

---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6084

**Experimente und Modellierung  
zur heterogenen und  
homogenen Verbrennung**

**Vorträge des gemeinsamen  
Workshops von Universität  
Karlsruhe (TH) und  
Forschungszentrum Karlsruhe**

**L. Krebs, B. Peters (Herausgeber)**

**Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

**Mai 1998**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6084

**Experimente und Modellierung zur heterogenen  
und homogenen Verbrennung**

Vorträge des gemeinsamen Workshops von  
Universität Karlsruhe (TH) und Forschungszentrum Karlsruhe

L. Krebs, B. Peters (Herausgeber)

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

## Zusammenfassung

In diesem Bericht sind die Beiträge eines gemeinsamen Workshops von Universität und Forschungszentrum Karlsruhe zum Thema Verbrennungsmodellierung niedergelegt. Der Workshop wurde am 13. Mai 1996 im Forschungszentrum Karlsruhe abgehalten und befaßte sich mit folgenden Themenbereichen:

1. Modellierung
  2. Pyrolyse
  3. Anlagen und Meßtechnik
- Die Beiträge zur Modellierung geben einen Einblick über neue Ansätze zur numerischen Simulation des Stabilitätsverhaltens von Flammen und deren Wechselwirkung zwischen chemischer Reaktion und Strömung. Außerdem wurde ein Modell zum Partikelabbrand in Festbetten vorgestellt.
  - Im Themenbereich Pyrolyse werden Laboranlagen vorgestellt, an denen Messungen zur Pyrolyse von Kunststoffen und heterogenen Festbrennstoffen durchgeführt werden bzw. geplant sind.
  - Der dritte Themenbereich gibt einen Überblick über die im Forschungszentrum vorhandenen (groß-) technischen Versuchseinrichtungen und der hieran durchgeführten Experimente. Zusätzlich wird über laseroptische Messungen in Flammen berichtet.

## Abstract

### **Experiments and Modelling for the Heterogeneous and Homogeneous Combustion**

This report contains the papers presented on a common workshop of the University Karlsruhe (TH) and the Forschungszentrum Karlsruhe. The workshop took place at the Forschungszentrum Karlsruhe on May 13, 1996. The main topics of the workshop were:

1. Modelling
  2. Pyrolysis
  3. Test facilities and measuring methods
- The papers, addressing gaseous combustion, present new approaches to simulate instabilities of flames and their interaction between the chemical reaction and the flow field. Furthermore, a model for the combustion of solid particles in a packed bed is included.
  - In the section "Pyrolysis" laboratory sized test facilities were presented, which are designed to carry out pyrolysis experiments mainly for plastics and solid particles composed of different materials.
  - Within the 3<sup>rd</sup> section: Test facilities and measuring methods the experimental program was introduced. Experiments at the Forschungszentrum Karlsruhe are performed on large scaled test facilities in order to avoid a down- or up-scaling between technical devices and experiments. Furthermore, laser-based measuring techniques for measurements inside the reaction zone of flames were addressed.

## Vorwort

Die Universität Karlsruhe (TH) und das Forschungszentrum Karlsruhe veranstalteten am 13. Mai 1996 einen gemeinsamen Workshop mit dem Thema "Experimente und Modellierung zur heterogenen und homogenen Verbrennung". An der Veranstaltung waren beteiligt: Das Institut für Chemische Technik (Direktor: Prof. Dr. H. Bockhorn) der Universität Karlsruhe, das Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren (Leiter: Dipl.-Phys. F. Arendt) des Forschungszentrum Karlsruhe sowie die in diesem Projekt organisierten Institute für Chemische Technik, Bereich Thermische Abfallbehandlung (damaliger kommissarischer Leiter: Dr. J. Vehlow, heute: Prof. Dr. H. Seifert) und für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik (Leiter: Prof. Dr.-Ing. U. Müller). Mitarbeiter dieser Institute berichteten in Kurzreferaten über die Modellierung, Pyrolyse sowie Anlagen und Meßtechnik.

Nahezu 80 Teilnehmer von 11 Universitäten bzw. Forschungseinrichtungen sowie von 4 Industrieunternehmen diskutierten intensiv über die vorgestellten Ergebnisse und der Bedeutung für die angestrebte Modellierung und numerische Simulation der Verbrennung von Feststoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung. Einig war man sich in der Zielsetzung, durch geeignete Modellierung Werkzeuge für die optimale Auslegung des Verbrennungsvorgangs und zur Steuerung des Verbrennungsvorgangs bereitzustellen. Die Teilnehmer bestärkten sich auch in der Absicht, die aus den Ergebnissen von Modellierung und Rechnung im Feuerraum abzuleitenden (Primär-) Maßnahmen dazu zu nutzen, den bisherigen apparativen Aufwand für die Rauchgasreinigung und Ascheaufbereitung (Sekundärmaßnahmen) beträchtlich zu verringern. Übereinstimmung bestand auch darin, daß Aufgabenstellung und Umfang der erforderlichen Arbeiten dazu geeignet sind, EU-Anträge zu stellen. Dies entsprach der Intention der Veranstalter, die den Workshop als einen ersten Schritt auf einem künftig gemeinsamen Weg in der Verbrennungsforschung ansehen. In diesem Sinne zeichnen sich erfreulicherweise bereits erste Kooperationen ab. Da die auf dem Workshop behandelten Themen nach wie vor aktuell sind, haben wir - dem immer wieder vorgetragenen Wunsch vieler Teilnehmer entsprechend - die schriftliche Ausarbeitung der Vorträge in dem vorliegenden Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe zusammengestellt.

Den Autoren gilt unser Dank für die Bereitstellung und Überarbeitung ihrer Beiträge. Den Veranstaltern wird die Zusage in Erinnerung gerufen, zu gegebener Zeit einen zweiten Workshop abzuhalten.

Forschungszentrum Karlsruhe  
im April 1998

L. Krebs  
B. Peters

## Inhaltsverzeichnis

<b>I. Themenbereich Modellierung</b>	<b>1</b>
<b>Direkte numerische Simulation reaktiver Strömungen</b> <u>K. Schneider, H. Bockhorn, J. Fröhlich</u>	3
<b>Zellulare Vormischflammen in Staupunktströmungen</b> <u>A. Class</u>	21
<b>Modellierung der Bildung und Oxidation von Ruß in Diffusionsflammen mit Flamelet Konzepten</b> <u>M. Balthasar, H. Bockhorn, A. Heyl, F. Mauß, F. Schmitt</u>	37
<b>Modellierung der Festbettverbrennung</b> <u>B. Peters</u>	55
<b>Computermodele zur Zurückhaltung von gas- und staubförmigen Schadstoffen in MVA's</b> <u>H. Mätzing</u>	71
<b>II. Themenbereich Pyrolyse</b>	<b>75</b>
<b>Isotherme und dynamische Messung zur Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen</b> <u>U. Hornung, H. Bockhorn, A. Hornung, S. Teepe, J. Weichmann</u>	77
<b>Gestufte Pyrolyse als Verfahrensprinzip zur Vergasung von Kunststoffen</b> <u>A. Hornung, H. Bockhorn, U. Hornung, M. Kraus, A. Schöneberger, J. Weichmann</u>	109
<b>Entwurf einer Anlage zur Pyrolyse eines Modellbrennstoffs</b> <u>E. Schröder</u>	127
<b>III. Themenbereich Anlagen und Meßtechnik</b>	<b>135</b>
<b>Anwendungsorientierte Forschung zur Abfallverbrennung</b> <u>J. Vehlow, A. Merz</u>	137
<b>Experimentieranlagen zur thermischen Abfallbehandlung</b> <u>A. Merz</u>	149
<b>Abbrandverhalten von Holz und Holzwerkstoffen in der Versuchsanlage KLEAA</b> <u>U. Richers, R. Walter, H. Meichelböck</u>	159
<b>Laserinduzierte Inkandeszenz zur Messung von Rußkonzentrationen in Flammen</b> <u>B. Jungfleisch, M. Marquardt, J. Appel, R. Suntz, H. Bockhorn</u>	167
<b>Multikomponenten-Raman-Streuung zur Messung turbulenter Schwankungsgrößen</b> <u>T. Klos, M. Koch, N. Ebersohl, M. Kraft, R. Suntz, H. Bockhorn</u>	179

# **I. Themenbereich Modellierung**



# Direkte numerische Simulation turbulenter reaktiver Strömungen

Henning Bockhorn <sup>1</sup>, Jochen Fröhlich <sup>2</sup>, Kai Schneider <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

<sup>2</sup>Inst. f. Hydromechanik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

**Übersicht:** Wir stellen einen adaptiven Wavelet-Algorithmus zur Lösung nichtlinearer partieller Differentialgleichungen vor. Die entwickelte Methode basiert auf dem Konzept der Multiresolutionsanalyse unter Verwendung operator-angepaßter biorthogonaler Vaguelettes in einer Petrov-Galerkin Approximation. Nach einer kurzen Beschreibung des neuen Verfahrens werden verschiedene Anwendungen auf Reaktions-Diffusions-gleichungen und die inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen präsentiert: Direkte numerische Simulation von Flammenkugeln, Interaktion dreier Wirbel und abklingende isotrope Turbulenz. Wir zeigen, daß durch Verwendung einer adaptiven Wavelet-Diskretisierung die Anzahl der Freiheitsgrade in der numerischen Simulation erheblich reduziert werden kann, ohne daß große Genauigkeitseinbußen in Kauf genommen werden müssen. Schließlich werden Modellergebnisse einer turbulenten reaktiven Strömung die die zukünftige Anwendung der vorgestellten Methode auf solche Probleme nahelegen.

