S.; Cheng, Y.:  
*Catalytic gasification of gas-coal char in CO<sub>2</sub>.*  
Fuel 74: 456 – 458, 1995
- [2/28] Bews, I.M.; Hayhurst, A.N.; Richardson, S.M.; Taylor, S.G.:  
*The Order, Arrhenius Parameters, and Mechanism of the Reaction Between Gaseous Oxygen and Solid Carbon.*  
Combustion and Flame 124: 231 – 245, 2001
- [2/29] Stanmore, B.R.; Visona, S.P.:  
*The Contribution to Char Burnout from Gasification by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> During Pulverized-Coal Flame Combustion.*  
Combustion and Flame 113: 274 – 276, 1998
- [2/30] Kodama, T.; Funatoh, A.; Shimizu, K.; Kitayama, Y.:  
*Kinetics of Metal Oxide-Catalyzed CO<sub>2</sub> Gasification of Coal in a Fluidized-Bed Reactor for Solar Thermochemical Process.*  
Energy & Fuels 15: 1200 – 1206, 2001
- [2/31] Fu, W.-B.; Wang, Q.-H.:  
*A general relationship between the kinetic parameters for the gasification of coal chars with CO<sub>2</sub> and coal type.*  
Fuel Processing Technology 72: 63 – 77, 2001
- [2/32] Ochoa, J.; Cassanello, M.C.; Bonelli, P.R.; Cukierman, A.L.:  
*CO<sub>2</sub> gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization.*  
Fuel Processing Technology 74: 161 – 176, 2001
- [2/33] Hsu, L.-Y.; Teng, H.:  
*Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal.*  
Fuel Processing Technology 64: 155 – 166, 2000
- [2/34] Jaber, J.O.; Probert, S.D.:  
*Pyrolysis and gasification kinetics of Jordanian oil-shales.*  
Applied Energy 63: 269 – 286, 1999

- [2/35] Cho, E.H.; Luo, Q.:  
*Coal oxidation and calcium loading on oxidized coal.*  
Fuel Processing Technology 46: 25 – 39, 1996
- [2/36] Peng, F.F.; Lee, I.C.; Yang, R.Y.K.:  
*Reactivities of in situ and ex situ coal chars during gasification in steam at 1000-1400°C.*  
Fuel Processing Technology 41: 233 – 251, 1995
- [2/37] Dong, Y.; Borgwardt, R.H.:  
*Biomass Reactivity in Gasification by the Hynol Process.*  
Energy & Fuels 12: 479 – 484, 1998
- [2/38] Furimsky, E.:  
*Gasification of oil sand coke: Review.*  
Fuel Processing Technology 56: 263 – 290, 1998
- [2/39] Morf, P.; Hasler, P.; Nussbaumer, T.:  
*Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips.*  
Fuel 81: 843 – 853, 2002
- [2/40] Ren, J.; Zhao, W.; Liu, S.; Ye, J.; Xie, K.:  
*Intrinsic Char Gasification Reactivity from TGA Measurements.*  
Proc. of the 17<sup>th</sup> Annual Int'l. Pittsburgh Coal Conference: 2185 – 2188, 2000
- [2/41] Roberts, D.G.; Harris, D.J.:  
*Char Gasification with O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: Effects of Pressure on Intrinsic Reaction Kinetics.*  
Energy & Fuels 14: 483 – 489, 2000
- [2/42] Bar-Ziv, E.; Zaida, A.; Salatino, P.; Senneca, O.:  
*Diagnostics of carbon gasification by Raman Microprobe Spectroscopy.*  
Postsendung 2001
- [2/43] Salatino, P.; Senneca, O.; Sabato, M.:  
*Assessment of Thermodeactivation during Gasification of a Bituminous Coal Char.*  
Energy & Fuels 13: 1154 – 1159, 1999
- [2/44] Wiebe, C.:  
*Rohstoffliche und energetische Verwertung durch Vergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1995
- [2/45] Thießen, N.:  
*Experimentelle Untersuchungen zur Vergasung fester Brenn- und Abfallstoffe mit dem Jülicher Vergasungsverfahren.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1991
- [2/46] Heschel, W.; Klose, E.:  
*Zum Stofftransporteinfluss bei der Gasaktivierung von Braunkohlenkoksen.*  
Freiburger Forschungshefte A 756: 33 – 71, 1987

- [2/47] Geyer, J.:  
*Untersuchungen zur Vergasungskinetik von Braunkohlen unter Normaldruck.*  
Diss. A, Bergakademie Freiberg, 1985
- [2/48] Ahlers, M.:  
*Untersuchungen zum Entgasungs- und Vergasungsverhalten Rheinischer Braunkohle.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1983
- [2/49] Jüntgen, H.; van Heek, K.H. [3/10]:  
*Kohlevergasung – Grundlagen und technische Anwendung.*  
Verlag Karl Thieme, München, 1981
- [2/50] Scharpff, J.-T.:  
*Vergasung von Kunststoffen und backender Steinkohle in der Wirbelschicht.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1995
- [2/51] Hahn, W.:  
*Vergasung nachwachsender Rohstoffe in der zirkulierenden Wirbelschicht.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1994
- [2/52] Licharz, J.R.:  
*Vergasung unterschiedlicher Kohlenstoffträger in der Wirbelschicht.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1982
- [2/53] Fedoseev, S.J.:  
*Bedeutung und Inhalt reaktionskinetischer Untersuchungen, insbesondere bei der Vergasung kohlenstoffhaltiger Materialien.*  
Freiburger Forschungshefte A 591: 33 – 58, 1978
- [2/54] Althapp, A.; Klose, E.; Köpsel, R. [3/23]:  
*Bedeutung und Inhalt reaktionskinetischer Untersuchungen, insbesondere bei der Vergasung kohlenstoffhaltiger Materialien.*  
Freiburger Forschungshefte A 591: 7 – 23, 1978
- [2/55] Farhat, H.:  
*Untersuchungen zur Kohleverbrennung und -vergasung in Wirbelschichten im Labor- und Technikumsmaßstab.*  
Diss. A, Uni Hannover, 1983
- [2/56] Zhang, D.K.; Poeze, A.:  
*Variation of sodium forms and char reactivity during gasification of a south australian low-rank coal.*  
Proc. of the 28<sup>th</sup> Int'l. Comb. Symp. 2000
- [2/57] Ross, D.P.; Yan, H.M.; Zhang, D.K.:  
*An Experimental Study of Propane Combustion in a Fluidized-bed Gasifier.*  
Combustion and Flame 124: 156 – 164, 2001
- [2/58] Molina, A.; Mondragón, F.:  
*Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>.*  
Fuel 77: 1831 – 1839, 1998

- [2/59] Laudrendeau, N.M.:  
*Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion.*  
Prog. Energy Comb. Sci. 4: 221 – 270, 1978
- [2/60] Möbius, H.-H.:  
*Sauerstoffionleitende Elektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten.*  
Zeitschrift für Chemie 4: 100 – 106, 1962
- [2/61] Hartung, R.:  
*Über galvanische Sauerstoffketten mit Zirkondioxid-Festelektrolyten und deren gasanalytische Anwendung.*  
Diss. A, Universität Greifswald, 1968
- [2/62] Weissohn, K. H.:  
*Sauerstoffmesszellen zum Regeln von Ofenatmosphären.*  
gas wärme international 32, 436 – 437, 1983
- [2/63] Rohr, F.J.; Weber, H.:  
*Die Lambda-Sonde, Sensor zur Messung und Regelung von Sauerstoffkonzentrationsketten in Rauchgasen.*  
Chemie-Technik 16, 28 – 35, 1987
- [2/64] Schwartz, W.; Rau, H.:  
*Methoden und Ergebnisse von Untersuchungen des Abbrandverlaufs in Gasflammen.*  
Energieanwendung 26: 245 – 247, 1977
- [2/65] Schwartz, W.; Rau, H.:  
*Zur Messung des Ausbrandverlaufs in Ölflammen mit einer Gaspotentiometrischen Meßsonde.*  
Energieanwendung 29: 83 – 84, 1980
- [2/66] Hilbig, A.; Rau, H.:  
*Über den Einsatz galvanischer Sauerstoffketten mit Festelektrolyten als Turbulenzsensoren.*  
Energieanwendung 32: 54 – 55, 1983
- [2/67] Lorenz, H.; Tittmann, K.; Sitzki, L.; Trippler, S.; Rau, H.:  
*Gas potentiometric method with solid state electrolyte oxygen sensors for investigation of combustion.*  
Fresenius J. Anal. Chem. 356, 215 – 220, 1996
- [2/68] Lorenz, H.; Rau, H.:  
*A new method for investigating the combustion behaviour of solid fuels in FBC.*  
Fuel 77, 127 – 134, 1998
- [2/69] **Schotte, E.**; Lorenz, H.; Rau, H.:  
*Up-scaling gaspotentiometrischer O<sub>2</sub>-Sonden zur in situ Untersuchung von technischen Feuerungen.*  
11. VGB-Konferenz, Düsseldorf, 2000

- [2/70] Möbius, H.-H.; Handler, T.:  
*Regelung der Gaszusammensetzung beim Brennprozeß zur Gewährleistung der Färbung von Keramiken.*  
Keramische Zeitschrift 50: 918 –933, 1998
- [2/71] Möbius, H.-H.:  
*Zur Bestimmung von Wassergas und die Bestimmung von Lambda mit Festelektrolyt-Sauerstoffsensoren.*  
Privatdruck, Greiswald, 2001
- [2/72] Lorenz, H.; **Schotte, E.**; Tripller, S.; Müller, J.; Rau, H.:  
*Study of gasification process of coal and biomass by in situ GOP.*  
28. Int'l. Symposium on Combustion, Edingburgh, 2000
- [2/73] **Schotte, E.**; Lorenz, H.; Rau, H.:  
*Gaspotentiometrische Analyse der Vergasung fester Brennstoffe.*  
20. Deutscher Flammentag, Essen, 2001
- [3/1] van Heek, K.H.:  
*Entwicklung der Kohlenwissenschaft im 20. Jahrhundert.*  
Erdöl Erdgas Kohle 11: 546 – 551, 1999
- [3/2] Dierichs, A.; Ludwig, F.:  
*Chemie der Kohle.*  
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1959
- [3/3] Zelkowski, J.:  
*Kohleverbrennung – Brennstoff, Physik und Theorie, Technik.*  
VGB-Kraftwerkstechnik, Essen, 1986
- [3/4] Smoot, L.D.:  
*Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use.*  
ELSEVIER-Verlag, Amsterdam, 1993
- [3/5] Spliethoff, H.:  
*Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung.*  
VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [3/6] Günther, R.:  
*Verbrennung und Feuerungen.*  
Springer-Verlag, Berlin, 1974
- [3/7] van Krevelen, D.W.:  
*Coal – Typology, Physics, Chemistry, Constitution.*  
ELSEVIER-Verlag, Amsterdam, 1993
- [3/8] Boghardt, R.:  
*Ermittlung von stoff- und verfahrensbezogenen Brennstoffcharakteristika für Wirbelschichtfeuerungen als Eingangparameter für ein Simulationsmodell.*  
Diss. A, Universität Magdeburg, 1996

- [3/9] Specht, E.:  
*Kinetik der Abbaureaktionen.*  
Diss. B, Techn. Universität Clausthal-Zellerfeld, 1992
- [3/10] Jüntgen, H.; van Heek, K.H.:  
*Kohlevergasung – Grundlagen und technische Anwendung.*  
Verlag Karl Thiemig, München, 1981
- [3/11] Gumz, W.:  
*Vergasung fester Brennstoffe – Stoffbilanz und Gleichgewicht.*  
Springer-Verlag, Berlin, 1952
- [3/12] Pintsch, S.:  
*Verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten beim GuD-Prozess durch Heißgasreinigung von Alkalien und Altölvergasung im ZWS-Reaktor.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1989
- [3/13] Wiebe, C. [2/44]:  
*Rohstoffliche und energetische Verwertung durch Vergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht.*  
Diss. A, RWTH Aachen, 1995
- [3/14] Wildegger-Gaissmaier, A.E.; Agarwal, P.K.:  
*Drying and devolatilization of large coal particles under combustion conditions.*  
Fuel 69: 44 – 52, 1990
- [3/15] van Heek, K.H.; Mühlen, H.-J.:  
*Heterogene Reaktionen bei der Verbrennung von Kohle.*  
BWK, Bd. 37, 1985
- [3/16] Essenhigh, R.H.:  
*Fundamentals of coal combustion.*  
in Elliot, M.A.: Chemistry of coal utilization, Wiley, New York, 1981
- [3/17] Ranke, U.:  
*Kinetik der Pyrolyse und der Verbrennung von Steinkohlen unter Berücksichtigung des Sauerstoffpartialdruckes.*  
Diss. A; RU Bochum, 1990
- [3/18] Abdel-Hafez, A.H.:  
*Simplified overall reaction rate expression for shrinking core bituminous coal combustion.*  
Chem. Eng. Sci. 43(3): 839 – 845, 1987
- [3/19] Basu, P.; Fraser, S.A.:  
*Circulating fluidized boilers.*  
Butterworth-Heinemann-Verlag, 1991
- [3/20] Andrei, M.A.; Sarofim, A.F.; Beer, J.M.:  
*Time resolved burnout of coal particles in a fluidised bed.*  
Combustion and Flame 61: 17 – 27, 1985

