

Thermische Agglomerationskinetik
organisch-viskoser Partikeln
am Beispiel erweichender Steinkohle

von
Dipl.-Ing. Manfred Schömann
aus Wittlich

Vom Fachbereich 15 – Maschinenbau –
der Universität Gesamthochschule Kassel
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS
genehmigte Dissertation

Kassel 1999
D34

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Manfred Schömann

Thermische Agglomerationskinetik organisch-viskoser Partikeln am Beispiel erweichender Steinkohle

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsschutzgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

ISBN 3- 933146-20-8

© Kassel University Press GmbH, 1999

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Klose
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gampert

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1999

Die Idee zu dieser Arbeit und ein Teil derselben entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Energietechnik, Fachgebiet Thermodynamik, der Universität GH Kassel. Die weiteren Teile der Arbeit konnten während meiner anschließenden Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hochschulrechenzentrum und der Bibliothek der Universität GH Kassel vollendet werden.

Den Kolleginnen und Kollegen, die mich während meiner Arbeit unterstützt haben, möchte ich herzlich danken. Insbesondere gilt mein Dank Frau Freya Ritter und Herrn Dipl.-Ing. Reiner Mohr für moralische, technische und \TeX nische Unterstützung.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gampert danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie seine konstruktiven und kritischen Anmerkungen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Klose, der durch seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie mit entscheidenden Hinweisen die Arbeit begleitete und wesentlich zu ihrem Gelingen beitrug.

Kurzfassung

Schömann, Manfred:

Thermische Agglomerationskinetik organisch-viskoser Partikeln am Beispiel erweichender Steinkohle

Es wird die thermische Agglomerationskinetik einzelner organischer Partikeln am Beispiel zweier in Kontakt tretender Koks-kohlepartikeln untersucht. Als Kriterium zur Bewertung der Kinetik wird das Bindehalswachstum herangezogen.

Zunächst wird der elementare Fall rein viskoser Partikeln für ebene und räumliche Problemstellung betrachtet. Nach kritischem Vergleich bekannter integraler und auch differentieller Ansätze wird ein Modell entwickelt, welches für das ebene und räumliche Problem eine integrale Analyse der Problematik erlaubt.

Aufbauend auf dem Metaplastmodell des Verkokungsprozesses werden thermische und reaktionstechnische Effekte in die Modellbildung mit einbezogen. Den rheologischen Besonderheiten erweichender und sich verfestigender Kohle wird durch Betrachtung eines Suspensionsmodells in Verbindung mit einem BINGHAM-Fluid Rechnung getragen. Durch die Unterteilung in isotherme und nichtisotherme Prozeßführung sowie ideale und reale bzw. fehlerbehaftete Prozesse wird eine Systematik definiert. Die einzelnen Fälle dieser Systematik werden zunächst theoretisch untersucht und diskutiert. Es wird gezeigt, daß speziellen rheologischen und experimentellen Aspekten der Problematik durch Einführung einer Fehleranalyse Rechnung getragen werden kann.