## 1. Einleitung

Prozesse in der Technischen Chemie sind i.a. durch extreme Komplexität gekennzeichnet. Sie entsteht beispielsweise durch komplizierte Systeme von chemischen Reaktionen, Turbulenz der Strömung, Phasenübergänge etc., sowie deren Wechselwirkung miteinander. Zur Berechnung solcher Prozesse ist man daher auf vereinfachende mathematische Modelle für die betrachteten physikalischen und chemischen Vorgänge angewiesen. Je größer die Komplexität des Gesamtproblems, desto größer ist der Modellierungsbedarf, um die anschließende Rechnung mit derzeit verfügbaren Mitteln durchführen zu können. Neben physikalischer Intuition bietet die direkte numerische Simulation (DNS) die Möglichkeit, solche Modelle zu erstellen. Dazu werden unter "typischen" Bedingungen die vollständigen Transportgleichungen ohne

zusätzliche Modellannahmen, d.h. “direkt”, gelöst (siehe z.B. [10], [1]). Hierdurch erhält man ein Verständnis der grundlegenden Mechanismen und kann darauf aufbauend vereinfachende Modelle entwickeln und testen. Da der Aufwand für z.B. eine detaillierte Berechnung einer turbulenten Strömung extrem hoch ist, müssen hierfür leistungsfähige Computer eingesetzt und effiziente numerische Verfahren entwickelt werden. Zur Zeit ist mit der vorhandenen Technologie nur eine begrenzte räumliche Auflösung realisierbar, die den Bereich der berechenbaren Raum- und Zeit-Skalen bzw. die maximale Reynoldszahl limitiert.

Im Fall intermittenter Lösungsstrukturen kann - von mathematischer Seite her - die Zahl der benötigten Freiheitsgrade durch Verwendung einer adaptiven Diskretisierung reduziert werden. Hierbei stellen adaptive Waveletbasen eine Alternative zu klassischen Verfahren dar [4]. Solche Funktionen existieren mit beliebiger Regularität und damit Genauigkeit [13], [12]. Adaptivität läßt sich durch hierarchische Verfahren realisieren, die auf der simultanen Lokalisierung dieser Funktionen in Frequenz und Ort basieren. Die Analyse turbulenter Daten zeigt ferner, daß kohärente Strukturen eine wichtige Rolle in der Energetik vieler turbulenter Strömungen spielen [3]. Da diese kohärenten Strukturen eine effiziente Darstellung in einer Wavelet Basis besitzen, scheinen Wavelets auch vom physikalischen Gesichtspunkt ein geeignetes Werkzeug zum Verständnis, zur Modellierung und zur Berechnung solcher Strömungen darzustellen.

Wir stellen einen Algorithmus vor, der die Navier-Stokes Gleichungen direkt in einer Waveletbasis löst. Die Kompressionseigenschaft der Darstellung wird dabei deutlich. Die entwickelte Methode basiert auf der Konstruktion spezieller waveletartiger Funktionen, die in einem Petrov-Galerkinverfahren als Testfunktionen zum Einsatz kommen. Die Unbekannten werden dann mittels Quadratur auf lokalen, hierarchischen Gittern bestimmt [8].

In Abschnitt 2 werden die für die numerische Simulation verwendeten Gleichungen, das thermo-diffusive Modell und die zweidimensionalen Navier-Stokes Gleichungen, in Erinnerung gerufen. Abschnitt 3 gibt einen kurzen Überblick über den verwendeten adaptiven Wavelet-Algorithmus. Der vierte Abschnitt zeigt Ergebnisse des adaptiven Algorithmus für Flammenkugeln, die Interaktion dreier Wirbel, abklingende Turbulenz, sowie Modellergebnisse einer reaktiven Strömung (kalte Flamme mit abklingender Turbulenz).

## 2. Das mathematische Modell

Die im folgenden beschriebenen Gleichungen für Strömung und Verbrennung dienen zur Definition der Modellprobleme, auf die der adaptive Wavelet-Algorithmus angewandt wurde. Diese Gleichungen beinhalten Vereinfachungen in mehrfacher Hinsicht. Zum einen wurden ausschließlich zweidimensionale Formulierungen gewählt. Da zweidimensionale Turbulenz sich in wesentlichen Punkten (inverse Energiekaskade, keine Wirbelstreckung, etc.) von dreidimensionaler Turbulenz unterscheidet, ist die Interpretation der Ergebnisse nur eingeschränkt verallgemeinerbar (s. hierfür auch die Diskussion in [16]). Außerdem beschränken wir uns auf Strömungen mit konstanter Dichte, konstante thermodynamische Daten und Transportkoeffizienten. Im Falle der reaktiven Strömung wird dadurch nur der Einfluß der Strömung auf die Reaktion und nicht die Rückkopplung der chemischen Reaktion auf die Strömung erfaßt

### 2.1 Zweidimensionale Navier–Stokes Gleichungen

Wir betrachten die zweidimensionalen Navier–Stokes Gleichungen in Wirbelstärken–Geschwindigkeitsformulierung ohne Forcing

$$\begin{aligned}\partial_t \omega + \mathbf{v} \cdot \nabla \omega - \nu \nabla^2 \omega &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{v} &= \omega \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0\end{aligned}\tag{1}$$

Dabei ist  $\omega$  die Wirbelstärke,  $\nu$  die Viskosität und  $\mathbf{v} = (u, v)$  der Geschwindigkeitsvektor. Das Integrationsgebiet ist ein Rechteck,  $(x, y) \in [0, 2\pi] \times [0, 2\pi]$ , mit periodischen Randbedingungen in beiden Richtungen. Die Gleichung wurden nicht weiter modifiziert, z.B. durch Hinzufügen einer Hyperviskosität. Das Energiespektrum ist durch

$$E(k) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, |\mathbf{k}|=k} |\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{k})|^2\tag{2}$$

definiert. Das Enstrophiespektrum, definiert analog zum Energiespektrum, indem man  $\mathbf{v}$  durch  $\omega$  ersetzt, erhält man durch den Zusammenhang  $Z(k) = k^2 E(k)$ . Bei der Darstellung der numerischen Ergebnisse können wir uns somit auf das Energiespektrums beschränken.

## 2.2 Thermodiffusive Gleichungen

Die thermodiffusiven Gleichungen sind ein einfaches Modell zur Beschreibung von Verbrennungsvorgängen, da sie nur den diffusiven Transport von Wärme und Spezies sowie den Reaktionsterm berücksichtigen. Als Reaktion wurde eine einfache Reaktion erster Ordnung gewählt, d.h. das Edukt geht direkt in das Produkt über. Der Geschwindigkeitskoeffizient weist eine Arrheniusform der Temperaturabhängigkeit mit hoher Aktivierungsenergie auf:

$$\begin{aligned} \partial_t T - \nabla^2 T &= \Omega \\ \partial_t Y - \frac{1}{Le} \nabla^2 Y &= -\Omega \\ \Omega &= \frac{\beta^2}{2Le} Y \exp\left(\frac{\beta(T-1)}{1+\alpha(T-1)}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

hierbei bezeichnen  $T$  und  $Y$  die dimensionslose reduzierte Temperatur  $T = (\bar{T} - \bar{T}_u) / (\bar{T}_b - \bar{T}_u)$  und die Konzentration des Eduktes. Der Wertebereich beider Größen liegt zwischen null und eins.  $Le$  ist die Lewiszahl. Der Arrheniussterm für die Reaktionsrate  $\Omega$  beinhaltet die dimensionslose Aktivierungsenergie  $\beta$  (Zeldoviczahl), sowie das Temperaturverhältnis  $\alpha = (\bar{T}_b - \bar{T}_u) / \bar{T}_b$ . Der Querstrich bezeichnet dimensionsbehaftete Größen, die Indizes  $b$  und  $u$  verbrannte (burnt) und unverbrannte (unburnt) Zustände. Alle Simulationen wurden mit  $\beta = 10$  und  $\alpha = 0.8$  durchgeführt. Weitere Einzelheiten finden sich in [6].

## 3. Adaptiver Wavelet Algorithmus

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen des adaptiven Waveletalgorithmus für nichtlineare partielle Differentialgleichungen kurz dargestellt. Eine ausführliche Darstellung ist in [7] gegeben, eine Einführung in die Theorie der Wavelets beispielsweise in [13], [12].

### 3.1 Zeitdiskretisierung der Evolutionsgleichungen

Navier–Stokes Gleichungen (1) und thermodiffusive Gleichungen (3) lassen sich allgemein in Form einer nichtlinearen Evolutionsgleichung schreiben,

$$\partial_t U + K(U) - F(U) = 0 \quad (4)$$

wobei  $K$  ein linearer Differentialoperator im Ort und  $F$  eine nichtlineare Funktion des Vektors  $U$  der Unbekannten darstellt. Die Zeitdiskretisierung erfolgt mit einem semi-impliziten finiten Differenzen Schema zweiter Ordnung (EB2/AB2, s.[6]). Zur Vereinfachung der Darstellung verwenden wir hier das analoge Schema erster Ordnung

$$L U^{n+1} = f(U^n) \quad (5)$$

mit dem Zeitschritt  $\Delta t$ ,  $L = I + \Delta t K$ , wobei  $I$  den Identitätsoperator bezeichnet,  $f(U^n) = U^n + \Delta t F(U^n)$  und setzen voraus, daß  $U$  nur eine Komponente besitzt.