- [3/21] Radovanovic, M.:  
*Fluidized bed combustion.*  
Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [3/22] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.:  
*Lehrbuch der technischen Chemie.*  
Bd. 1: Chemische Reaktionstechnik, Georg-Thieme-Verlag, New York, 1999
- [3/23] Althapp, A.; Klose, E.; Köpsel, R. [2/54]:  
*Bedeutung und Inhalt reaktionskinetischer Untersuchungen, insbesondere bei der Vergasung kohlenstoffhaltiger Materialien.*  
Freiburger Forschungshefte A 591: 7 – 23, 1978
- [3/24] Fitzer, E.; Fritzt, W.; Emig, G.:  
*Technische Chemie – Einführung in die chemischen Reaktionstechnik.*  
Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [3/25] Gudenau, H.W.:  
*Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik: Vom Erz zum Stahl.*  
RWTH Aachen, 1989
- [3/26] Mulcahy, M.F.R.; Smith, I.W.:  
*Kinetics of combustion of pulverized fuel: A preview of theory and experiment.*  
Rev. of Pure and Appl. Chem. 19: 81, 1969
- [3/27] Netz, H.:  
*Verbrennung und Gewinnung bei Festbrennstoffen.*  
Resch-Verlag, München, 1982
- [3/28] Winkler, F.:  
*Verfahren zur Herstellung von Wassergas.*  
Patentschrift Nr. 437970, 1922
- [3/29] Feiler, P.:  
*Die Wirbelschicht – Ein neuer Aggregatzustand.*  
BASF AG Schriftreihe, Ludwigshafen, 1972
- [3/30] Henglein, E.:  
*Lexikon – Chemische Chemie.*  
VCH-VerlagsGmbH, Weinheim, 1988
- [3/31] Fichtner, K.:  
*Kohlevergasung.*  
VGB Kraftwerkstechnik 61/1981, Heft 2, S. 93
- [3/32] La Nauze; R. D.:  
*Fundamentals of coal combustion in fluidised beds.*  
Chem. Eng. Res. Des. 63: Januar 1985
- [3/33] Möbius, H.-H.; Hartung, R.; Guth, U.:  
*Ergebnisse der Entwicklung und Erprobung von Festelektrolytsensoren zur kontinuierlichen elektrochemischen Sauerstoffmessung in Rauchgasen.*  
msr 22: 269 – 272, 1979

- [3/34] Schwartz, W.; Rau, H.; Neidel, W.; Paul, G.:  
*Zur Entwicklung gaspotentiometrischer Meßmethoden für die Untersuchung von  
Flammen.*  
Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Magdeburg, 28(2): 48 – 51, 1984
- [3/35] Smart, L.; Moore, E.:  
*Einführung in die Festkörperchemie.*  
vieweg Lehrbuch, Anorganische Chemie, Kapitel 5, Wiesbaden, 1997
- [3/36] Baur, E.; Preis, H.:  
*Über Brennstoffzellen mit Festleitern.*  
Zeitschrift für Elektrochemie 43: 727, 1937
- [3/37] Möbius, H.-H.:  
*Die elektrische Leitfähigkeit in Systemen  $ZrO_2$ -CaO und  $ZrO_2$ -MgO.*  
Silikatechnik 17: 358 – 368 u. 385 – 388, 1966
- [3/38] Guth, U.; Möbius, H.-H.:  
*Entwicklungstrends bei der Analyse von Rauchgasen.*  
msr 25: 73 – 75, 1982
- [3/39] Tittmann, K.:  
*Untersuchungen laminarer Wasserstoff-Luft-Diffusionsflammen unter  
Mikrogravitation.*  
Diss. A, Uni Magdeburg, 1997
- [3/40] Möbius, H.-H.:  
*Grundlagen der gaspotentiometrischen Sauerstoffbestimmung.*  
Zeitschrift für physikalische Chemie, 231: 209 – 214, 1966
- [3/41] Hartung, R.; Möbius, H.-H.:  
*Zur unteren Begrenzung der Arbeitstemperatur von Festelektrolyt-  
Sauerstoffsensoren.*  
Zeitschrift für Chemie 9: 337 – 338, 1981
- [3/42] Hartung, R.; Maaß, R.:  
*Zur unteren Begrenzung der Arbeitstemperatur galvanischer Sauerstoffmesszellen  
mit Zirkoniumdioxidfestelektrolyten.*  
Zeitschrift für Chemie 9: 197 – 198, 1969
- [3/43] Schmalzried, H.:  
*Über Zirkondioxid als Elektrolyt für elektrochemische Untersuchungen bei hohen  
Temperaturen.*  
Zeitschrift für Elektrochemie 66: 572, 1962
- [3/44] Möbius, H.-H.; Sandow, H.; Hartung, R.; Jakobs, S.; Guth, U.; Buhrow, J.:  
*Entwicklung neuer Sensorsysteme mit galvanischen Hochtemperatur-  
Festelektrolytzellen.*  
Material Science Forum 76: 123 – 126, 1991

- [4/1] Merkel, H.:  
*Einfache Vorrichtung zur Regelung von strömendem Wasserdampf.*  
Chem.-Ing.-Technik 9; 1952
- [4/2] Bode, M.; Hauptmann, P.; Rau, H.:  
Sensors and Actuators B7: 733 – 737, 1992
- [5/1] Chalakov, L.:  
*Untersuchungen zur Vergasung von Kohlen und Biomassen mit Luft und CO<sub>2</sub> unter Anwendung gaspotentiometrischer O<sub>2</sub>-Sonden.*  
Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2000
- [5/2] Lorenz, H.; Rau, H.; Bode, M.:  
*OXYFUEL – ein neues Gerät zur Abbrandanalyse von festen Brennstoffen.*  
Broschüre
- [5/3] Mulcahy, M.F.R.; Smith, I.W.:  
*The kinetics of combustion of pulverized coke, anthracite and coal chars.*  
CHEMECA 70, Austr.Acad.Sci.inst.Chem.: S. 101, 1970
- [5/4] Stahlerm, D.; Jüntgen, H.; Peters, W.:  
*Zündmechanismus und Abbrand von Kohlekörnern.*  
Erdöl und Kohle 27: S. 64 ff., 1974
- [5/5] Lorenz, H.:  
*Char surface structure development in a semi industrial boiler simulator and an isothermal plug flow reactor.*  
Report: IFRF Doc. No. F 44/y/4, IJmuiden, Niederlande, 1998
- [5/6] Morf, P.; Nussbaumer, T.:  
*Grundlagen zur Teerbildung bei der Holzvergasung.*  
Programm Biomasse – Zwischenbericht Phase 1, ETH Zentrum Zürich, 1998
- [5/7] Stevens, D.J.:  
*Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems – Update and Summary of Recent Progress.*  
NREL/SR-510-29952, Colorado, USA, 2001
- [5/8] Milne, T.A.; Abatzoglou, N.; Evans, R.J.:  
*Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion.*  
NREL/TP-570-25357, Colorado, USA, 1998
- [5/9] Ising, M.; Balke, U.; Unger, C.A.:  
*Energetische Nutzung von Holz und Biomasse durch Vergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht.*  
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen, 1999
- [6/1] Lorenz, H.; Kleindienst, M.; Rau, H.:  
*The effect of surface area and pore structure on fuel reactivity – an experimental study of surface structure and combustion behaviour.*  
27. Int'l. Symposium on Combustion, Boulder (USA), 1998



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 3-1:	Phänomenologische Unterscheidung der einzelnen Konversionsphasen nach [3/14]	20
Abb. 3-2:	Koksabbrandschema nach dem „Shrinking Core“ Modell [3/18]	20
Abb. 3-3:	Koksabbrandschema nach dem „Shrinking Particle“ Modell [3/19]	21
Abb. 3-4:	Schema des Restkoksabbrandes und Konzentrationsverlauf des Vergasungsmittels $c_1$ sowie des Produktgases $c_2$ [3/23]	22
Abb. 3-5:	Arrhenius-Diagramm sowie Konzentrationsverläufe des Vergasungsmittels außer- und innerhalb des Kohlekorns [3/23]	23
Abb. 3-6:	Grundtypen des Gas-Feststoff-Kontaktes [3/10]	24
Abb. 3-7:	Druckverlust und Wärmeübergang bei den verschiedenen Reaktortypen [3/10]	25
Abb. 3-8:	Feststoffvergasung in der Wirbelschicht nach [3/21]	27
Abb. 3-9:	Funktionsprinzip der GSFS	30
Abb. 3-10:	Beziehung zwischen dem GSFS-Signal und der Produktgaszusammensetzung als Funktion von der Luftzahl ( $Bk$ , $T_{WS} = 850^\circ\text{C}$ ) [2/67]	33
Abb. 4-1:	Experimentelle Versuchseinrichtung	35
Abb. 4-2:	LWSR mit Messeinrichtung	36
Abb. 4-3:	Instrumentenanordnung	36
Abb. 4-4:	Gasmischstation mit Kegelströmungsmesser und Glaskolben	37
Abb. 4-5:	Wasserdampfodosiereinrichtung nach Merkel [4/1]	37
Abb. 4-6:	Sauerstoff-Festelektrolyt-Sonde für den Einsatz in der Wirbelschicht	39
Abb. 4-7:	Sekuriervorrichtung für Schlenkgefäße	46
Abb. 4-8:	VM-Variationen aus $\text{N}_2$ , $\text{CO}_2$ und $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	47
Abb. 5-1:	Repräsentativer Datensatz eines Versuches mit Luft	49
Abb. 5-2:	Bestimmung der Kennzahlen $t_{VB}$ und $t_{VG}$	51
Abb. 5-3:	GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlemassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	52
Abb. 5-4:	Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Braunkohle mit Luft bei 850 u. 950°C	53
Abb. 5-5:	GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlemassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	56
Abb. 5-6:	Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Steinkohle mit Luft bei 850 u. 950°C	56
Abb. 5-7:	GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Anthrazitmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	57
Abb. 5-8:	Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Anthrazit mit Luft bei 850 u. 950°C	58
Abb. 5-9:	GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	59
Abb. 5-10:	Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Bkk mit Luft bei 850 u. 950°C	60

Abb. 5-11: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlenkoksmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	61
Abb. 5-12: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Skk mit Luft bei 950 u. 1000°C	61
Abb. 5-13: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Klärschlammmassen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	62
Abb. 5-14: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Klärschlamm mit Luft bei 850 u. 950°C	63
Abb. 5-15: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlefraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	64
Abb. 5-16: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Braunkohle mit Luft bei 850 u. 950°C	65
Abb. 5-17: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlefraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	66
Abb. 5-18: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Steinkohle mit Luft bei 850 u. 950°C	67
Abb. 5-19: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Anthrazitfraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	68
Abb. 5-20: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Anthrazit mit Luft bei 850 u. 950°C	68
Abb. 5-21: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksfraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	69
Abb. 5-22: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Bkk mit Luft bei 850 u. 950°C	69
Abb. 5-23: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Steinkohlenkoksfraktionen mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	70
Abb. 5-24: Kennzahlenverläufe des Umsatzes von Skk mit Luft bei 950 u. 1000°C	71
Abb. 5-25: Repräsentativer Datensatz eines Versuches mit technisch relevantem Vergasungsmittel	74
Abb. 5-26: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksmassen mit CO <sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen	76
Abb. 5-27: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Kiefernholzmassen mit CO <sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen	77
Abb. 5-28: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Miscanthusmassen mit CO <sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen	78
Abb. 5-29: GGZS-Verläufe für den Umsatz verschiedener Braunkohlenkoksmassen mit H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen	79
Abb. 5-30: GGZS-Verläufe für den Umsatz von Braunkohlenkoks mit verschiedenen H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnissen bei unterschiedlichen Temperaturen	80
Abb. 6-1: Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit CO <sub>2</sub>	82
Abb. 6-2: CO <sub>2</sub> -Vergasungsmodell (Bkk, T <sub>WS</sub> =1000°C, m <sub>s</sub> =0,50g)	83
Abb. 6-3: Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit Luft	86
Abb. 6-4: Vergasungsmodell mit Luft als VM (Bkk, T <sub>WS</sub> =1000°C, m <sub>s</sub> =1,20g, λ <sub>M</sub> =0,65)	87

Abb. 6-5: Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit $H_2O_{(g)}$	88
Abb. 6-6: Vereinfachtes Vergasungsschema eines Kokspartikels mit $H_2O_{(g)}/CO_2$	91
Abb. 6-7: $k_{eff}$ -Werte der Bkk-Vergasung mit $H_2O_{(g)}$ bei unterschiedlichen Temperaturen	94
Abb. 6-8: $k_{eff}$ -Werte der Bkk-Vergasung mit unterschiedlichen VM bei $T_{WS} = 950^\circ C$	95
Abb. 6-9: $k_{eff}$ -Werte der Bkk- u. Skk-Vergasung mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	95

## TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Feststoffvergasung	9-14
Tabelle 3-1: Reaktionsgleichungen der Kohlevergasung [3/12]	18
Tabelle 3-2: Technische Daten der verschiedenen Vergasungstechnologien [3/30, 31]	26
Tabelle 4-1: Daten der verwendeten Feststoffe	42
Tabelle 4-2: Versuchs- und Anlagenparameter zur Methodenentwicklung der Feststoffcharakteristik bei der Vergasung mit Luft	44
Tabelle 4-3: Versuchsparameter zur Bestimmung quantitativer Parameter der Vergasung	47
Tabelle 6-1: $k_{eff}$ -Werte [ $s^{-1}$ ] der Bkk- und Skk-Vergasung mit verschiedenen VM bei unterschiedlichen Temperaturen (Teilkomplex III – Kap. 4.4.2)	94
Tabelle 6-2: Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit Luft	97
Tabelle 6-3: Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit $CO_2$	98
Tabelle 6-4: Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit $H_2O_{(g)}$	99
Tabelle 6-5: Aktivierungsenergien der Feststoffvergasung mit $H_2O_{(g)}/CO_2$ -Gemischen	100