Das Modell eines nichtisothermen und fehlerbehafteten Prozesses wird schließlich zum Vergleich mit experimentellen Meßwerten herangezogen. Das Modell erlaubt eine gute Wiedergabe experimenteller Befunde. Die ermittelten Werte für die Viskosität erweichender Kohle sind in guter Übereinstimmung mit Werten aus rheometrischen Experimenten. Zugleich kann für das Metaplast erstmals ein numerischer Wert der Grenzflächenspannung angegeben werden.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
Verzeichnis verwendeter Größen und Symbole	xi
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Einführung in die Problematik	2
2.1 Physikalische Grundlagen der viskosen Agglomeration	2
2.2 Stand der Forschung	7
3 Entwicklung eines integralen Modells	15
3.1 Ebenes Problem	15
3.1.1 Analytische Lösung	15
3.1.2 Viskoses Sintern nach Kuczynski	18
3.1.3 Erweiterung des Modells von Frenkel	21
3.1.4 Energetische Betrachtungen	28
3.1.5 Schlußfolgerungen	30
3.2 Räumliches Problem	30
3.2.1 Analyse bekannter Arbeiten	30
3.2.2 Erweiterung des Modells von Frenkel	35
3.2.3 Energetische Betrachtungen	39
3.2.4 Schlußfolgerungen	41
3.3 Exkurs Haufwerke	42
4 Thermische und chemische Effekte	45
4.1 Eingrenzung der Problematik	45
4.1.1 Reaktionsmechanismus	46
4.1.2 Entgasung	46
4.1.3 Betriebscharakteristik	47
4.1.4 Thermische Energiebilanz	47
4.2 Stoffliche Eigenschaften	48
4.2.1 Reaktionskinetik	48
4.2.2 Rheologischer Ansatz	52
4.2.3 Grenzflächeneneffekte	55
4.3 Charakterisierung und Einteilung der Prozesse	57

4.4	Isothermie	58
4.4.1	Idealer Prozeß	58
4.4.2	Reale und fehlerbehaftete Prozesse	64
4.5	Nichtisothermie	69
4.5.1	Idealer Prozeß	69
4.5.2	Reale und fehlerbehaftete Prozesse	73
5	Vergleich mit experimentellen Werten	78
5.1	Stoffdaten	78
5.2	Einfache Analyse	80
5.3	Regressionsanalyse	85
5.3.1	Vorbetrachtungen	85
5.3.2	Meßreihen mit vergleichbaren Betriebsbedingungen	87
5.3.3	Kombination verschiedener Meßreihen	89
5.3.4	Gesamtbetrachtung	95
5.4	Schlußfolgerung	95
6	Zusammenfassung	99
	Verzeichnis der verwendeten Meßdaten	103
	Literatur	104

Verzeichnis verwendeter Größen und Symbole

Symbol bzw. Größe	Definition	Bezeichnung	Einheit
a	L	Radius einer Partikel	m
A	L^2	Fläche	m ²
Ak	$\frac{k_2 a_0 \eta}{\sigma}$	Agglomerationskinetik-Kennzahl (isotherme Betrachtung)	1
Ak	$\frac{k_{0,2} a_0 \eta}{\sigma}$	Agglomerationskinetik-Kennzahl (nichtisotherme Betrachtung)	1
Ar	$\frac{E_A}{RT}$	ARRHENIUSzahl	1
b	L	Radius des Bindehalses	m
c	$\frac{dx}{dt}$	Geschwindigkeit	m/s
c_p	$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,m}$	Spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	J/(g K)
E		Energie, allgemein	J
$E_{A,j}$	Gl. (4.9)	Aktivierungsenergie der Reaktion j	J/mol
Eu	$\frac{p_c}{\rho c_c}$	EULERzahl	1
f		Kraftdichte	m/s ²
F		Freie Energie	J
F	$m \frac{dc}{dt}$	Kraft	N
Gk	$\frac{k_{0,2} T_{Ref}}{\kappa}$	Geschwindigkeitskonstante der Fluidisierungsreaktion	1
H	$U + pV$	Enthalpie	J
$\Delta_r h$	$\frac{\Delta_r H_m}{M}$	spezifische Reaktionsenthalpie	J/g
$\Delta_r H_m$	$\sum_j \nu_j H_{m,j}$	Molare Reaktionsenthalpie	J/mol
k	R/N_A	BOLTZMANNkonstante	J/(K Teilchen)
k		Krümmung	1
k_j		Reaktionsgeschwindigkeits- koeffizient der Reaktion j	1/s
$k_{0,j}$		Präexponentieller Faktor der Reaktion j	1/s
K	L	Krümmung	m
K	$\frac{k_1}{k_2}$	Verhältnis der Reaktions- geschwindigkeitskoeffizienten	1
K	$\frac{k_{01}}{k_{02}}$	Verhältnis der präexponentiellen Faktoren	1
K	Gl. (3.4)	elliptisches Integral	1
L	Basis-Größe	Länge	m
m	Basis-Größe	Masse	kg
M		Molmasse	g/mol
n	$\frac{1}{L^3}$	Anzahl Poren pro Volumeneinheit	Teilchen/m ³