Zur räumlichen Diskretisierung verwenden wir ein Petrov–Galerkin Verfahren. Dazu wird die Lösung  $U$  (bzw. jede Komponente) in eine Reihe von Ansatzfunktionen entwickelt und gefordert, daß das Residuum, projiziert auf einen Raum von Testfunktionen, verschwindet. Im folgenden Abschnitt beschreiben wir die hierfür gewählten Ansatz- und Testfunktionen in Form von Wavelets und Vaguelettes.

### 3.2 Multiresolution

Eine Multiresolution (MRA) von  $L^2(\mathbb{R})$  ist eine Menge abgeschlossener Teilräume  $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$  mit  $V_j \subset V_{j+1}$ , die durch eine verfeinerbare Funktion  $b(x)$  mittels dyadischer Dilatation und Translation, d.h. durch die Funktionen

$$b_{j,k}(x) = 2^{j/2} b(2^j x - k) \quad (6)$$

erzeugt wird. Die orthogonale Skalierungsfunktion und das Wavelet der MRA werden mit  $\phi$  und  $\psi$  bezeichnet. Desweiteren nehmen wir an, daß die ersten  $M + 1$  Momente von  $\psi$  null sind. Bedingt durch die MRA–Struktur läßt sich jede Funktion  $f_J \in V_J$  in der Form

$$\begin{aligned} f_J(x) &= \sum_k c_{J,k} \phi_{J,k}(x) = \sum_k c_{0,k} \phi_{0,k}(x) \\ &\quad + \sum_{j=0}^{J-1} \sum_k d_{j,k} \psi_{j,k}(x) \end{aligned} \quad (7)$$

mit  $c_{J,k} = \langle f_J, \phi_{J,k} \rangle$  und  $d_{j,k} = \langle f_J, \psi_{j,k} \rangle$  schreiben. Hierbei bezeichnet  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  das Skalarprodukt in  $L^2(\mathbb{R})$ . In vielen Fällen existiert eine kardinale Lagrangefunktion  $S_J$ , definiert durch

$$S_J\left(\frac{i}{2^J}\right) = \delta_{i,0} \quad , \quad V_J = \overline{\text{span}}\{S_{J,k} = S_J(x - \frac{k}{2^J})\}_k \quad (8)$$

die eine einfache Verbindung zwischen diskreten Funktionswerten an Gitterpunkten und ihren Koeffizienten herstellt. Die klassische schnelle Wavelet Transformation ermöglicht einen effizienten Basiswechsel in (7) zwischen den Skalierungsfunktionen und den Wavelets. In [8] wurde eine schnelle Transformation zur Berechnung einer lakunären Waveletreihe entwickelt, die zusätzlich von der Kompressionseigenschaft der Waveletdarstellung gebrauch macht. Tensorprodukt MRAs [13] erlauben die Verallgemeinerung der eindimensionalen Konstruktion auf höhere Dimensionen. Hierbei wird beispielsweise eine zweidimensionale Funktion  $f_J$  dargestellt durch

$$f_J(x, y) = \sum_{i_x} \sum_{i_y} c_{0, i_x, i_y} \phi_{0, i_x, i_y}(x, y) + \sum_{j=0}^{J-1} \sum_{i_x} \sum_{i_y} \sum_{\varepsilon=1}^3 d_{j, i_x, i_y}^{\varepsilon} \psi_{j, i_x, i_y}^{\varepsilon}(x, y) \quad (9)$$

mit

$$\phi_{j, i_x, i_y}(x, y) = \phi_{j, i_x}(x) \phi_{j, i_y}(y) \quad (10)$$

und

$$\psi_{j, i_x, i_y}^{\varepsilon}(x, y) = \begin{cases} \psi_{j, i_x}(x) \phi_{j, i_y}(y) ; & \varepsilon = 1 \\ \phi_{j, i_x}(x) \psi_{j, i_y}(y) ; & \varepsilon = 2 \\ \psi_{j, i_x}(x) \psi_{j, i_y}(y) ; & \varepsilon = 3 \end{cases} \quad (11)$$

wobei  $\phi_{j, i}$  und  $\psi_{j, i}$  die eindimensionalen Skalierungsfunktionen und Wavelets sind. Die regulären bzw. adaptiven schnellen Transformationsalgorithmen lassen sich auf den mehrdimensionalen Fall übertragen. Ebenso ist der Übergang auf den periodischen Fall, für den der Algorithmus implementiert wurde, möglich und wird hier nicht weiter diskutiert. Zur Illustration der MRA betrachten wir ein einfaches Beispiel, die Shannon Wavelets [13] Als Raum  $V_0$  wählen wir einen abgeschlossenen Unterraum von  $L^2(\mathbb{R})$ , der sich aus Funktionen  $f$  zusammensetzt, deren Fouriertransformierte

$$\widehat{f}(\xi) = \int_{\mathbb{R}} f(x) e^{-i2\pi\xi x} dx \quad (12)$$

einen kompakten Träger, das Intervall  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ , hat. Für die Skalierungsfunktion, definiert durch ihre Fouriertransformierte,

$$\widehat{\phi}(\xi) = \chi_{[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]} \quad (13)$$

( $\chi$  bezeichnet die charakteristische Funktion) erhält man somit den Kardinal Sinus

$$\phi(x) = \int_{\mathbb{R}} \widehat{\phi}(\xi) e^{i2\pi\xi x} dx = \frac{\sin \pi x}{\pi x} \quad (14)$$

Die Funktionen  $\phi(x - k)$  bilden eine orthogonale Basis in  $V_0$  und erfüllen außerdem eine Interpolationseigenschaft  $\phi(k) = \delta_{k,0}$ , d.h. in diesem Beispiel fallen  $\phi$  und  $S$  zusammen. Die orthogonalen Wavelets sind im Fourierbereich definiert durch

$$\widehat{\psi}(\xi) = e^{-i\pi\xi} \left( \widehat{\phi}\left(\frac{\xi}{2}\right)^2 - \widehat{\phi}(\xi)^2 \right)^{1/2} \quad (15)$$

$$= e^{-i\pi\xi} \left( \chi_{[-1, -\frac{1}{2}]} + \chi_{[\frac{1}{2}, 1]} \right) \quad (16)$$

was zu folgendem Ausdruck im physikalischen Raum führt

$$\psi(x) = \int_{\mathbb{R}} \widehat{\psi}(\xi) e^{i2\pi\xi x} dx = \frac{2}{\pi} \frac{\cos \pi x - \sin 2\pi x}{2x - 1} \quad (17)$$

Diese MRA ist dadurch gekennzeichnet, daß explizite Ausdrücke der Basisfunktionen sowohl im Fourier- als auch im physikalischen Bereich verfügbar sind. In der Praxis werden diese Funktionen jedoch nur beschränkt eingesetzt, da das Abklingverhalten im Ort nur Proportional zu  $\frac{1}{x}$  ist. Für weitere Beispiele verweisen wir auf [13], [12].

### 3.3 Operatorangepaßte Basis

Bezeichnen wir mit  $\sigma(\xi) = \sum_{m=0}^s a_m (2\pi i \xi)^m$  das Symbol eines eindimensionalen linearen Operators  $L$  der Ordnung  $s$  gegeben durch  $Lu = \sum_{m=0}^s a_m (\partial_x)^m u(x)$ . Sei  $\sigma(\xi) > 0$ , so können die Inverse  $L^{-1}$  durch das Symbol  $1/\sigma(\xi)$  und die Adjungierte  $L^*$  durch das komplex konjugierte  $\overline{\sigma(\xi)}$  darstellen. Unter gewissen Voraussetzungen können wir damit die Funktionen

$$\theta_{j,i} = (L^*)^{-1} \psi_{j,i} \quad \mu_{j,i} = L \psi_{j,i} \quad (18)$$

$$\eta_{j,i} = (L^*)^{-1} \phi_{j,i} \quad \nu_{j,i} = L \phi_{j,i} \quad (19)$$

definieren. Konstruktionsbedingt erfüllen diese die Biorthogonalitätsbedingungen

$$\langle \theta_{j,i}, \mu_{k,m} \rangle = \delta_{jk} \delta_{im}, \quad \langle \eta_{j,i}, \nu_{j,k} \rangle = \delta_{ik} \quad (20)$$

Die Funktionen  $\theta_{j,i}, \mu_{j,i}$  heißen Vaguelettes [13] und haben ähnliche Eigenschaften wie Wavelets, abgesehen von der Dilatationsinvarianz. Insbesondere besitzen sie verschwindende Momente und ein schnelles Abklingverhalten [13], [7]. Definieren wir die Räume

$$V_{L;J} = \overline{\text{span}}\{L b_{J,i}\}_i = \overline{\text{span}}\{\nu_{J,i}\}_i \quad (21)$$

so können wir in vielen Fällen analog zur klassischen MRA eine interpolierende Kardinal-Funktion  $S_{L;J}$  in  $V_{L;J}$  konstruieren. Eine Funktion  $f$ , z.B. die rechte Seite aus (5), kann somit durch ein  $f_{L;J} \in V_{L;J}$  approximiert werden, und wir erhalten die äquivalenten Darstellungen

$$\begin{aligned} f_{L;J}(x) &= \sum_i \langle f, \eta_{J,i} \rangle \nu_{J,i}(x) \\ &= \sum_i \langle f, \eta_{0,i} \rangle \nu_{0,i}(x) + \sum_{j=0}^{J-1} \sum_i \langle f, \theta_{j,i} \rangle \mu_{j,i}(x) \end{aligned} \quad (22)$$

und

$$f_{L;J}(x) = \sum_i f\left(\frac{i}{2^J}\right) S_{L;J}\left(x - \frac{i}{2^J}\right) \quad (23)$$