**ANHANG**

Herleitung der Zellspannungsgleichung für ein CO <sub>2</sub> /CO-Gasgemisch	124
Herleitung der Zellspannungsgleichung für ein Wassergasgemisch	125
Fehlerabschätzung des errechneten CO <sub>2</sub> /CO-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Sensortemperatur	126
Fehlerabschätzung des errechneten CO <sub>2</sub> /CO-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Gleichgewichtszellspannung	127
Fehlerabschätzung des errechneten Wassergas-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Sensortemperatur	128
Fehlerabschätzung des errechneten Wassergas-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Gleichgewichtszellspannung	129
Untersuchungsergebnisse zur Reaktionsordnung:	
GGZS-Verläufe für den Umsatz von Bkk mit verschiedenen O <sub>2</sub> -Konzentrationen	130
Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit O <sub>2</sub>	131
GGZS-Verläufe für die Bkk-Vergasung mit verschiedenen CO <sub>2</sub> -Konzentrationen	132
Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit CO <sub>2</sub>	133
GGZS-Verläufe für die Bkk-Vergasung mit verschiedenen H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> -Konzentrationen	134
Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	135
GGZS-Verläufe für die Bkk-Vergasung mit versch. H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> /CO <sub>2</sub> -Konzentrationen	136
Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> /CO <sub>2</sub>	137
Herleitung der Formeln in Kap. 5.1 zur Beschreibung des Umsatzverhaltens von Feststoffen mit Luft in Abhängigkeit von Prozessparametern	138
Fall A: Änderung der Probemasse von $m_1$ zu $m_2$	138
Fall B: Änderung der Temperatur von $T_1$ zu $T_2$	139
Fall C: Änderung der Partikelgröße von $d_{p-1}$ zu $d_{p-2}$	139
Fehlerrechnung für die makrokinetischen Parameter $k_{eff}$ und $E_A$	141
Beispiel der Fehlerrechnung für die makrokinetischen Parameter $k_{eff}$ und $E_A$	142

## Herleitung der Zellspannungsgleichung für ein CO<sub>2</sub>/CO-Gasgemisch

Ausgehend von der Nernst-Gleichung (Gl. 1)

$$U_{eq} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2}'}{p_{O_2}''} \right) \cdot T \quad [mV], \quad \text{Gl. 1}$$

die nur bei freiem O<sub>2</sub> im Messgas gültig ist, wird im Folgenden die detaillierte Vorgehensweise zur Ableitung der für reine CO<sub>2</sub>/CO-Gasgemische anzuwendenden ZSG (Gl. 2) aufgezeigt.

$$U_{eq} = -1458 + \left[ 0,481 + 0,0992 \cdot \lg \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) - 0,0496 \cdot \lg p \right] \cdot T \quad [mV] \quad \text{Gl. 2}$$

Die zu betrachtende Gleichgewichtsreaktion an der GSFS lautet



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktionsgleichung ist bestimmbar mit

$$K = \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}}. \quad \text{Gl. 3}$$

Durch Umstellung nach  $p_{O_2}$  und anschließender Logarithmierung folgt

$$\lg p_{O_2} = \left( \lg K + \lg \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) \right) \cdot 2. \quad \text{Gl. 4}$$

Unter Anwendung des Massewirkungsgesetzes

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G}{R \cdot T}}, \quad \text{Gl. 5}$$

dem Gibbs-Helmholtz'schen Gesetz

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 6}$$

und einer dekadischen Logarithmierung von Gl. 5 lässt sich  $K$  wie folgt berechnen

$$\lg K = 2,303 \cdot \left( -\frac{\Delta_R H}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S}{R} \right). \quad \text{Gl. 7}$$

Gl. 7 kann auch durch die nachstehende Näherung [Beskow]\* bestimmt werden

$$\lg K = -\frac{14700}{T} + 4,505. \quad \text{Gl. 8}$$

Wird Gl. 4 in Gl. 1 eingesetzt und der natürliche Logarithmus in den dekadischen überführt, so ergibt sich für die GGZS in Millivolt folgende Berechnungsformel

$$U_{eq} = \frac{1000 \cdot R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot 2,303 \cdot \left( \left( \lg K + \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) \cdot 2 - \lg p_{O_2}'' \right) \quad [mV]. \quad \text{Gl. 9}$$

Um zur endgültigen Form der ZSG (Gl. 2) zu gelangen, müssen in Gl. 9 die Zahlenwerte der Konstanten  $F$  ( $96480 \text{ Asmol}^{-1}$ ) und  $R$  ( $8,314 \text{ VAsmol}^{-1}K^{-1}$ ) sowie der Wert von 0,21 für  $p''_{O_2}$  – da atmosphärische Luft als Bezugsgas – und Gl. 8 eingesetzt werden.

---

\* Beskow, S.D.: *Technisch-chemische Berechnungen*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962

## Herleitung der Zellspannungsgleichung für ein Wassergasgemisch

Abermals ausgehend von der Nernst-Gleichung (Gl. 1) wird im Folgenden die Vorgehensweise zur Ableitung der für Wassergasgemische anzuwendenden ZSG (Gl. 10) aufgezeigt.

$$U_{eq} = -1374 + \left[ 0,403 + 0,0496 \cdot \lg \left( \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO_2}}{p_{H_2} \cdot p_{CO}} \right) - 0,0496 \cdot \lg p \right] \cdot T \quad [mV] \quad \text{Gl. 10}$$

Zuerst wird die homogene Wassergasreaktion als Bruttoreaktion R7 entsprechend dem Hess'schen Satz in zwei Teilreaktionen R7.1 und R7.2 zerlegt. Damit steht die benötigte O<sub>2</sub>-Komponente zur Verfügung:



Die Gleichgewichtskonstanten der beiden Teilreaktionen sind wie folgt bestimmbar

$$K_1 = \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}} \quad \text{Gl. 3}$$

$$K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad \text{Gl. 11}$$

Daraus ergibt sich für deren Produkt

$$K = K_1 \cdot K_2 \quad \text{Gl. 12}$$

$$K = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}} \quad \text{Gl. 13}$$

Durch Umstellung nach  $p_{O_2}$  und anschließender Logarithmierung folgt

$$\lg p_{O_2} = \lg K + \lg \left( \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} \right) \quad \text{Gl. 14}$$

Unter Anwendung des dekadisch logarithmierten Massewirkungsgesetzes (Gl. 5) und dem Gibbs-Helmholtz'schen Gesetz (Gl. 6) lässt sich die  $K$  wie folgt berechnen

$$\lg K = 2,303 \cdot \left( -\frac{\Delta_R H_1}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S_1}{R} - \frac{\Delta_R H_2}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S_2}{R} \right) \quad \text{Gl. 15}$$

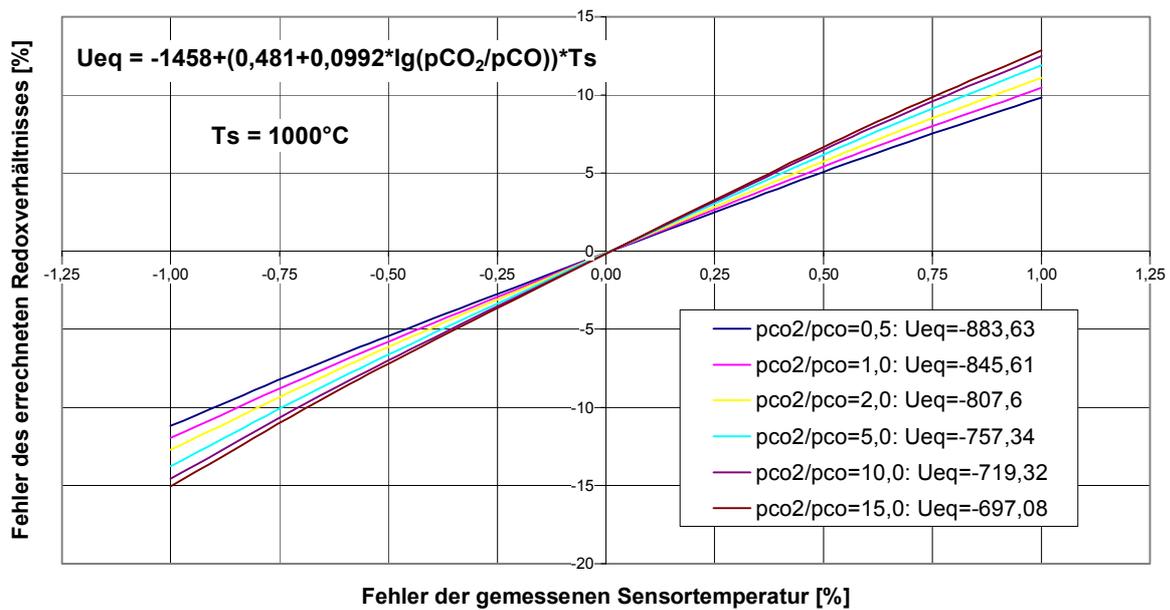
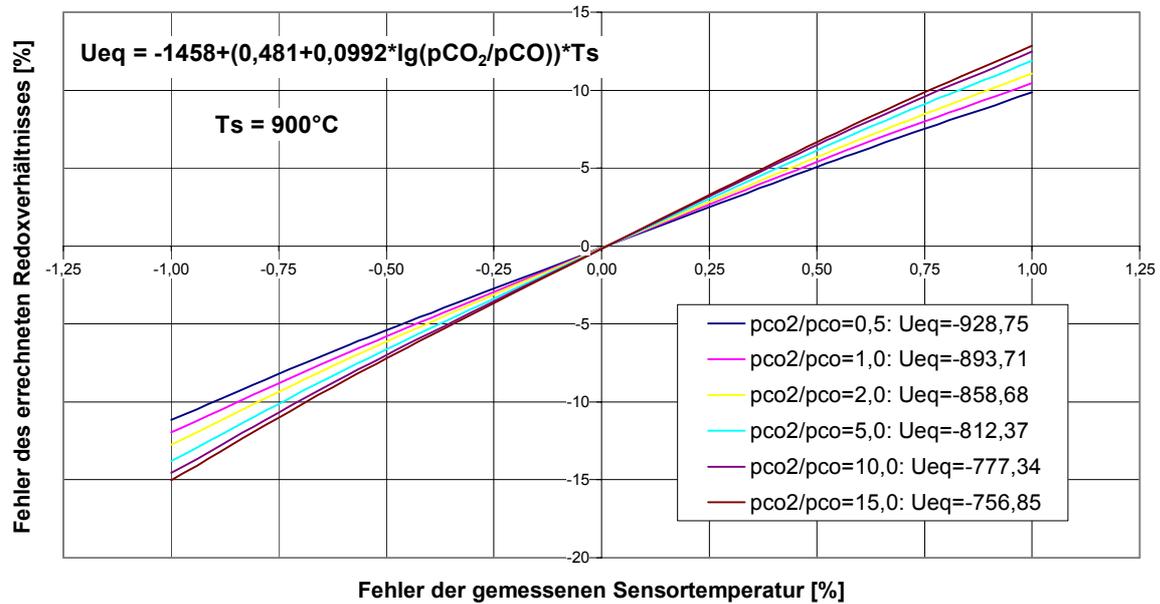
Die Näherung [Beskow] lautet hierfür

$$\lg K = -\frac{14700}{T} + 4,505 - \frac{13008}{T} + 2,947 = -\frac{27708}{T} + 7,452 \quad \text{Gl. 16}$$