N		Anzahl Teilchen	Teilchen
N_A	$6,02252 \cdot 10^{23}$	AVOGADRO-Konstante	Teilchen/mol
p	F/A	Druck	N/m^2
r		radiale Koordinate	1
r	b/a	Bindehalsradius	1
R	8,3145	Universelle Gaskonstante	J/(mol K)
Re	$\frac{\rho c c L}{\eta}$	REYNOLDSzahl	1
S	$k \ln W$	Entropie	J/K
t	Basis-Größe	Zeit	s
T	Basis-Größe	Temperatur	K
u	Gl. (3.35)	Wachstumsfunktion	1
U	$\sum_j \varepsilon_j$	Innere Energie	J
V	L^3	Volumen	m^3
w_j	$\frac{m_j}{m_{ges}}$	Massenanteil der Komponente j	1
W		Wahrscheinlichkeit	1
x		kartesische Koordinate	1
y		kartesische Koordinate	1
z		achsiale Koordinate	1
α	Abb. 1	Winkel	1
γ	Gl. (2.19)	Scherwinkel	1
δ	Gl. (3.27)	Dehnungsfunktion	1
Δ		Differenz	1
ε_j		Gesamtenergie des Teilchens j	J/Teilchen
ϵ	$\frac{\Delta L}{L}$	Dehnung	1
κ	$\frac{dT}{dt}$	Aufheizgeschwindigkeit	K/s
λ		Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ_1	Gl. (4.31), (4.32)	EINSTEINexponent	1
η		Dynamische Viskosität	$N/(m^2 s)$
μ	$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{i \neq j}}$	chemisches Potential	J/mol
ν	Gl. (3.3)	Parameter	1
ν_j		stöchiometrischer Koeffizient	1
ξ	L	Radius	m
ρ	m/V	Dichte	kg/m^3
ρ	Gl. (3.62)	relative Dichte	1
σ	$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,N_i}$	Grenzflächenspannung	N/m
σ		Spannung	N/m^2
τ		Schubspannung	N/m^2
τ	$\frac{\sigma t}{\eta a}$	dimensionslose Zeit	1
ϑ	Abb. 2	Winkel	rad
Θ	Gl. (4.25)	Temperaturfunktion	1
φ	Abb. 2	Winkel	rad

Φ_v	Gl. (2.6)	Dissipationsfunktion	1
χ	Gl. (3.30)	Wichtungsfaktor	1
ω		Krümmungsradius	1
Ω	L	Krümmungsradius	m

Indizes und sonstige Zeichen	
c	Kohle
c	charakteristisch
D	Dehnung
E	Ende, Endzustand
f	fluides Metaplast
ges	gesamt
i	Zähler für Meßwertereihe
j	Zähler für Stoffart
$korr$	korrigiert
kr	kritisch
m	molar
n	normale Richtung
r	Halbkoks
R	Rand, Berandung
Ref	Referenzzustand
rel	relativ
RK	Reaktionskinetik
s	fester Koks
s	Oberfläche
v	viskos
x	Feststoffanteil
$\dot{\zeta}$	erste Ableitung einer Größe ζ nach der Zeit
$\bar{\zeta}$	gemittelte Größe
$\underline{\zeta}$	vektorielle Größe, Tensor 1. Stufe
$\underline{\underline{\zeta}}$	Tensor 2. Stufe
$\underline{0}$	Anfangszustand
0	reiner Stoff
$+$	Endzustand für $t \rightarrow t_E$
∞	Endzustand für $t \rightarrow \infty$