Der adaptive Zerlegungsalgorithmus [FrSc95can] kann damit direkt auf den operatorangepaßten Fall übertragen werden. Die bivariate Konstruktion erhält man analog durch Verwendung einer Tensorprodukt-MRA. Damit

läßt sich diese Technik auf den Operator  $L$  ( $s = 2$ ) und die rechte Seite  $f$  in (5) anwenden. Da  $L$  nicht separabel ist, zerfallen die Funktionen  $S_{L;J}(x, y)$ ,  $\theta_{j,i}(x, y)$ , etc. jedoch nicht in Produkte eindimensionaler Funktionen. Als Beispiel betrachten wir im Eindimensionalen den in Abschnitt 2 definierten Operator  $L = I + \Delta t K$  mit  $K = -\partial_{xx}$ , einen Helmholtzoperator. Das dazugehörige Symbol  $\sigma(\xi) = 1 + \Delta t 4\pi^2 \xi^2$  ist positiv und reell (d.h.  $L$  ist selbstadjungiert) und somit können wir die Funktionen in Gleichung (18) und (19) explizit durch ihre Fouriertransformierte darstellen. Wir erhalten beispielsweise für die Vaguelettes

$$\hat{\theta}_{j,i}(\xi) = \frac{1}{\sigma(\xi)} \hat{\psi}_{j,i}(\xi) \quad , \quad \hat{\mu}_{j,i}(\xi) = \sigma(\xi) \hat{\psi}_{j,i}(\xi) \quad (24)$$

Setzen wir für  $\hat{\psi}$  ein spezielles Wavelet ein, z.B. das Shannon Wavelet aus Abschnitt 3.2, so erhalten wir einen konkreten Ausdruck für die Fouriertransformierten der operatorangepaßten Basis. Eine Fourierreücktransformation führt dann zur Ortsraumdarstellung der Basisfunktionen.

### 3.4 Adaptive Diskretisierung

Betrachten wir nun die adaptive Diskretisierung von (5). Hierzu entwickeln wir die Lösung der Differentialgleichung in eine orthogonale Wavelet-Reihe (9) und verwenden als Testfunktionen die Vaguelettes (18). Wir erhalten

$$d_{j,i_x,i_y}^\varepsilon = \langle LU_J, \theta_{j,i_x,i_y} \rangle = \langle f_{L;J}, \theta_{j,i_x,i_y} \rangle \quad (25)$$

Die Lösung von (5) reduziert sich somit auf einem einfachen Basiswechsel, ohne daß ein lineares Gleichungssystem gelöst werden muß. Typischerweise ist die Waveletreihe (9) von  $U$  dünn besetzt, so daß nur wenige signifikante Koeffizienten  $d_{j,i_x,i_y}^\varepsilon$  mittels einer adaptiven Vaguelettezerlegung von  $f$  berechnet werden müssen [7]. Die Rekonstruktion der Lösung  $U$  in der Waveletbasis erfolgt dann ebenfalls adaptiv, d.h. mit wenigen Koeffizienten und auf einem irregulären Gitter, mittels adaptiver Waveletrekonstruktion [7]. Die Definition der aktiven Basisfunktionen (Freiheitsgrade) im nächsten Zeitschritt geschieht ausgehend von den aktiven Koeffizienten im momentanen Zeitschritt durch Hinzufügen von Nachbarn im Skalen- und Ortsraum (s. Abb.1). In jedem Zeitschritt werden also nur diejenigen Koeffizienten berechnet, die wesentlich zur Lösung beitragen.

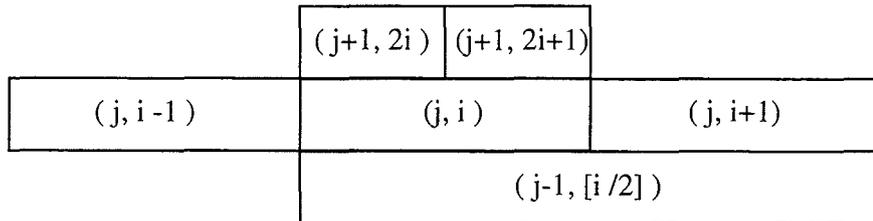


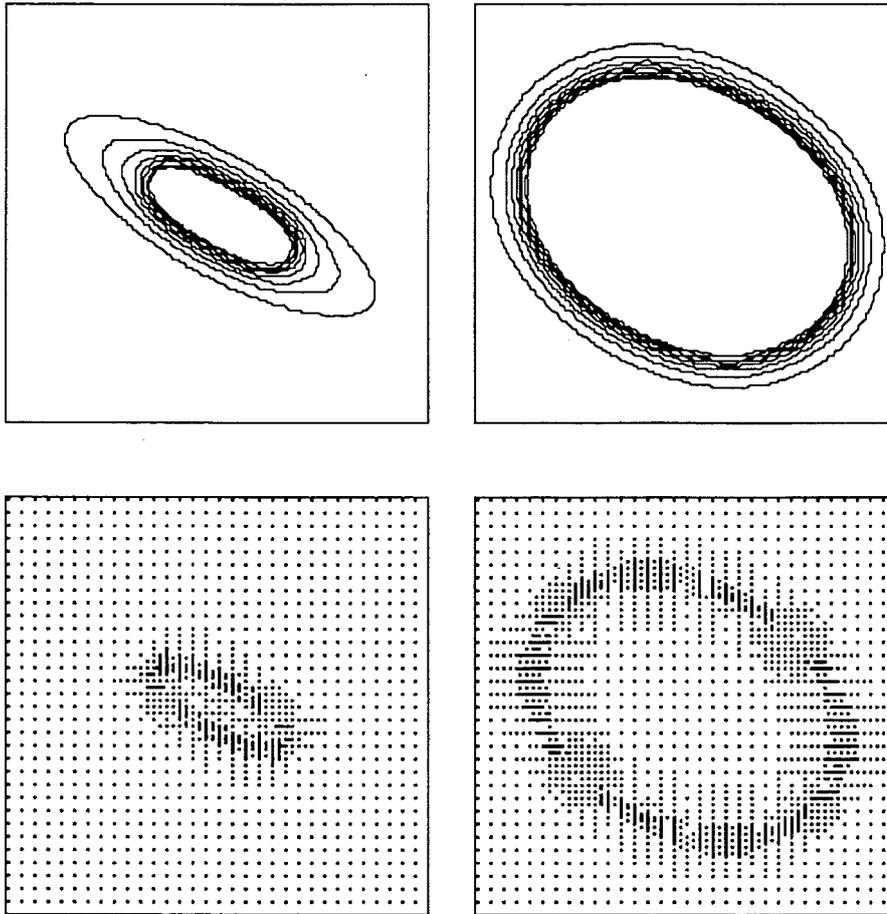
Abb. 1: Nachbarschaft eines Waveletkoeffizienten  $d_{ji}$  im Skalen/Ortsraum

## 4. Numerische Beispiele

In allen folgenden Rechnungen wurden kubische Spline-Wavelets [13] verwendet. Zur Verifikation des adaptiven Waveletalgorithmus wurde jeweils eine Referenzlösung mit einem klassischen Pseudospektralalgorithmus berechnet.

### 4.1 Ellipsoide Flammenfronten

Als Anfangsbedingung für die thermodynamischen Gleichungen wählen wir eine elliptische Flammenfront, die sich nach außen ausbreitet. Aufgrund der physikalischen Stabilität thermodynamischer Flammen bei Lewiszahlen gleich eins relaxiert die Front gegen einen Kreis (s. Abb.2). Für thermodynamische Instabilitäten, die sich bei Lewiszahlen kleiner als eins ausbilden, verweisen wir aus Platzgründen auf [2]. Der linke Teil von Abb.2 zeigt die Höhenlinien der Temperatur bei  $t = 1$  und  $t = 9$ . Der rechte Teil zeigt die Zentren der momentan aktiven Waveletkoeffizienten. Nur diese Koeffizienten werden berechnet, während die anderen auf null gesetzt werden. Der Algorithmus zur Bestimmung der relevanten Amplituden im aktuellen Zeitschritt basiert auf Nachbarschaftsbeziehungen in Skala und Ort. Abb.2 zeigt deutlich die dynamische Adaption der Basisfunktionen an die momentane Struktur der Lösung. Die feinste Skala in dieser Simulation wurde als  $J = 7$  gewählt, was  $128 \times 128$  möglichen Freiheitsgraden entspricht,  $\Delta t = 10^{-2}$ . Bei  $t = 1$  werden z.B. von diesen nur 1510, d.h. 10%, benötigt, um die Lösung mit einer gewünschten Genauigkeit ( $\epsilon = 10^{-5}$ ) darzustellen.



**Abb. 2:** Elliptische zweidimensionale Flammenfront. *OBEN:* Höhenlinien der Temperatur zum Zeitpunkt  $t = 1$  und  $t = 9$  *UNTEN:* Zentren der zugehörigen Waveletkoeffizienten

## 4.2 Interaktion dreier Wirbel

Als Prototyp für kohärente Strukturen betrachten wir die nichtlineare Interaktion dreier Wirbel. Die Anfangsbedingung lautet

$$\omega(x, y) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-((x - x_i)^2 + (y - y_i)^2)/S_i^2) \quad (26)$$

mit Varianz  $S_i = 1/\pi$  und Amplituden  $A_1 = A_2 = -2A_3 = \pi$ . Die maximale Auflösung sind  $256 \times 256$  Freiheitsgrade,  $\Delta t = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\nu = 5 \cdot 10^{-5}$  und  $\epsilon = 10^{-6}$ .