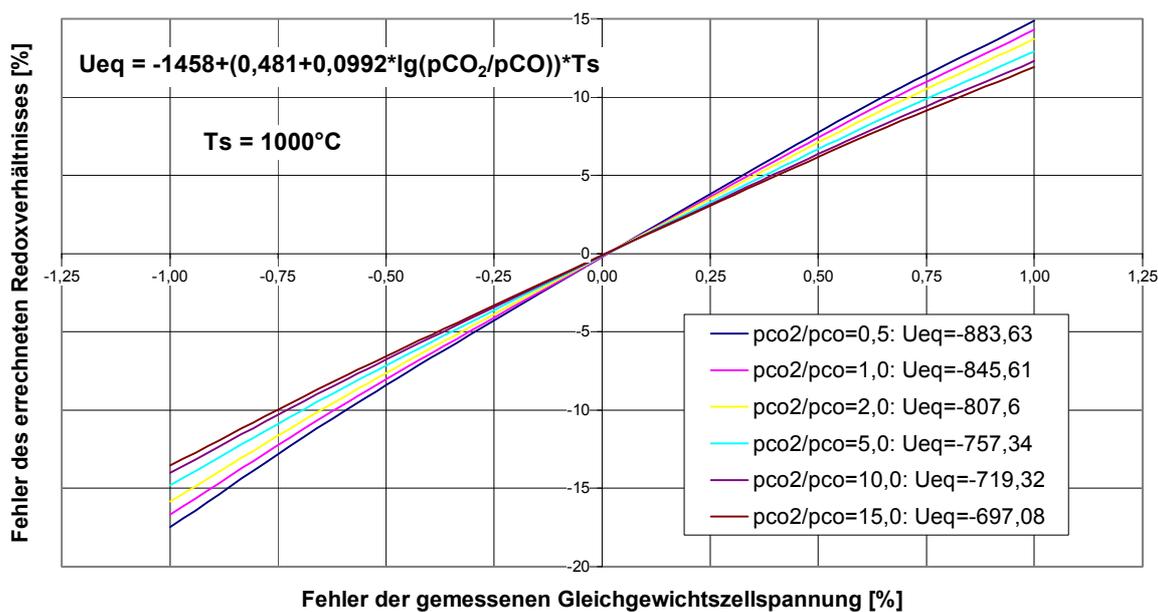
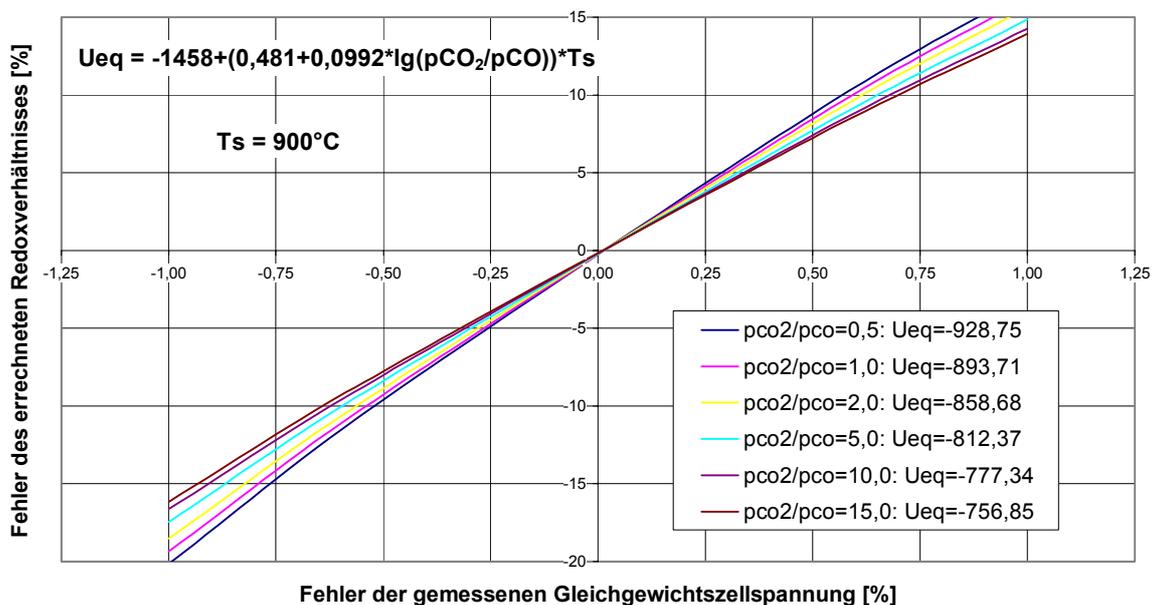
Wird Gl. 14 in Gl. 1 eingesetzt und der natürliche Logarithmus in den dekadischen überführt, so ergibt sich für die GGZS in Millivolt folgende Berechnungsformel

$$U_{eq} = \frac{1000 \cdot R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot 2,303 \cdot \left( \lg K + \lg \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} - \lg p_{O_2}'' \right) \quad [mV] \quad \text{Gl. 17}$$

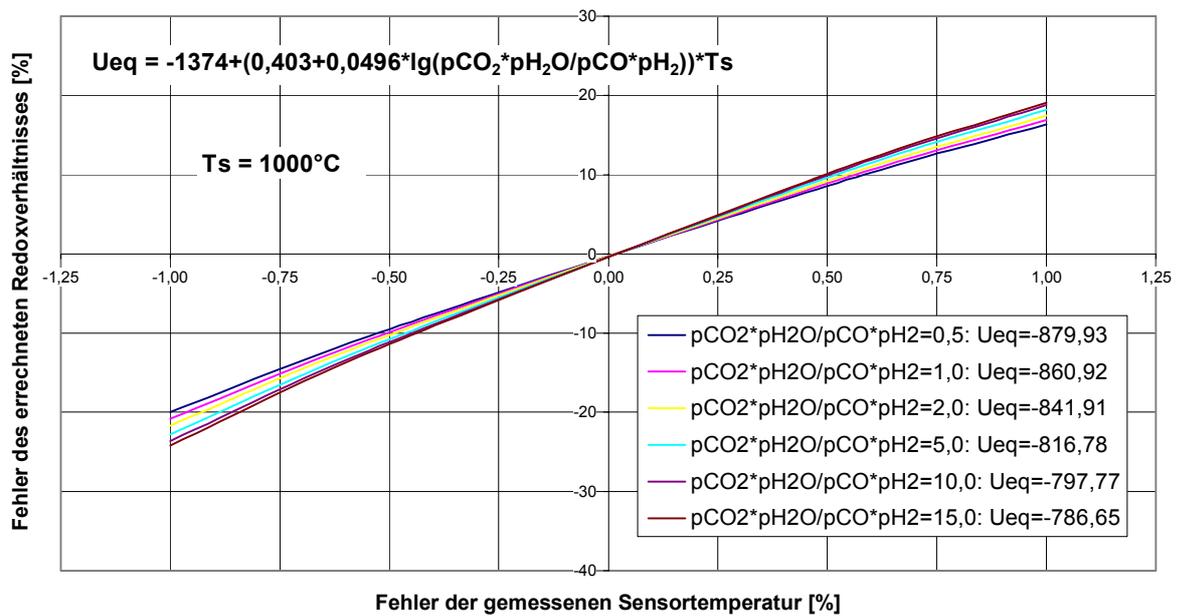
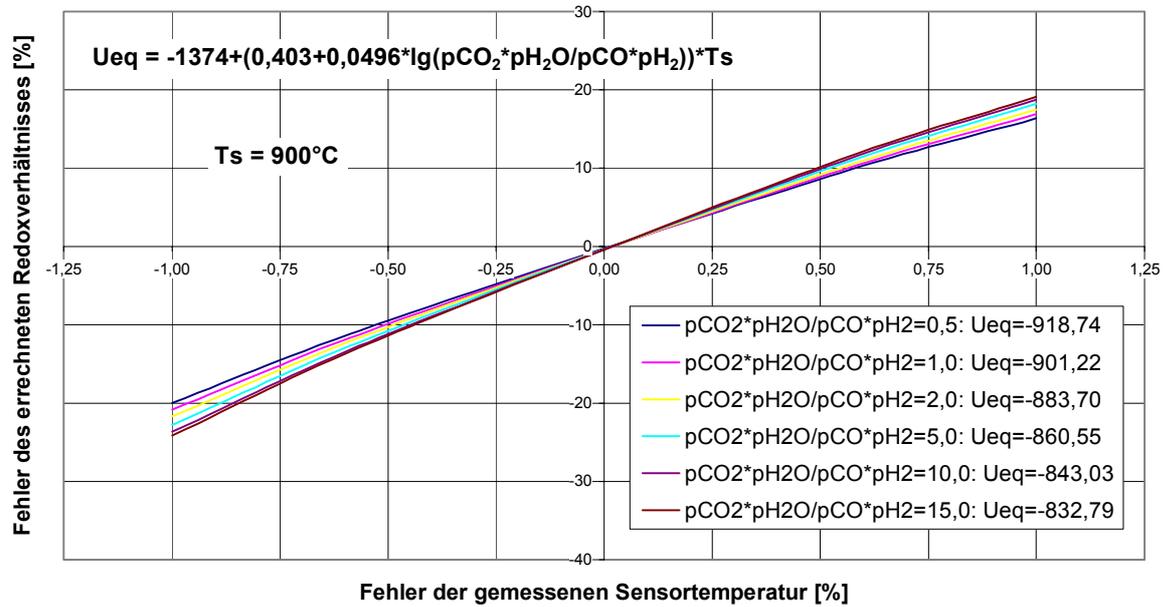
Um zur endgültigen Form der ZSG (Gl. 10) zu gelangen, müssen in Gl. 17 die Zahlenwerte der Konstanten  $F$  und  $R$  sowie der Wert von 0,21 für  $p_{O_2}''$  – da atmosphärische Luft als Bezugsgas – und Gl. 16 eingesetzt werden.



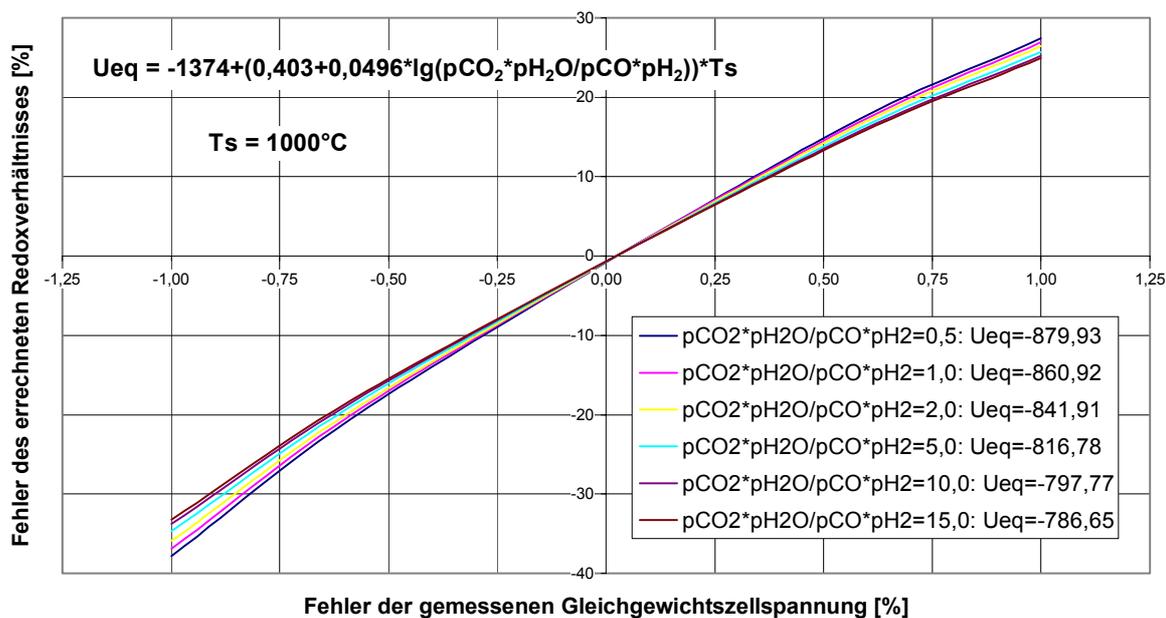
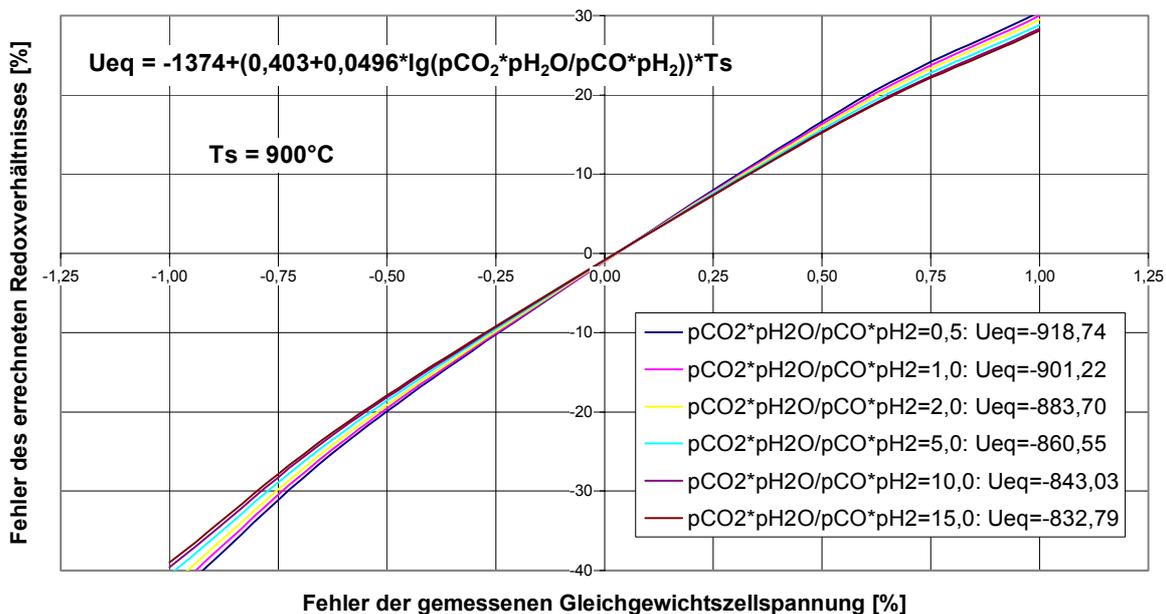
Fehlerabschätzung des errechneten CO<sub>2</sub>/CO-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Sensortemperatur



