

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  $\text{\TeX}$ 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

<b>Kurzfassung</b>	<b>vii</b>
<b>Verzeichnis verwendeter Größen und Symbole</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Einführung in die Problematik</b>	<b>2</b>
2.1 Physikalische Grundlagen der viskosen Agglomeration . . . . .	2
2.2 Stand der Forschung . . . . .	7
<b>3 Entwicklung eines integralen Modells</b>	<b>15</b>
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
<b>4 Thermische und chemische Effekte</b>	<b>45</b>
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
<b>5</b>	<b>Vergleich mit experimentellen Werten</b>	<b>78</b>
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
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
	<b>Verzeichnis der verwendeten Meßdaten</b>	<b>103</b>
	<b>Literatur</b>	<b>104</b>

## Verzeichnis verwendeter Größen und Symbole

Symbol bzw. Größe	Definition	Bezeichnung	Einheit
$a$	$L$	Radius einer Partikel	m
$A$	$L^2$	Fläche	m <sup>2</sup>
$Ak$	$\frac{k_2 a_0 \eta}{\sigma}$	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 <sup>2</sup>
$F$		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 <sup>3</sup>

$N$		Anzahl Teilchen	Teilchen
$N_A$	$6,02252 \cdot 10^{23}$	AVOGADRO-Konstante	Teilchen/mol
$p$	$F/A$	Druck	$\text{N/m}^2$
$r$		radiale Koordinate	1
$r$	$b/a$	Bindehalsradius	1
$R$	8,3145	Universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol K})$
$Re$	$\frac{\rho c c L}{\eta}$	REYNOLDSzahl	1
$S$	$k \ln W$	Entropie	$\text{J/K}$
$t$	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	$\text{m}^3$
$w_j$	$\frac{m_j}{m_{ges}}$	Massenanteil der Komponente $j$	1
$W$		Wahrscheinlichkeit	1
$x$		kartesische Koordinate	1
$y$		kartesische Koordinate	1
$z$		achsiale Koordinate	1
$\alpha$	Abb. 1	Winkel	1
$\gamma$	Gl. (2.19)	Scherwinkel	1
$\delta$	Gl. (3.27)	Dehnungsfunktion	1
$\Delta$		Differenz	1
$\varepsilon_j$		Gesamtenergie des Teilchens $j$	$\text{J}/\text{Teilchen}$
$\epsilon$	$\frac{\Delta L}{L}$	Dehnung	1
$\kappa$	$\frac{dT}{dt}$	Aufheizgeschwindigkeit	$\text{K/s}$
$\lambda$		Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}/(\text{m K})$
$\lambda_1$	Gl. (4.31), (4.32)	EINSTEINexponent	1
$\eta$		Dynamische Viskosität	$\text{N}/(\text{m}^2 \text{ s})$
$\mu$	$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{i \neq j}}$	chemisches Potential	$\text{J/mol}$
$\nu$	Gl. (3.3)	Parameter	1
$\nu_j$		stöchiometrischer Koeffizient	1
$\xi$	$L$	Radius	m
$\rho$	$m/V$	Dichte	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho$	Gl. (3.62)	relative Dichte	1
$\sigma$	$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,N_i}$	Grenzflächenspannung	$\text{N/m}$
$\sigma$		Spannung	$\text{N}/\text{m}^2$
$\tau$		Schubspannung	$\text{N}/\text{m}^2$
$\tau$	$\frac{\sigma t}{\eta a}$	dimensionslose Zeit	1
$\vartheta$	Abb. 2	Winkel	rad
$\Theta$	Gl. (4.25)	Temperaturfunktion	1
$\varphi$	Abb. 2	Winkel	rad

$\Phi_v$	Gl. (2.6)	Dissipationsfunktion	1
$\chi$	Gl. (3.30)	Wichtungsfaktor	1
$\omega$		Krümmungsradius	1
$\Omega$	$L$	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 $\zeta$ nach der Zeit
$\bar{\zeta}$	gemittelte Größe
$\underline{\zeta}$	vektorielle Größe, Tensor 1. Stufe
$\underline{\underline{\zeta}}$	Tensor 2. Stufe
$\underline{\underline{0}}$	Anfangszustand
$0$	reiner Stoff
$+$	Endzustand für $t \rightarrow t_E$
$\infty$	Endzustand für $t \rightarrow \infty$