Abb.3 zeigt die mit dem Wavelet-Algorithmus berechnete Evolution der Strömung. Relativ bald bilden sich hohe Frequenzen, d.h. feine Skalen, durch

das Entstehen von Wirbelfilamenten, was sich in den aktiven Waveletkoeffizienten widerspiegelt (s. Abb.3). Vergleicht man die Energiespektren der Lösung mit denen aus einem klassischen Pseudospektralalgorithmus, so stellt man kaum Unterschiede fest. Die reduzierte Anzahl von Freiheitsgraden ist somit hinreichend groß, um äquivalente Ergebnisse zum Fourieralgorithmus zu erzielen.

### 4.3 Abklingende Turbulenz

Zur Simulation abklingender Turbulenz wird eine geeignete Anfangsbedingung im Fourierbereich generiert [14]. Dazu werden die Fourierkoeffizienten von  $\mathbf{v}$  so gewählt, daß das Energiespektrum folgende Form besitzt

$$E(k) = \frac{k^2}{k_0^6 + k^6} \exp(-k^2/k_\nu^2) \quad (27)$$

wobei die Phasen der Koeffizienten mit einem Zufallszahlengenerator erzeugt werden. Im stationären Fall entspricht  $k_0$  der Wellenzahl, bei der Energie injiziert wird, und  $k_\nu$  der Wellenzahl, bei der Energie dissipiert wird. In den vorliegenden Rechnungen wurde  $k_0 = 10$ ,  $k_\nu = 60$  gesetzt. Wir verwenden sphärisches Abschneiden im Fourierbereich und berechnen die Evolution dieses Zustandes mit einem Fourieralgorithmus während 2s, was 8 anfänglichen Wirbelumdrehungszeiten entspricht. Das daraus resultierende Wirbelstärkenfeld ist hinreichend gut aufgelöst und zeigt ein glattes Spektrum mit dem gewünschten Abklingverhalten. Dieses Feld bildet die Anfangsbedingung für die folgenden Rechnungen, so daß wir ihm die Zeit  $t = 0$  zuweisen. Die kinematische Viskosität beträgt in allen Rechnungen  $\nu = 2 \cdot 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ , der Zeitschritt  $\Delta t = 10^{-3} \text{s}$  und die maximale Auflösung  $128 \times 128$  Freiheitsgrade.

Der physikalische Prozeß zweidimensionaler abklingender Turbulenz ist durch Enstrophiedissipation in kleinen Skalen und durch Bildung kohärenter Strukturen gekennzeichnet. Das heißt, daß einerseits zwar die gesamte Glattheit der Lösung zunimmt, andererseits aber lokale Gebiete großer Gradienten entstehen, in denen starke Wirbel interagieren. Dies wird in Abb.4 und Abb.5 durch das Wirbelstärkenfeld und das Energiespektrum deutlich. Bei  $t = 0 \text{s}$  wird das Anfangswirbelstärkenfeld von Abb.4 auf eine Waveletbasis projiziert und mit einer Toleranz von  $\epsilon = 10^{-4}/\text{s}$  komprimiert. Die folgende Evolution des Strömungsfeldes wird dann in einer Waveletbasis berechnet, die in jedem Zeitschritt unter Benutzung derselben Toleranz adaptiert wird. Da der Adpationsprozeß als Waveletanalyse und -kompression in jedem Zeitschritt interpretiert werden kann, stellt diese Vorgehensweise einen weiteren Fortschritt gegenüber [4] dar. Dort wurde eine Kompression (mit "Wavelet Packets") nur für die Anfangsbedingung durchgeführt, während die anschließende Berechnung der Evolution mit einer klassischen Fouriermethode erfolgte.

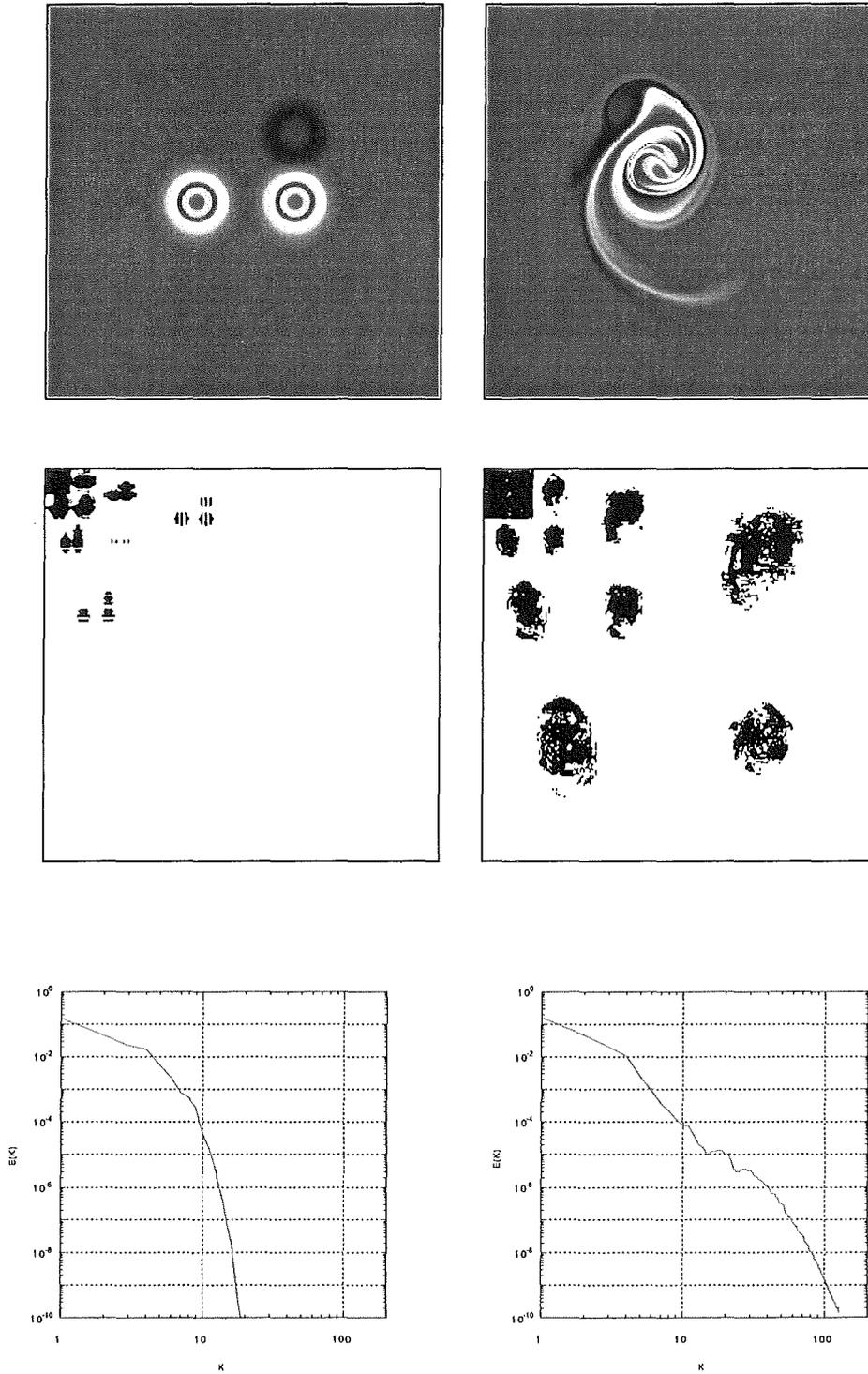


Abb. 3: Interaktion dreier Wirbel, *OBEN*: Wirbelstärkenfeld zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $t = 20$ , *MITTE*: Aktive Waveletkoeffizienten dieser Lösungen, *UNTEN*: zugehörige Energiespektren

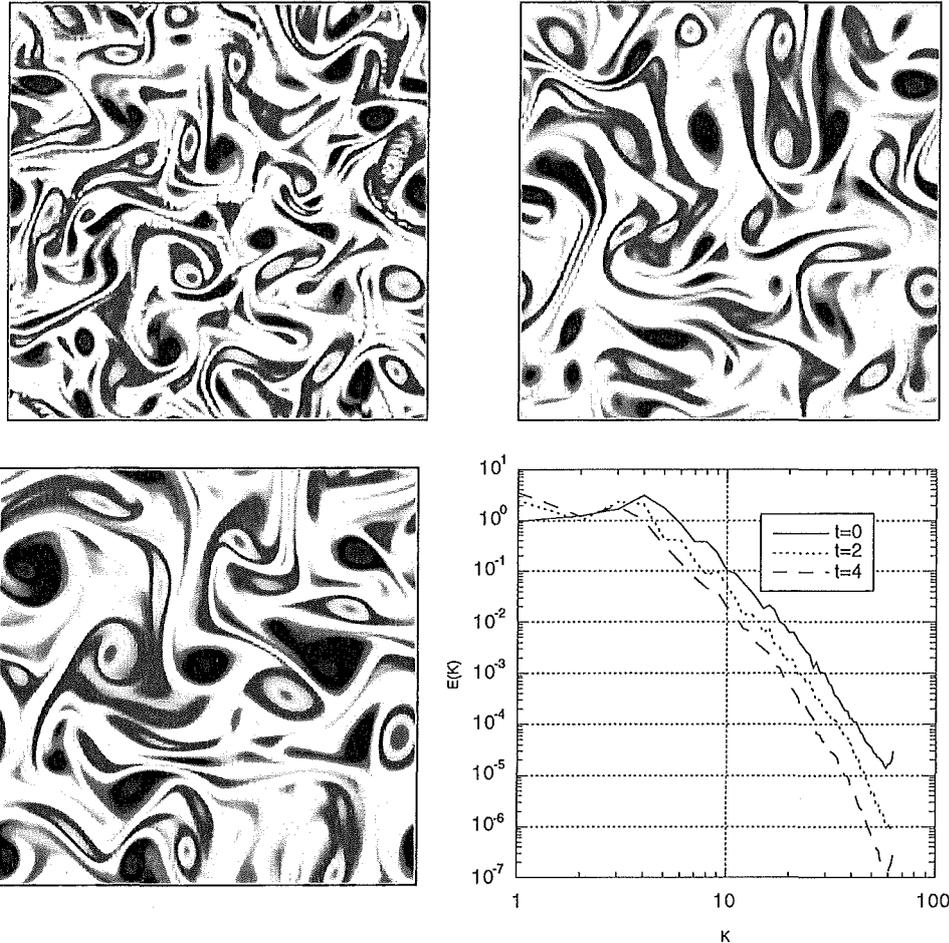


Abb. 4: Abklingende homogene Turbulenz berechnet mit der pseudospektralen Referenzmethode (Fourier). *OBEN*: Wirbelstärke bei  $t = 0s$ ,  $t = 2s$ , *UNTEN*: Wirbelstärke bei  $t = 4s$ , Energiespektrum bei  $t = 0, 2, 4s$