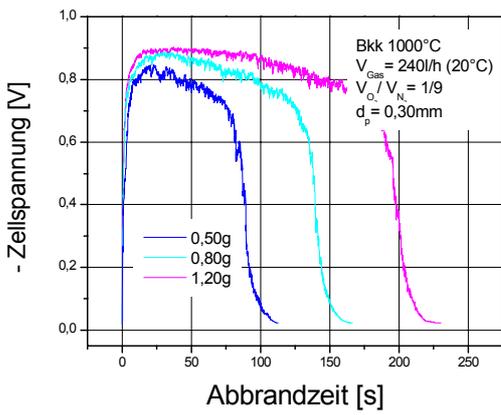
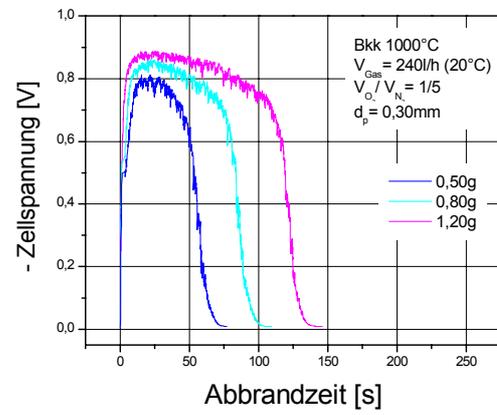
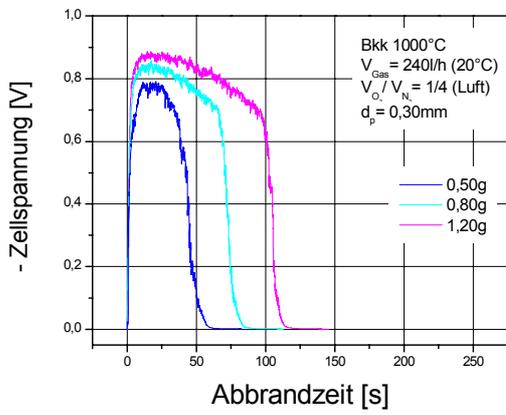
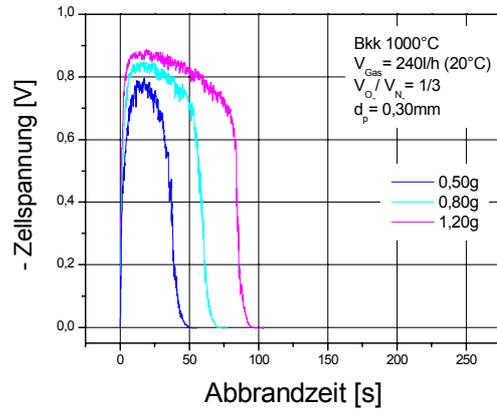
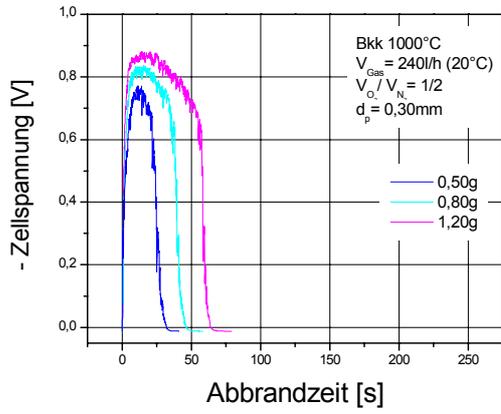
Fehlerabschätzung des errechneten CO<sub>2</sub>/CO-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Gleichgewichtszellspannung



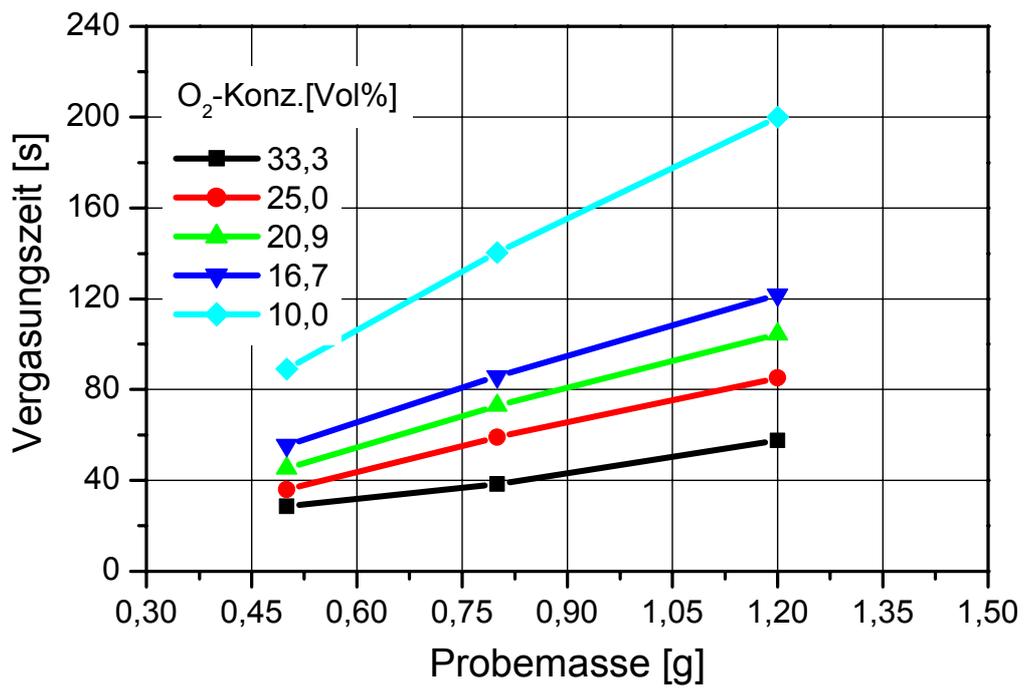
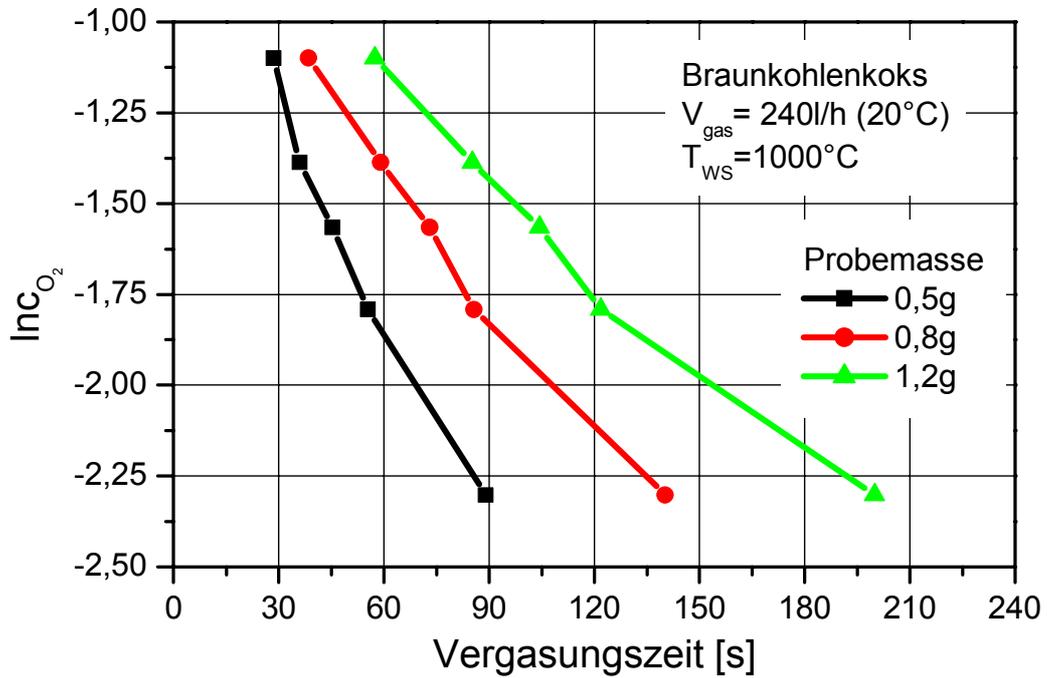
Fehlerabschätzung des errechneten Wassergas-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Sensortemperatur



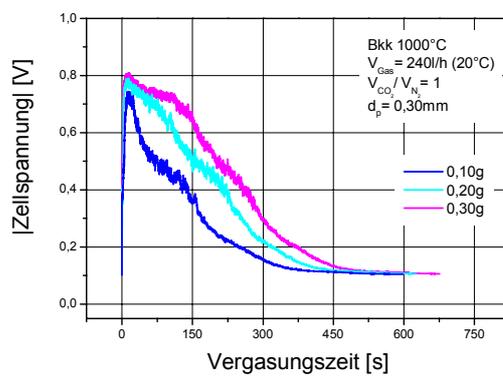
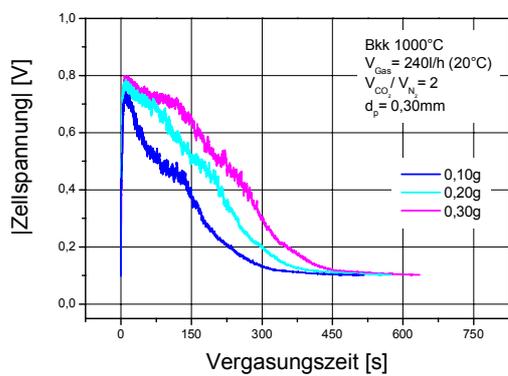
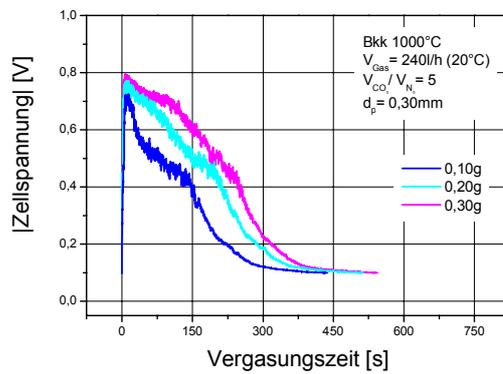
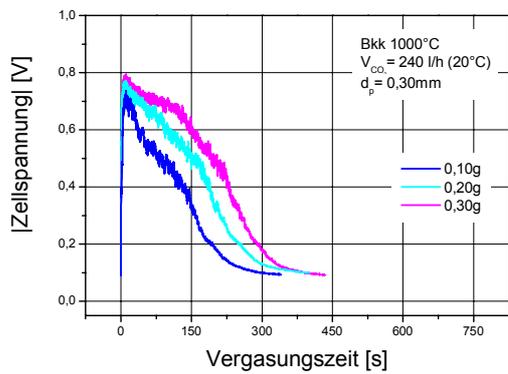
Fehlerabschätzung des errechneten Wassergas-Redoxverhältnisses bei einer fehlerbehafteten Messung der Gleichgewichtszellspannung



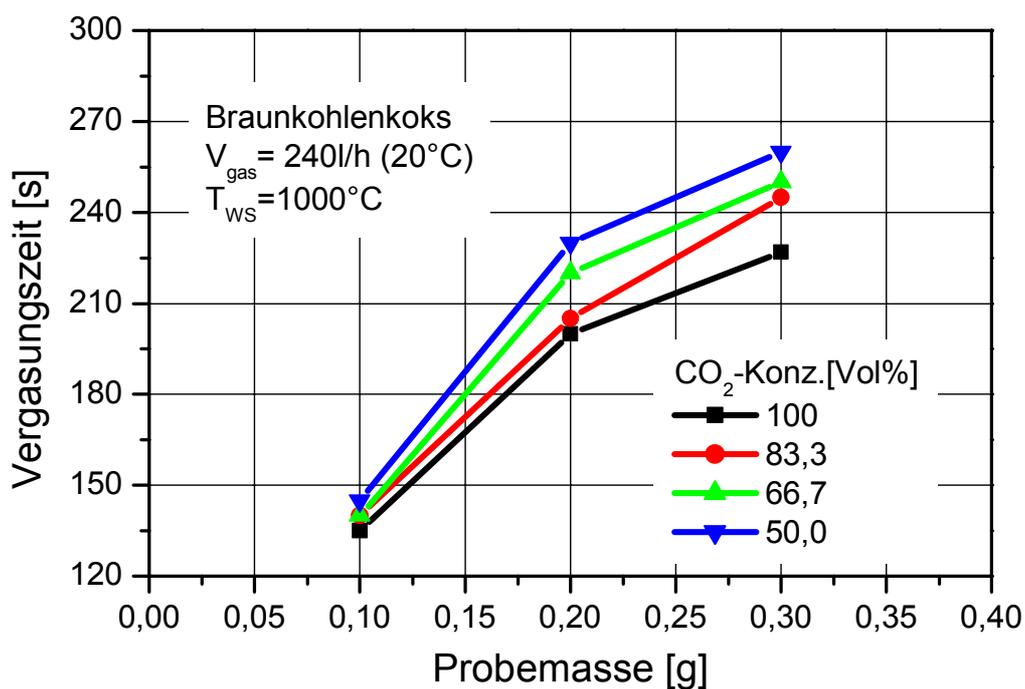
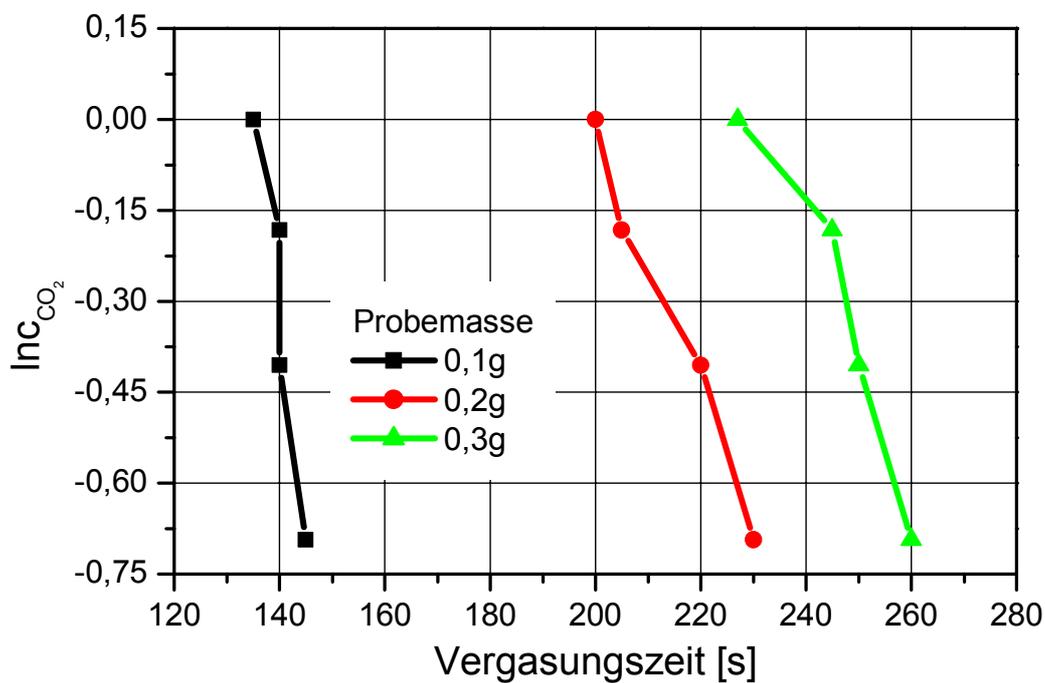
GGZS-Verläufe für den Umsatz von Bkk mit verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen



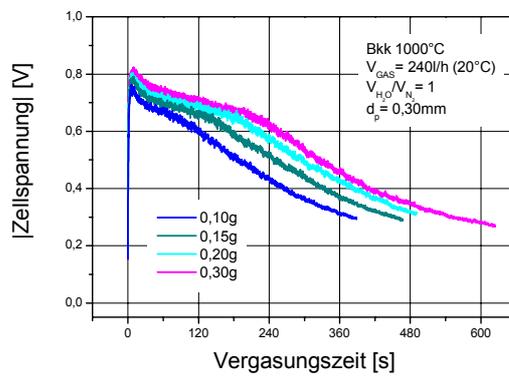
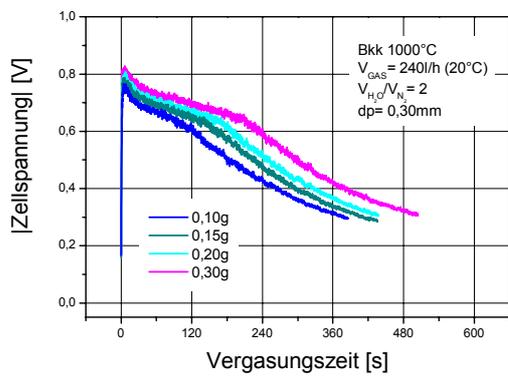
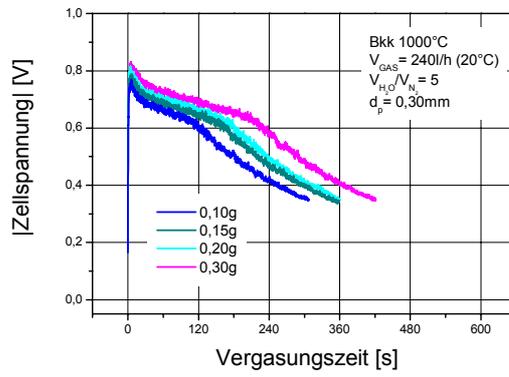
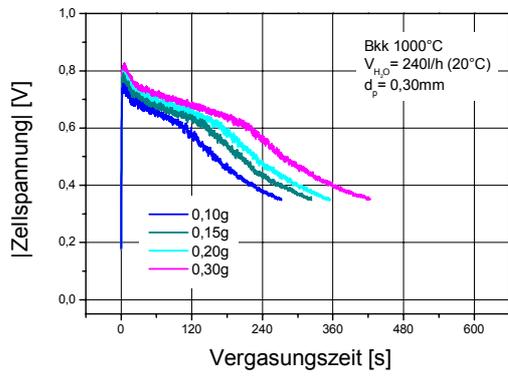
Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit  $\text{O}_2$



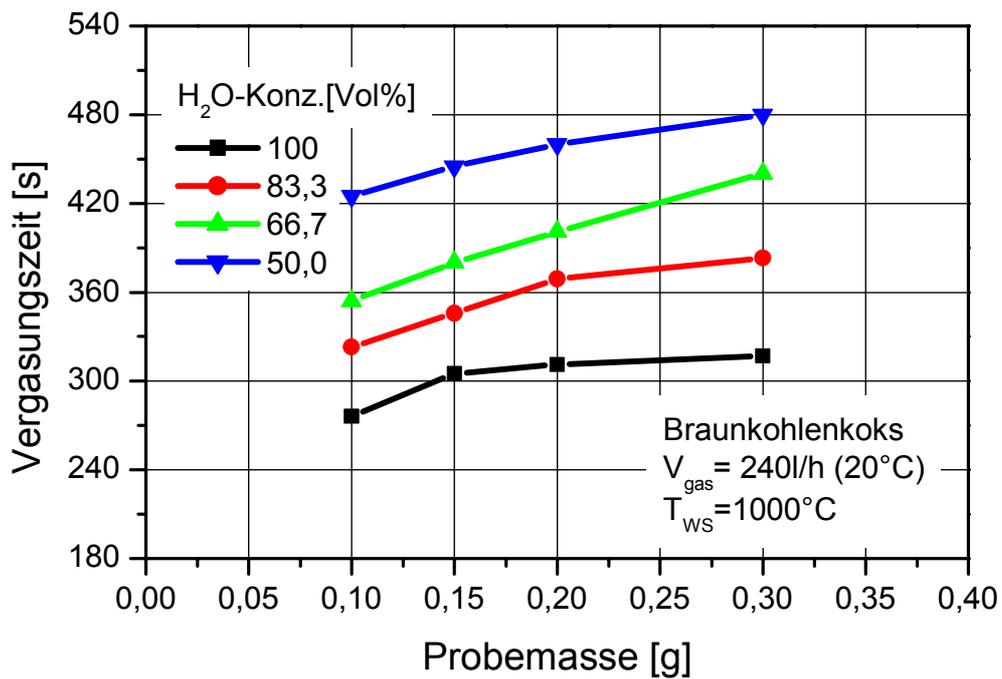
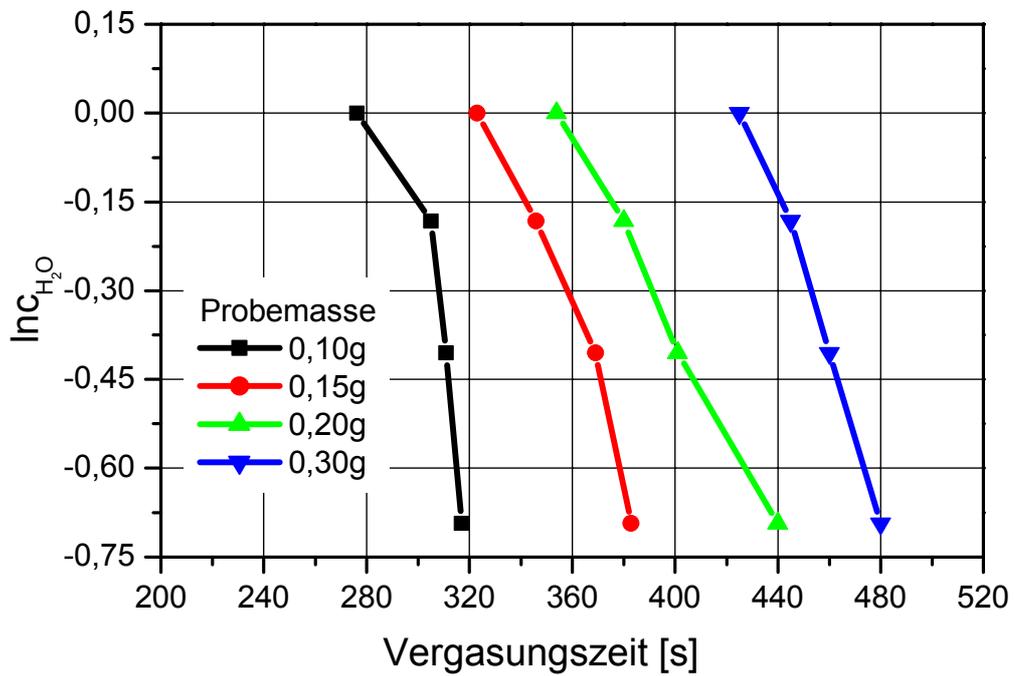
GGZS-Verläufe für die Bkk-Vergasung mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen



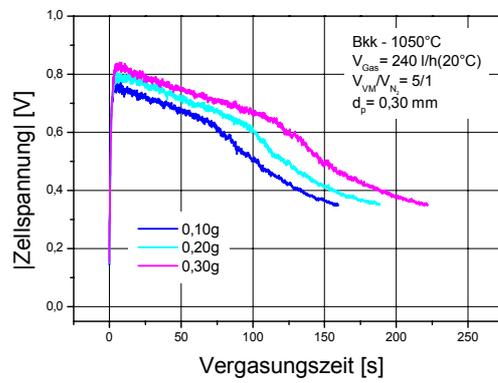
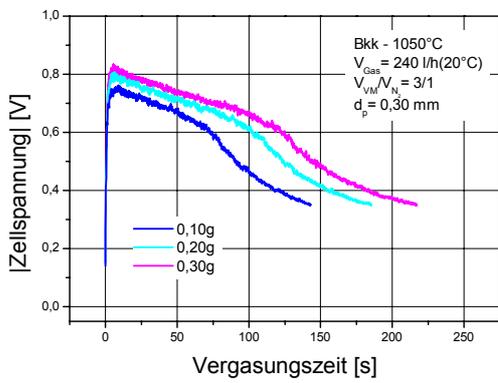
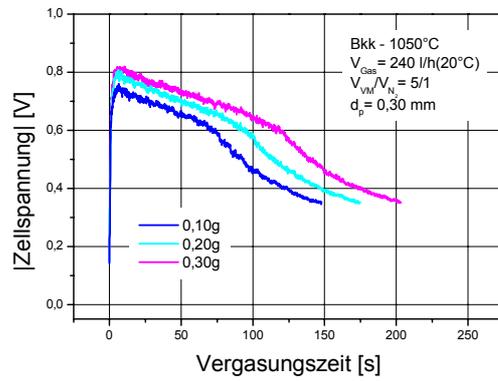
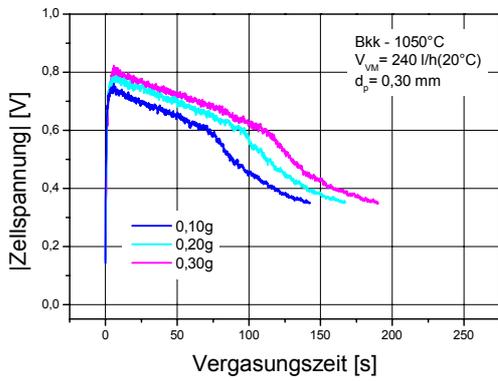
Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit CO<sub>2</sub>



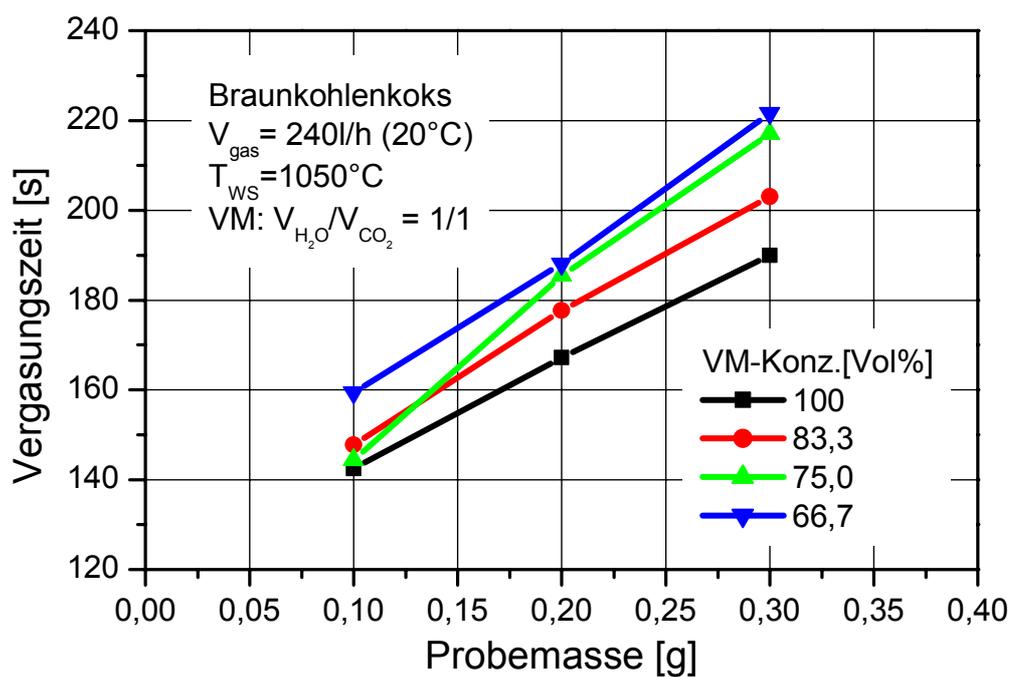
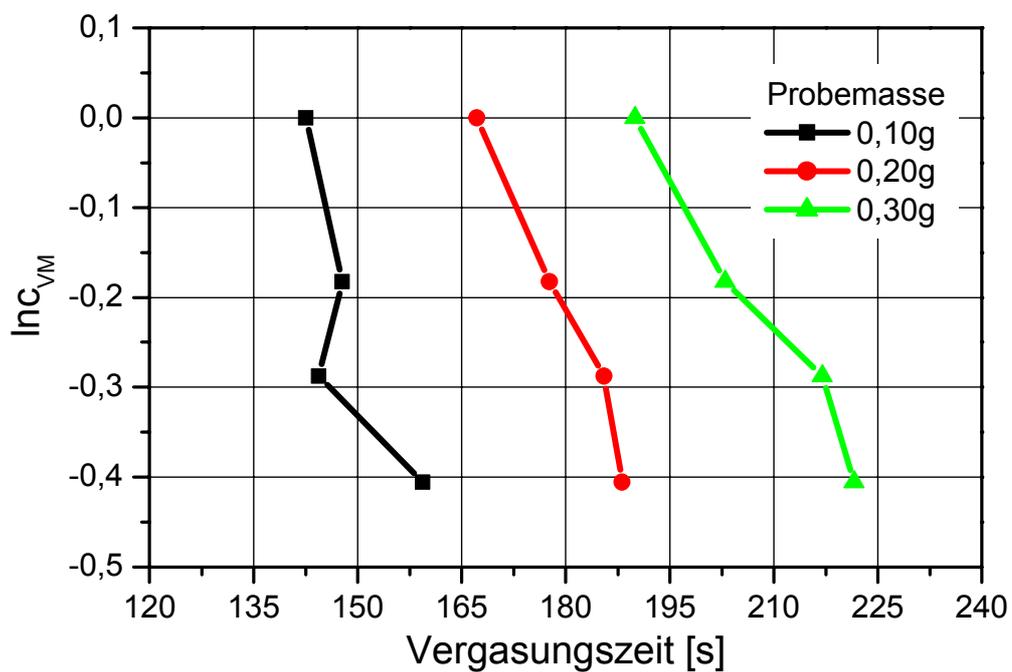
GGZS-Verläufe für die Bkk-Vergasung mit verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ -Konzentrationen



Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit  $H_2O_{(g)}$



GGZS-Verläufe für die Bkk-Vergasung mit versch.  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}/\text{CO}_2$ -Konzentrationen



Auswertediagramme zur Reaktionsordnung der Vergasung mit  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}/\text{CO}_2$

## Herleitung der Formeln in Kap. 5.1 zur Beschreibung des Umsatzverhaltens von Feststoffen mit Luft in Abhängigkeit von Prozessparametern

### Deklarierender Teil

- $A_o$  FS-Angebot zum Zeitpunkt  $t_o$ , dem Moment des Probeeintrags in die Wirbelschicht – Ausgangszustand [g]
- $a_o$  FS-Angebot des Partikels zum Zeitpunkt  $t_o$  [g/Stk]
- $A_k$  FS-Mindestangebot in der Wirbelschicht, das zur Aufrechterhaltung der FS-Vergasung an der schrumpfenden Partikeloberfläche erforderlich ist [g]
- $a_k$  FS-Mindestangebot des Partikels, das zur Aufrechterhaltung der FS-Vergasung an der schrumpfenden Partikeloberfläche erforderlich ist [g/Stk]
- $d_p$  Durchmesser des FS-Partikels zum Zeitpunkt  $t_o$  [mm]
- $m$  FS-Probemasse zum Zeitpunkt  $t_o$  [g];
- $n_p$  Partikelanzahl der FS-Probe [Stk]
- $T$  Wirbelschichttemperatur [K]
- $t_{VG}$  Zeitspanne, die ausgehend vom Ausgangsfeststoffangebot  $A_o$  bis zum Erreichen des  $A_k$ -Wertes verstreicht – Vergasungszeit [s]
- $v$  durchschnittliche Vergasungsgeschwindigkeit [g/s]

Entsprechend der Größendefinitionen bestehen folgende Beziehungen

$$A_o - A_k = v \cdot t_{VG} \quad \text{Gl. 20}$$

$$A_o = a_o \cdot n_p \quad \text{u.} \quad A_k = a_k \cdot n_p \quad \text{Gln. 21, 22}$$

$$t_{VG} = \frac{n_p \cdot (a_o - a_k)}{v} \quad \text{Gl. 23}$$

### Fall A: Änderung der Probemasse von $m_1$ zu $m_2$

Mit  $m_i \neq \text{konst.}$ ,  $d_{p-i} = \text{konst.}$  und  $T_i = \text{konst.}$  gilt

$$A_{k-1} = A_{k-2}, A_{o-1} \neq A_{o-2}, a_{o-1} = a_{o-2} = a_o \quad \text{Gln. 24-26}$$

$$v_1 = v_2 = v, n_{p-1} \neq n_{p-2}. \quad \text{Gln. 27, 28}$$

Aus Gl. 20 und Gl. 24 folgt

$$A_{o-1} - v \cdot t_{VG-1} = A_{o-2} - v \cdot t_{VG-2} \quad \text{Gl. 29}$$

Nach dem Einsetzen von Gl. 21 in Gl. 29 ergibt eine Trennung der konstanten Größen von den variablen Größen

$$\frac{v}{a_o} = \frac{n_{p-2} - n_{p-1}}{t_{VG-2} - t_{VG-1}} = \text{konst.} \quad \text{Gl. 30}$$

Die linke Seite von Gl. 30 nimmt immer einen positiven konstanten Wert an. Entsprechend müssen Divisor und Dividend des rechten Quotienten mit dem gleichen Vorzeichen behaftet sein. Angenommen  $m_1 > m_2$ , dann folgt auf Grund der Bedingung  $d_{p-1} = d_{p-2}$  die Beziehung  $n_{p-1} > n_{p-2}$  und somit auch  $t_{VG-1} > t_{VG-2}$ . Umgekehrt bewirkt eine Erhöhung der Probemasse ( $m_1 < m_2$ ) generell die Verlängerung der Vergasungszeit ( $t_{VG-1} < t_{VG-2}$ ).

### Fall B: Änderung der Temperatur von $T_1$ zu $T_2$

Mit  $T_i \neq \text{konst.}$ ,  $d_{p-i} = \text{konst.}$  und  $m_i = \text{konst.}$  gilt

$$n_{p-1} = n_{p-2} = n_p, \quad \text{Gl. 31}$$

$$A_{o-1} = A_{o-2}, \quad a_{o-1} = a_{o-2} = a_o, \quad \text{Gln. 32, 26}$$

$$A_{k-1} \neq A_{k-2}, \quad a_{k-1} \neq a_{k-2} \rightarrow a_{k-2} = a_{k-1} + \Delta a_k, \quad \text{Gl. 33}$$

$$v_1 \neq v_2 \rightarrow v_2 = v_1 + \Delta v. \quad \text{Gl. 34}$$

Werden für  $T_1$  und  $T_2$  Gleichungen der Form Gl. 23 zueinander ins Verhältnis gesetzt

$$\frac{t_{VG-2}}{t_{VG-1}} = \frac{n_{p-2} \cdot (a_{o-2} - a_{k-2}) \cdot v_1}{n_{p-1} \cdot (a_{o-1} - a_{k-1}) \cdot v_2} \quad \text{Gl. 35}$$

und anschließend die Gln. 26, 31, 33 und 34 in Gl. 35 eingefügt, dann gilt für

$$\frac{t_{VG-2}}{t_{VG-1}} > 1: \quad \frac{\Delta v}{v_1} < \frac{-\Delta a_k}{a_o - a_{k-1}} \quad \text{bzw.} \quad \text{Gl. 36}$$

$$\frac{t_{VG-2}}{t_{VG-1}} < 1: \quad \frac{\Delta v}{v_1} > \frac{-\Delta a_k}{a_o - a_{k-1}}. \quad \text{Gl. 37}$$

Mit  $T_1 < T_2$  nimmt die Vergasungsgeschwindigkeit zu ( $v_2 > v_1$ ) und das FS-Mindestangebot des Partikels zur Aufrechterhaltung der Vergasungsbedingungen im Reaktionsraum ab ( $a_{k-2} < a_{k-1}$ ). Letztere kann damit erklärt werden, dass bei höherer Temperatur infolge des schnelleren Reaktionsablaufes ein geringeres FS-Angebot ausreicht, um den  $O_2$ -Gehalt vollständig aufzubauchen. Folglich weist  $\Delta v$  einen positiven Wert auf und  $\Delta a_k$  einen negativen. Fällt hingegen  $T_2$  kleiner aus als  $T_1$ , dann kehren sich die beiden Relationsymbole um.

Im Unterschied zur  $m$ - $t_{VG}$ -Beziehung kann die Temperaturveränderung sowohl eine Verlängerung als auch Verkürzung von  $t_{VG}$  bewirken. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang der Größenvergleich zwischen relativer Veränderung der Vergasungsgeschwindigkeit und der Veränderung des FS-Mindestangebotes bezogen auf die gesamte durch Vergasung umgesetzte FS-Menge.

### Fall C: Änderung der Partikelgröße von $d_{p-1}$ zu $d_{p-2}$

Mit  $d_{p-i} \neq \text{konst.}$ ,  $T_i = \text{konst.}$  und  $m_i = \text{konst.}$  gilt

$$A_{o-1} = A_{o-2}, \quad a_{o-1} = a_{o-2} = a_o, \quad \text{da BET-}A_o \neq f(d_p) \text{ bei } m_i = \text{konst.} \quad \text{Gln. 32, 26}$$

$$A_{k-1} \neq A_{k-2}, \quad a_{k-1} \neq a_{k-2} \rightarrow a_{k-2} = a_{k-1} + \Delta a_k \quad \text{Gl. 33}$$

$$v_1 \neq v_2 \rightarrow v_2 = v_1 + \Delta v \quad \text{Gl. 34}$$

$$n_{p-1} \neq n_{p-2} \rightarrow n_{p-2} = n_{p-1} \cdot Y^3 \quad \text{mit } Y = d_{p-1} / d_{p-2}. \quad \text{Gln. 28, 38, 39}$$

Dass  $Y$  als Partikeldurchmesser Verhältnis mit der dritten Potenz in Gl. 38 eingeht, kann wie folgt hergeleitet werden:

Probemasse und Partikeldichte sind in ihren Werten unabhängig von der Partikelgröße. Entsprechend ist auch das Gesamtvolumen  $V_i$  der Probe konstant.

Es lässt sich als Produkt aus dem Partikelvolumen  $V_{P-i}$  und  $n_{P-i}$  berechnen

$$V_i = n_{P-i} \cdot V_{P-i} \quad \text{Gl. 40}$$

bzw. mit der Annahme kugelförmiger FS-Partikel aus

$$V_i = n_{P-i} \cdot d_{P-i}^3 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \quad \text{Gl. 41}$$

Da  $V_1$  gleich  $V_2$  gilt, folgt

$$n_{P-1} \cdot d_{P-1}^3 = n_{P-2} \cdot d_{P-2}^3 \cdot \quad \text{Gl. 42}$$

Durch Umstellen von Gl. 42 und Einsetzen der Gl. 39 ergibt sich Gl. 38 in anderer Form

$$Y^3 = n_{P-2} / n_{P-1} \cdot \quad \text{Gl. 43}$$

Werden nun für  $d_{P-1}$  und  $d_{P-2}$  Gleichungen der Form Gl. 23 zueinander ins Verhältnis gesetzt

$$\frac{t_{VG-2}}{t_{VG-1}} = \frac{n_{P-2} \cdot (a_{o-2} - a_{k-2}) \cdot v_1}{n_{P-1} \cdot (a_{o-1} - a_{k-1}) \cdot v_2} \quad \text{Gl. 36}$$

und anschließend die Gln. 33, 34 und 38 in Gl. 36 eingefügt, dann gilt für

$$\frac{t_{VG-2}}{t_{VG-1}} > 1: \quad \left(1 + \frac{\Delta v}{v_1}\right) < Y^3 \cdot \left(1 + \frac{-\Delta a_k}{a_o - a_{k-1}}\right) \quad \text{bzw.} \quad \text{Gl. 44}$$

$$\frac{t_{VG-2}}{t_{VG-1}} < 1: \quad \left(1 + \frac{\Delta v}{v_1}\right) > Y^3 \cdot \left(1 + \frac{-\Delta a_k}{a_o - a_{k-1}}\right) \cdot \quad \text{Gl. 45}$$

Mit  $d_{P-1} > d_{P-2}$  nimmt die Vergasungsgeschwindigkeit zu ( $v_2 > v_1$ ) und das FS-Mindestangebot des Partikels zur Aufrechterhaltung der Vergasungsbedingungen im Reaktionsraum ab ( $a_{k-2} < a_{k-1}$ ).