Unsere Resultate zeigen substantielle Einsparungen an Freiheitsgraden, wenn die kohärenten Strukturen sich vereinigen. Bei  $t = 0s$  ist die Anzahl der kohärenten Strukturen groß. Es findet eine ausgeprägte Interaktion statt, die sich in schwacher Intermittenz widerspiegelt. Folglich werden fast alle Waveletkoeffizienten benötigt, d.h. 15806 von 16384 maximal möglichen. Relativ bald jedoch bilden sich isolierte Wirbel oder Wirbelpaare, in denen die meiste Enstrophie konzentriert ist. Die Lokalisierung spiegelt sich in den Waveletkoeffizienten wieder, d.h. man benötigt nur lokal eine feine Auflösung und somit auch nur lokal Basisfunktionen feiner Skalen. Dies resultiert in einer abnehmenden Zahl aktiver Waveletkoeffizienten. Bei  $t = 2s$  sind 4042 von ihnen größer als die gewählte Toleranz, bei  $t = 4s$  nur noch 2277. Es soll hier betont werden, daß die gegenwärtige Auflösung relativ gering ist, und daß die beobachtete Tendenz bei feineren Auflösungen mit größeren Reynoldszahlen stärker ausgeprägt sein wird.

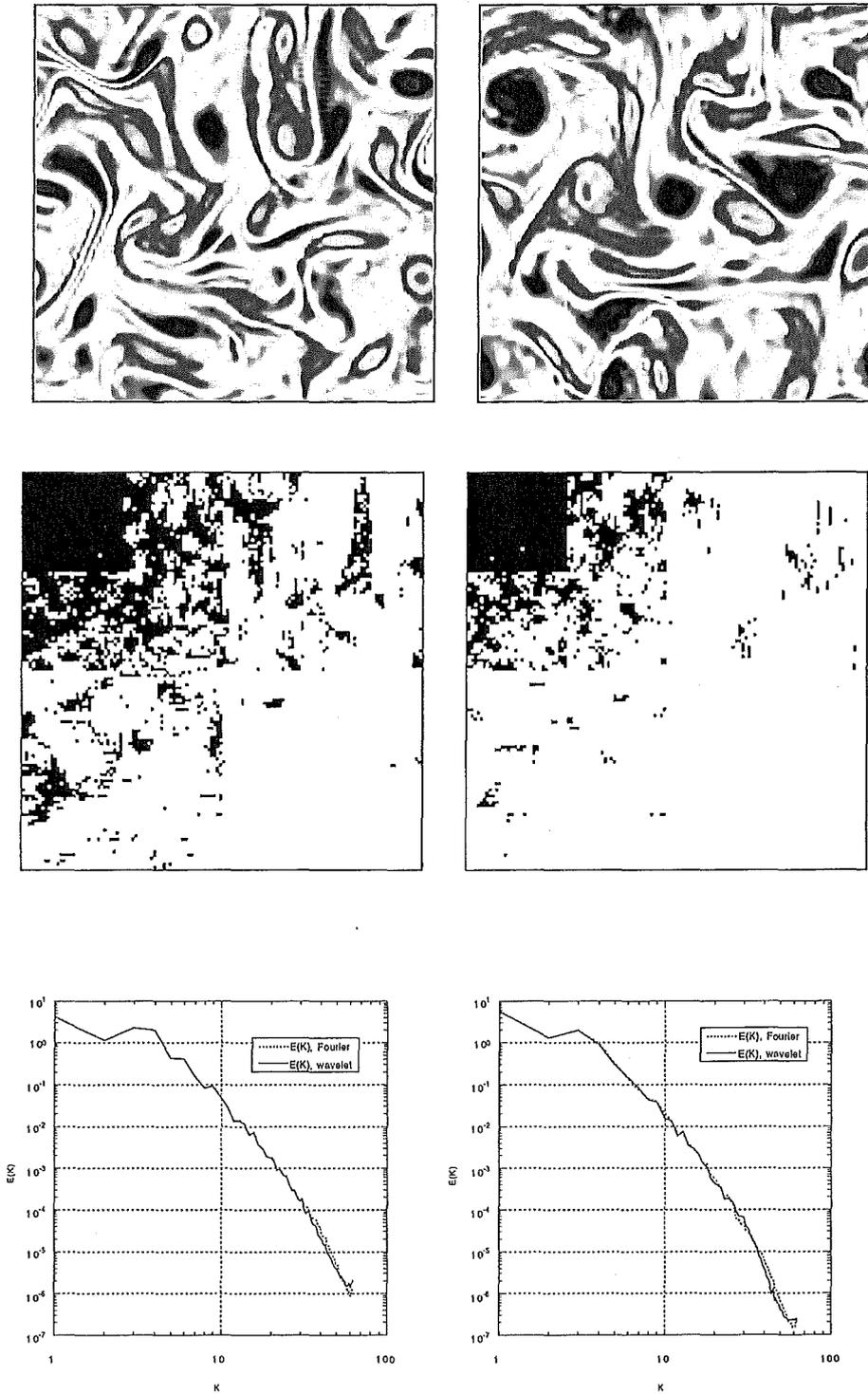


Abb. 5: Abklingende homogene Turbulenz berechnet mit dem Waveletalgorithmus und  $\epsilon = 10^{-4}/s$  *OBEN*: Wirbelstärke bei  $t = 2s$ ,  $t = 4s$ , *MITTE*: Aktive Waveletkoeffizienten dieser Lösungen, (die Amplitude von  $d_{j,i_x,i_y}^{\epsilon}$  ist im Punkt  $(x,y)$  mit  $x = 2^j(1 - \delta_{\epsilon,3}) + i_x$  und  $y = 2^j(1 - \delta_{\epsilon,1}) + i_y$  positioniert) *UNTEN*: Vergleich der Energiespektren zwischen Wavelet- und Fouriermethode

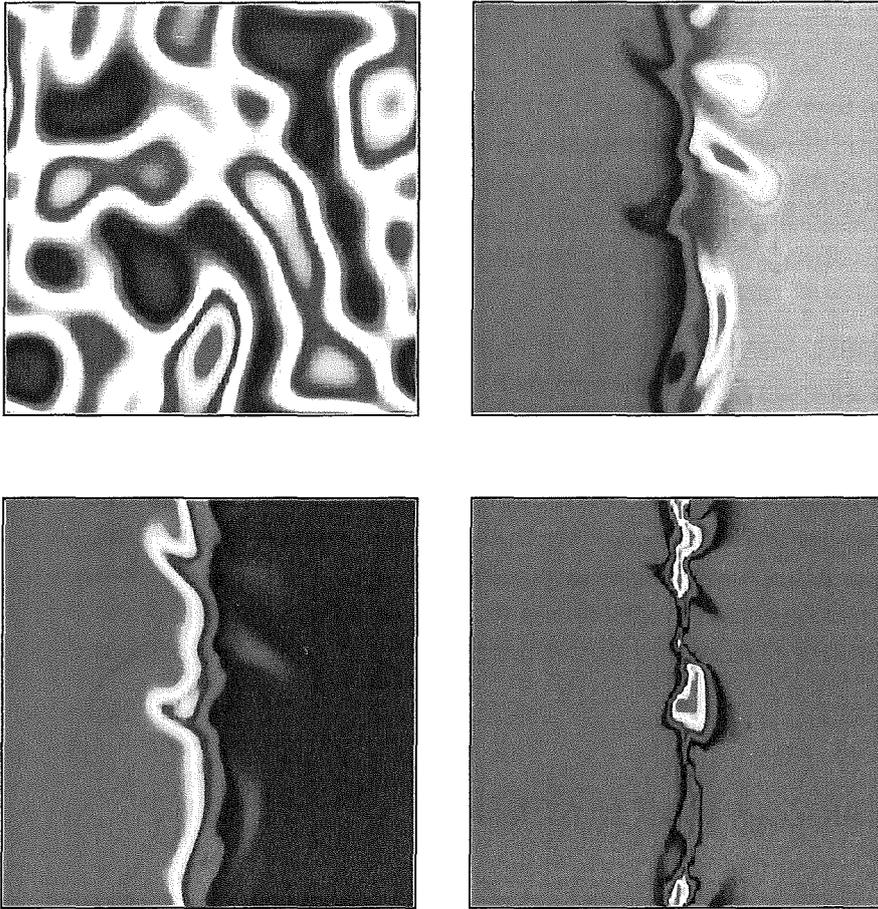
#### 4.4 Thermodiffusive Flamme in abklingender Turbulenz

Abschließend betrachten wir ein Modell für eine reaktive Strömung bestehend aus den thermodiffusiven Gleichungen, erweitert um konvektive Terme der Form  $\mathbf{v} \cdot \nabla T$ , und den Navier–Stokes Gleichungen, das durch Kombination der genannten Module berechnet werden kann. Z.Zt. liegen bereits erste Testrechnungen mit einem Fourieralgorithmus vor, die hier kurz angeführt werden sollen.

Als Anfangsbedingung verwenden wir eine laminare Flammenfront, zusammen mit einem zufälligen Geschwindigkeitsfeld von gegebener Energiedichte-Verteilung. Abb.6 zeigt die gekrümmte Flammenfront zum Zeitpunkt  $t = 4s$  mit den dazugehörigen Feldern der Konzentration, Temperatur, Reaktionsrate und Wirbelstärke. Wie man bereits den Ergebnissen für die Flammenkugeln und der abklingenden Turbulenz entnehmen kann, werden Waveletverfahren auch im reaktiven Fall ein Potential bieten, um die Zahl der benötigten Freiheitsgrade in einer DNS durch lokale Adaption von Basisfunktionen an kohärente Strukturen und dünne Reaktions-zonen zu senken.

### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt einen adaptiven Waveletalgorithmus für Reaktions–Diffusionsgleichungen und die Navier–Stokes Gleichungen. Bisher wurden Waveletalgorithmen, soweit in der Literatur bekannt, fast ausschließlich für akademische Testprobleme angewendet (Burgers-Gleichung). Die vorliegenden Ergebnisse beziehen sich auf komplexere, insbesondere zweidimensionale Beispiele und stellen einen wesentlichen Schritt in Richtung auf die Anwendung zur adaptiven DNS dar. Sie zeigen, daß man von der Kompressionseigenschaft der Waveletbasis profitieren kann, um die Zahl der Freiheitsgrade in numerischen Simulationen erheblich zu reduzieren, ohne wesentliche Genauigkeitseinbußen in Kauf nehmen zu müssen. Soweit es Rechenzeit und Speicherplatz erlauben, sollen in Zukunft komplexere chemische Reaktionsmechanismen in Angriff genommen werden, zumindest der Fall zweier Reaktionen mit verschiedenen Zeitskalen. Darüber hinaus werden momentan neue Forcingmechanismen im Waveletbereich untersucht, die – besser als bekannte Verfahren – das Studium nichtabklingender Turbulenz erlauben sollen.



**Abb. 6:** Kalte Flamme in abklingender homogener Turbulenz,  $t = 4$ . *OBEN:* Wirbelstärke (links) und Temperatur (rechts), *UNTEN:* Konzentration (links) und Reaktionsrate (rechts)

## 5. Literatur

- [1] T. Baritaud, T. Poinso, and M. Baum, Direct numerical simulation for turbulent reactive flows, Editions Technic, Paris, (1996)
- [2] H. Bockhorn, J. Fröhlich, K. Schneider, An adaptive bidimensional Wavelet-Vaguelette Algorithm for the Thermodiffusive Equations, SIAM Sixth International Conference on Numerical Combustion, New Orleans, 4.-6. März 1996, Preprint in Vorbereitung
- [3] M. Farge, Wavelet Transforms and their Applications to Turbulence, Ann. Rev. of Fluid Mech., **24**, 395–457, (1992)
- [4] M. Farge, E. Goirand, Y. Meyer, F. Pascal, M.V. Wickerhauser, Improved predictability of two-dimensional turbulent flows using wavelet packet compression, Fluid Dynamics Research, **10**, 229–250, (1992)

- [5] M. Farge, N. Kevlahan, V. Perrier, E. Goirand, Wavelets and Turbulence, Proceedings of IEEE, Special issue on Wavelets, **84**, (1996)
- [6] J. Fröhlich, K. Schneider, An adaptive wavelet Galerkin algorithm for one- and two-dimensional flame computations, Eur. J. Mech., B/Fluids **13**, 439-471 (1994).
- [7] J. Fröhlich, K. Schneider, An Adaptive Wavelet-Vaguelette Algorithm for the Solution of Nonlinear PDEs, Preprint SC 95-28 Konrad-Zuse-Zentrum Berlin, 1995, erscheint in J. Comput. Phys.
- [8] J. Fröhlich, K. Schneider, A Fast Algorithm for Lacunary Wavelet Bases related to the Solution of PDEs, C.R. Math. Rep. Acad. Sci. Canada, **6** 283-286, (1995)
- [9] J. Fröhlich, K. Schneider, Numerical Simulation of Decaying Turbulence in an Adaptive Wavelet Basis, Fachbereich Chemie Universität Kaiserslautern, Dezember 1995, erscheint in Appl. Comp. Harmonic Analysis
- [10] P. Givi, Model-free Simulations of Turbulent Reactive Flows, Prog. Energy Combust. Sci., **15**, 1-107, (1989)
- [11] J. Liandrat, Ph. Tchamitchian, Resolution of the 1D Regularized Burgers Equation Using a Spatial Wavelet Approximation Algorithm and Numerical Results ICASE, (1990)
- [12] A.K. Louis, P. Maass, A. Rieder, Wavelets: Theorie und Anwendungen, Teubner Verlag, Stuttgart, (1994)
- [13] Y. Meyer, Ondelettes et Opérateurs I/II, Hermann, Paris, (1990)
- [14] S.A. Orszag, Numerical Methods for the Simulation of Turbulence, Phys. Fluids Suppl.II, **12**, 250-257, (1969)
- [15] S.A. Orszag, Numerical simulation of incompressible flows within simple boundaries I. Galerkin (spectral) representations, Stud. Appl. Math., **50**, 293, 1971
- [16] T. Poinso, S. Candel, A Trouvé, Applications of direct numerical simulation to premixed turbulent combustion, Prog. Energy Combust. Sci., **21**, 531-576, (1996)



# Gekrümmte Zellularflammen

Andreas G. Class

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik  
Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe

## Zusammenfassung

Laminare Vormischflammen zeigen eine Zellularinstabilität für hinreichend kleine Lewis-Zahlen. In diesem Bericht wird eine modifizierte Kuramoto-Sivashinsky-Gleichung für gekrümmte Zellularflammen in unmittelbarer Nähe der Stabilitätsgrenze untersucht. Die Musterbildung wird vom Vorzeichen der Krümmung entscheidend geprägt. Für bezüglich der Rauchgase konvexe Flammen ergeben sich lokalisierte Muster. Konkave Flammen zeigen eine Musterklasse, die als die Zellteilungskaskade (ZTK) bezeichnet wird. ZTK-Muster auf großen Gebieten sind instabil gegen eine spontane symmetriebrechende Instabilität.

## 1 Einführung

Es ist seit langem bekannt, daß ebene oder schwach gekrümmte Vormischflammen Zellularinstabilitäten aufweisen können. Sivashinsky (1977) war der erste, der eine langwellige Theorie in der Nähe der Stabilitätsgrenze herleitete. Die schwach nichtlineare Entwicklung in der Umgebung einer eben brennenden Flamme wird durch eine Kuramoto-Sivashinsky Gleichung beschrieben. Später wurde die Theorie von verschiedenen Autoren verallgemeinert, wobei Sivashinsky, Law und Joulin (1982) die Staupunktströmung betrachteten, Margolis und Sivashinsky (1984) die Gravitationsbeschleunigung berücksichtigten, Matalon und Erneux (1984) die Wirkung allgemeiner Strömungsfelder modellierten und Buckmaster und Ludford (1982) Wärmeverluste beschrieben.

In der vorliegenden Untersuchung wird eine gekrümmte Flamme modelliert, die durch Wärmeverluste mittels eines Siebs stabilisiert wird. Die Krümmung der Flamme ist bedingt durch eine gekrümmte Form dieses Siebs. Wir untersuchen gekrümmte Flammen, da diese eine einfache Konfiguration darstellen, mit der die Wirkung von Flammenstreckung untersucht werden kann.

Bei den selbststabilisierten Flammen ist die Flammenstreckung positiv, sofern die Flamme konkav bezüglich der Rauchgase ist, während die Flamme gestaucht wird, wenn sie konvex ist. Im Gegensatz zur Theorie von Sivashinsky, Law und Joulin (1982) ist es bei gekrümmten Flammen möglich, die Stabilität der Flamme und die Flammenstreckung unabhängig zu steuern. Dies ermöglicht es gestauchte Flammen zu untersuchen. Bei den hier untersuchten Flammen mit einer parabolischen Form ist die Flammenstreckung eine Konstante. Die schwach nichtlineare Entwicklung der Flamme in der Nähe des gekrümmten Grundzustands wird durch eine modifizierte Kuramoto-Sivashinsky Gleichung (MKS) beschrieben. Diese entspricht im wesentlichen der von Sivashinsky et al. (1982) gefundenen. In ihr erscheinen zwei unabhängige Parameter, während bei Sivashinsky et al. (1982) diese Parameter stets identische Werte aufweisen.

Lösungen der MKS- Gleichung für parabolisch gekrümmte Flammen werden bezüglich ihrer Stabilität auf in Querrichtung unendlich ausgedehnten Gebieten untersucht. Es wird gezeigt, daß im Falle positiver Flammstreckung jede Lösung eine Driftinstabilität enthält, die im folgenden als exponentielle Driftinstabilität (EDI) bezeichnet wird. Diese Instabilität ist dafür verantwortlich, daß jegliches lokalisiertes Muster auf großen Gebieten instabil ist. Bei nicht lokalisierten Mustern ist die EDI unmittelbar mit dem Phänomen der Symmetriebrechung verknüpft.