Erklärung: Eine Partikelverkleinerung bewirkt generell, auf Grund der kürzeren Transportwege im Partikel, eine Abnahme des Diffusionswiderstandes. Daraus resultiert eine höhere Vergasungsgeschwindigkeit. Der Diffusionswiderstand im Partikel wirkt zudem hemmend auf den Gasaustausch. Ein Mindestaustausch an Edukt- und Produktgasen muss jedoch gewährleistet sein, um die reduzierende Atmosphäre in der Wirbelschicht aufrechtzuerhalten. Mit fortschreitendem Vergasungsprozess wird die Ascheschicht als Transportbarriere zum unverbrannten Restkoks so stark, dass der Diffusionswiderstand den Mindestgasaustausch unterbindet. Große Partikel erreichen diesen Zustand bei großer Restkoks menge. Folglich weist  $\Delta v$  einen positiven Wert auf und  $\Delta a_k$  einen negativen.

$Y$  kann als Hebelwert interpretiert werden, der bei  $d_{P-1} > d_{P-2}$  den  $\Delta a_k$ -Einfluss auf die Vergasungszeit stärkt bzw. bei  $d_{P-1} < d_{P-2}$  schwächt.

Die Auswirkung einer Änderung der Partikelgröße auf die Vergasungszeit ist in ihrer Vielschichtigkeit der Temperatur vergleichbar. Als Besonderheit tritt hier zusätzlich ein Wichtungsfaktor ( $Y$ ) auf.

## Fehlerrechnung für die makrokinetischen Parameter $k_{eff}$ und $E_A$

Im Zuge der Abarbeitung des in Kap. 6.1.1 vorgestellten Algorithmus zur Bestimmung von  $k_{eff}$  und  $E_A$  werden infolge von Modellannahmen und Vereinfachungen Fehler induziert, die mit dem nachstehenden Formelsatz abzuschätzen sind.

Die Güte, mit der die Regressionsgerade in Abb.6-3 bzw. Abb. 6-4 den  $\ln(1-X)$ -Verlauf (Zielkurve) wiedergibt, wird in Form des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  angegeben. Mit seiner Hilfe und dem Wert der empirischen Gesamtvarianz der Zielkurve  $S_G^2(T_x, m_y)$  folgt die empirische Fehlervarianz zwischen Regressionsgerade und Zielkurve

$$S_F^2(T_x, m_y) = (1 - R^2) \cdot S_G^2(T_x, m_y). \quad \text{Gl. 46}$$

$T_x$  (Reaktortemperatur) und  $m_y$  (Probemasse) kennzeichnen als Betriebsparameter den jeweiligen Versuch. Damit kann die Varianz des Anstieges, d.h. des  $k'_{eff}$ -Wertes, berechnet werden

$$S_{FA}^2(T_x, m_y) = S_F^2(T_x, m_y) \cdot \frac{n}{n \cdot \sum_{i=1}^n (t_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n t_i \right)^2}. \quad \text{Gl. 47}$$

Die Variable  $t_i$  entspricht einem Zeitpunkt der Zielkurve, die Größe  $n$  der Anzahl der Wertepaare, die zur Berechnung der Regressionsgeraden berücksichtigt wurden. Die im Vergasungsmodell durchgeführte Probemassennormierung (Gl. 6.15) zur  $k_{eff}$ -Berechnung hat auch mit der Anstiegsvarianz zu erfolgen

$$S_{FA}^2(T_x, m_y) = S_{FA}^2(T_x, m_y) \cdot F_N^2 \quad \text{mit} \quad F_N = \frac{c_{CO_2(o)}}{c_{CO_2(MW)}}. \quad \text{Gln. 48, 49}$$

Die probemassennormierten  $k'_{eff}$ -Werte jener Versuche mit identischer Reaktortemperatur (mit  $z$  als deren Anzahl) werden nun gemittelt. Dabei hat der mittlere  $k_{eff}$ -Wert die Varianz

$$S_{FA}^2(T_x) = \frac{1}{z^2} \cdot \sum_{y=1}^z S_{FA}^2(T_x, m_y). \quad \text{Gl. 50}$$

Deren Wurzel –  $S_{FA}(T_x)$  – entspricht der Standardabweichung für den temperaturgleichen  $k_{eff}$ -Wert in Tabelle 6-1.

Zur  $E_A$ -Bestimmung werden die logarithmierten mittleren  $k_{eff}$ -Werte in einem Arrhenius-Diagramm über die reziproke Reaktortemperatur aufgetragen. Der Anstieg der Regressionsgeraden stellt den  $E_A$ -Wert dar. Um die Varianz von  $k_{eff}(T_x)$  bei der Fehlerbetrachtung des  $E_A$ -Wertes berücksichtigen zu können, ist das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz\* anzuwenden. Demnach gilt es, das Quadrat der 1. Ableitung der  $E_A$ -bestimmenden  $k_{eff}$ -Form –  $\ln k_{eff}$

$$\frac{d(\ln k_{eff})}{dk_{eff}} = \frac{1}{k_{eff}} \quad \text{Gl. 51}$$

mit der Varianz von  $k_{eff}(T_x)$  aus Gl. 50 zu multiplizieren

$$S_{FF}^2(T_x) = S_{FA}^2(T_x) / k_{eff}^2(T_x). \quad \text{Gl. 52}$$

\* Kunze, H.-J.: Physikalische Meßmethoden. Teubner Studienbücher – Physik, Stuttgart 1986

Da der wahre  $k_{eff}(T_x)$ -Wert nicht bekannt ist, wird als Näherung der  $k_{eff}(T_x)$ -Wert auf der Regressionsgeraden im Arrhenius-Diagramm in Gl. 52 eingesetzt

$$S_{FF}^2(T_x) = \frac{S_{FA}^2(T_x)}{e^{2 \cdot \left( \ln k_0 - \frac{E_A}{RT_x} \right)}} \quad \text{Gl. 53}$$

Im Fall der Homoskedastizität, d.h. annähernd gleich großer  $S_{FF}^2(T_x)$ -Werte der verschiedenen Temperaturniveaus, wird das arithmetische Mittel der Varianzen gebildet

$$S_F^2 = \frac{1}{v} \cdot \sum_{x=1}^v S_{FF}^2(T_x) \quad \text{Gl. 54}$$

Mit der überführten  $k_{eff}$ -Varianz kann nun die Varianz des Anstieges der Regressionsgeraden und somit der Aktivierungsenergie nach Gl. 55, in der die Variable  $v$  der Anzahl der verschiedenen Temperaturniveaus entspricht, berechnet werden

$$S_{E_A}^2 = S_F^2 \cdot \frac{v}{v \cdot \sum_{x=1}^v \left( \frac{1}{RT_x} \right)^2 - \left( \sum_{x=1}^v \frac{1}{RT_x} \right)^2} \quad \text{Gl. 55}$$

Die dazugehörige Standardabweichung gleicht wiederum dem Wurzelwert von Gl. 55. Der gebräuchlichere relative Fehler errechnet sich für die Aktivierungsenergie mit

$$rel.F. [\%] = \frac{S_{E_A}}{E_A} \cdot 100 \quad \text{Gl. 56}$$

### Beispiel der Fehlerrechnung für die makrokinetischen Parameter $k_{eff}$ und $E_A$

Für die Vergasung von 1,20 g Bkk mit Luft bei 950°C Reaktortemperatur ergab die Anwendung des Vergasungsmodells eine Regressionsgerade ( $y_1 = 0,529 - 0,0357 \cdot x_1$ ), die mit dem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9421$  die Zielkurve  $\ln(1-X)$  widerspiegelt. Die Gesamtvarianz der Zielkurve beträgt  $S_G^2(950^\circ\text{C}; 1,2\text{g}) = 6,98 \text{ s}^{-2}$  und daraus folgt die Fehlervarianz nach Gl. 46 mit  $S_F^2(950^\circ\text{C}; 1,2\text{g}) = 0,404 \text{ s}^{-2}$ . Gl. 47 liefert die Anstiegsvarianz

$$S_{FA}^2(950^\circ\text{C}; 1,2\text{g}) = 0,404 \cdot \frac{1558}{1558 \cdot \sum_{i=1}^{1558} (t_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^{1558} t_i \right)^2} \quad \text{Gl. 47a}$$

$$S_{FA}^2(950^\circ\text{C}; 1,2\text{g}) = 0,404 \cdot \frac{1558}{1558 \cdot 4524185 - 5287886872} = 3,576 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-2} \quad \text{Gl. 47b}$$

Die Probemassennormierung des  $k'_{eff}$ -Wertes ( $0,0357 \text{ s}^{-1}$ : Anstieg der Regressionsgeraden) zu  $k_{eff}$  ( $0,0463 \text{ s}^{-1}$ ) wird mit dem Faktor  $F_N$  vorgenommen. Letzterer berechnet sich nach Gl. 49 und beträgt

$$F_N = \frac{1,0544}{0,8127} = 1,297 \quad \text{Gl. 49a}$$

Für die probemassennormierte Anstiegsvarianz folgt somit

$$S_{FA}^2(950^\circ\text{C}; 1,2\text{g}) = 3,576 \cdot 10^{-7} \cdot 1,297^2 = 6,019 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-2} \quad \text{Gl. 48a}$$

Die Berechnung der mittleren normierten Anstiegsvarianz berücksichtigt alle bei 950°C durchgeführten Versuche, deren Werte für die unterschiedlichen Probemassen in der nachstehenden Tabelle aufgeführt sind.

$m_y$ [g]	0,5	0,8	1,2	1,5
$k_{eff}(950^\circ\text{C}; m_y)$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	0,0486	0,0488	0,0463	0,0403
$S_{FA}^2(950^\circ\text{C}; m_y)$ [ $\text{s}^{-2}$ ]	$86,5 \cdot 10^{-8}$	$15,2 \cdot 10^{-8}$	$60,2 \cdot 10^{-8}$	$13,1 \cdot 10^{-8}$

Eingesetzt in Gl. 50

$$S_{FA}^2(950^\circ\text{C}) = \frac{1}{4^2} \cdot \sum_{y=1}^4 S_{FA}^2(950^\circ\text{C}, m_y) \quad \text{Gl. 50a}$$

ergeben sie einen Wert von  $S_{FA}^2(950^\circ\text{C}) = 10,92 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-2}$ .

Mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms wird die  $E_A$ -Bestimmung vorgenommen. Die dafür notwendige, anhand der  $k_{eff}$ -Werte abgeleitete Regressionsgerade ( $y_2 = 1,671 - 48021 \cdot x_2$ ) ermöglicht zudem die Fehlerfortpflanzung nach Gl. 53

$$S_{FF}^2(950^\circ\text{C}) = \frac{10,92 \cdot 10^{-8}}{e^{2 \left( 1,671 - \frac{48021}{8,3144 \cdot 1223,15} \right)}} = 4,9 \cdot 10^{-5} \quad \text{Gl. 53a}$$

Auf der Basis jener vier, für verschiedene Temperaturen geltende Varianzen, deren Werte in der nachstehenden Tabelle aufgeführt sind, wird die durchschnittliche Varianz ermittelt.

$T_x$ [ $^\circ\text{C}$ ]	850	900	950	1000
$k_{eff}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	0,031	0,039	0,046	0,057
$S_{FF}^2$ [-]	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Eingesetzt in Gl. 54

$$S_F^2 = \frac{1}{4} \cdot \sum_{x=1}^4 S_{FF}^2(T_x) \quad \text{Gl. 54a}$$

ergeben sie einen Wert von  $S_F^2 = 3,4 \cdot 10^{-5}$ .

Zur Bestimmung der Varianz des Anstieges, d.h. der Aktivierungsenergie findet Gl. 55 Anwendung

$$S_{E_A}^2 = 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4}{4 \cdot \sum_{x=1}^4 \left( \frac{1}{RT_x} \right)^2 - \left( \sum_{x=1}^4 \frac{1}{RT_x} \right)^2} \quad \text{Gl. 55a}$$

$$S_{E_A}^2 = 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4}{4 \cdot 1,623 \cdot 10^{-7} - 1,619 \cdot 10^{-7}} = 385725 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \quad \text{Gl. 55b}$$

Folglich beträgt die Standardabweichung von  $E_A$  621,1  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Für den relativen Fehler ergibt sich somit nach Gl. 56

$$\text{rel.F.} = \frac{621,1}{48021} \cdot 100 = 1,3\% \quad \text{Gl. 56a}$$

Dieser relative Fehler der Aktivierungsenergie wurde durch das Vergasungsmodell, insbesondere den Abweichungen der Regressionsgeraden von den Zielkurven, hervorgerufen.



## LEBENS LAUF

- 1971 am 26. Juli in Burg geboren
- 09/77 – 08/87 Besuch der POS in Lübars, Schermen und Möser
- 09/87 – 07/89 Besuch der EOS „Geschwister Scholl“ in Burg  
Abschluss: Hochschulreife (Abitur)
- 09/90 – 05/95 Studium an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Studiengang: Verfahrenstechnik / Thermischer Maschinenbau  
Abschluss: Diplom-Ingenieur für Apparatebau und Anlagentechnik
- 09/95 – 03/98 Zusatzstudium an der Fachhochschule Magdeburg  
Fachrichtung: Wirtschaftsingenieurwesen  
Abschluss: Diplom-Wirtschaftsingenieur (FH)
- 03/97 – 10/97 Zusatzstudium an der Sheffield Hallam University / GB  
Fachrichtung: Industrial Management  
Abschluss: Master of Business Administration – MBA
- 01/99 – 10/02 Forschungsstudium zur Feststoffvergasung am  
Chemischen Institut der Otto-von-Guericke-Universität  
Magdeburg mit dem Ziel der Promotion A