Numerische Untersuchungen zeigen als typisches Verhalten gleichförmig gestreckter oder gestauchter Flammen Phänomene wie Lokalisierung, zeitliche Periodizität und Chaos.

## 2 Problembeschreibung und Grundgleichungen

Bevor die MKS-Gleichung, die die Dynamik zellulärer Flammen beschreibt, im Detail studiert werden soll, wird zunächst die betrachtete Geometrie und das zugrundeliegende Flammenmodell beschrieben, jedoch die lange Herleitung, die derjenigen aus Class (1995) in den Grundzügen entspricht, ausgelassen.

Die Brennergeometrie ist in Abb. 1 skizziert. Die Mischung aus Brennstoff und Verbrennungsluft strömt durch eine poröse Platte in die Brennkammer. Es sollen folgende Annahmen gelten: An der porösen Platte sei die Strömung rein axial gerichtet. Weiterhin seien die Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung sowie die Gemischzusammensetzung gleichförmig. Die Strömungsgeschwindigkeit sei geringer als die adiabate Brenngeschwindigkeit. Oberhalb

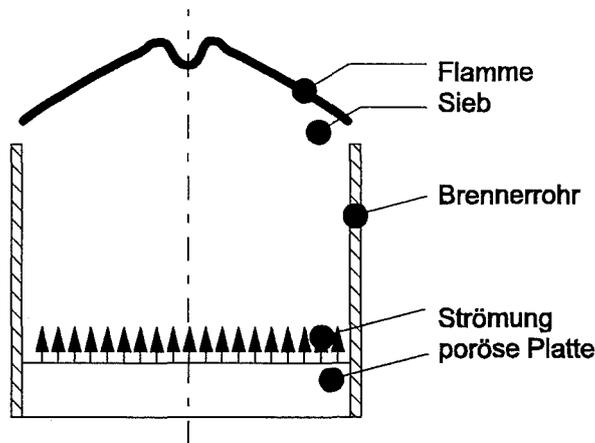


Abbildung 1: Brenner Geometrie

der porösen Platte ist ein Sieb installiert, dessen Einfluß auf die Strömung und Gemischzusammensetzung vernachlässigbar sei.

Unter den genannten Voraussetzungen findet die Verbrennungsreaktion oberhalb des Siebes statt. Die Wärme, die durch die chemische Reaktion freigesetzt wird, wird durch Wärmeleitung stromauf transportiert. Da sich das Sieb innerhalb der Vorheizzone befindet, nimmt dieses die Temperatur des Gemisches an, welches heißer als die Umgebung ist. Ein Teil der Verbrennungswärme wird vom Sieb durch Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben und steht nicht mehr zur Vorwärmung des Brenngasgemischs zur Verfügung. Dieser Mechanismus reduziert die Verbrennungstemperatur und erniedrigt somit die Flammengeschwindigkeit. Dadurch können stabile Verbrennungsbedingungen erzielt werden.

Unser Flammenmodell ist vergleichbar mit demjenigen von Sivashinsky (1977). Die Dichte des Gasgemischs werden ebenfalls konstant angesetzt, jedoch werden zusätzlich Wärmeverluste berücksichtigt. Für den asymptotischen Grenzfall dünner Flammen schrumpft die Reaktionszone auf eine Flammenfläche zusammen, die an der Position  $x = F(y, z, t)$  liegt. Die aus Energiegleichung und eine Massenerhaltungsgleichung für den Brennstoff bestehenden Grundgleichungen lauten dann in geeigneter dimensionsloser Schreibweise

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \nabla^2 T + \sigma Q - r, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{Le} \nabla^2 C - Q, \quad (2)$$

$$Q = \exp\left(\frac{1}{2}N(T-1)\right) \sqrt{1 + (\nabla_{\perp} F)^2} \delta(x - F) \quad , \quad (3)$$

$$r = q(T^4 - T_0^4) \delta(x - F_s) \quad . \quad (4)$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} T(x, y, z, t) &= T_0 \quad \text{für } x \rightarrow -\infty \quad , \\ C(x, y, z, t) &= 1 \quad \text{für } x \rightarrow -\infty \quad , \\ \frac{\partial}{\partial x} T = C &= 0 \quad \text{für } x \rightarrow +\infty \quad , \\ T, C \text{ endlich} & \quad \text{für } y, z \rightarrow \pm\infty \end{aligned} \quad (5)$$

und Anfangsbedingungen, die einen Zustand in der Umgebung einer eben brennenden Flamme darstellen.

Es ist  $T$  die skalierte absolute Temperatur,  $C$  die Konzentration und  $(x, y, z, t)$  sind die unabhängigen Orts- und Zeitkoordinaten. Die axiale Strömungsgeschwindigkeit  $u$  ist eine Konstante, die kleiner als die auf Eins normierte adiabate Flammgeschwindigkeit ist. Der Parameter  $\sigma$  ist die Wärmetönung der Verbrennungsreaktion und ist gegeben zu  $\sigma = (T_b - T_0)/T_b$ .  $T_b$  stellt die adiabate Verbrennungstemperatur dar und  $T_0$  ist die Temperatur, bei der das Gemisch der Brennkammer zugeführt wird. Die Lewis-Zahl  $Le$  in der Massenerhaltungsgleichung ist das Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit zur Massendiffusivität und nimmt für Gasgemische typisch Werte nahe Eins an. In unserem Modell wird die Verbrennungsreaktion durch den Wärmefreisetzungsterm  $\sigma Q$  und den Brennstoffverbrauchsterm  $-Q$  dargestellt. Die Dirac'sche Delta Funktion  $\delta(x - F(y, z, t))$  konzentriert den Reaktionsterm auf die Flammenfläche und der Wurzelausdruck berücksichtigt die geometrische Form der Flamme. Schließlich beschreibt die Exponentialfunktion die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Hierin ist  $N$  eine typisch große Aktivierungsenergie der Reaktion. Dies rechtfertigt die Annahme dünner Reaktionszonen. Der Senkenterm  $r$  in der Energiegleichung (1) stellt die Wärmestrahlung dar, welche nur am Sieb bei  $x = F_s(y, z)$  wirksam ist. Die Konstante  $q$  ist dabei ein dimensionsloser Wärmestrahlungskoeffizient.

Für freibrennende Flammen ( $u \rightarrow 1, r \rightarrow 0$ ) ist bekannt, daß sich zellulare Muster spontan entwickeln, sofern die reduzierte Lewis-Zahl, die als  $\lambda = (Le - 1)\sigma N$  definiert ist, geringer als der kritische Wert  $\lambda_c = -2$  ist. Im Falle schwach instabiler Verhältnisse mit  $\varepsilon = (\lambda - \lambda_c)/\lambda_c \ll 1$  entwickeln sich langwellige Muster mit einer kritischen Wellenlänge der Größenordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1/2})$ , die sich auf einer langsamen  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-2})$  Zeitskala entwickeln.

Für gleichförmige  $u = 1 + \varepsilon^2 u^{(2)}$ , d. h.. Ausströmungsgeschwindigkeiten nahe Eins und einen hinreichend kleinen Strahlungskoeffizienten  $q = \varepsilon^2 \beta$  wird die zeitlich und räumliche Entwicklung der Flammenposition  $F = \phi^{(0)} + \varepsilon \phi^{(1)}(\eta, \zeta, \tau) + \dots$  beschrieben durch eine schwach nichtlineare langwellige

Theorie in den skalierten Ortskoordinaten  $\eta = \sqrt{\varepsilon}y$ ,  $\zeta = \sqrt{\varepsilon}z$  und der skalierten Zeit  $\tau = \varepsilon^2 t$ . Der Abstand der Flamme vom Sieb ist in der führenden Ordnung konstant

$$\phi^{(0)} = -\log(-\Theta_0 + \sqrt[4]{\Theta_0^4 - \frac{2}{\beta}u^{(2)}}). \quad (6)$$

Hierin ist zu beachten, daß die Flamme mit dem Sieb nur für Ausströmgeschwindigkeiten unterhalb der adiabaten Flammengeschwindigkeit  $u^{(2)} < 0$  stabilisiert werden.

Schwach gekrümmte Siebe werden durch die Formfunktion  $F_s = \varepsilon\phi_s^{(1)}(\eta, \zeta) + \dots$  beschrieben.

Aus einer Herleitung die analog Class (1995) ist, folgt die Bewegungsgleichung der Flamme

$$\frac{\partial\phi^{(1)}}{\partial\tau} + 4\nabla_{\perp}^4\phi^{(1)} + \nabla_{\perp}^2\phi^{(1)} + \frac{1}{2}(\nabla_{\perp}\phi^{(1)})^2 - u^{(2)}\phi^{(1)} = \rho, \quad (7)$$

in Form einer modifizierten Kuramoto-Sivashinsky Gleichung. Im Vergleich zur Kuramoto-Sivashinsky Gleichung enthält die MKS-Gleichung einen nicht-differenzierten Term, der die Flamme stabilisiert sowie einen Anregungsterm, der ein gekrümmtes Sieb berücksichtigt

$$\rho = -u^{(2)}\phi_s^{(1)}. \quad (8)$$

Andere Effekte wie beispielsweise räumlich variable Strömung oder Enthalpie am Brennerausgang werden in Class (1995) modelliert und es wird gezeigt, daß diese durch das Hinzufügen weiterer Anregungsterme  $\rho$  berücksichtigt werden können.

Sivashinsky et. al. (1982) hat den Rechenweg für einen Staupunkt Brenner dargestellt. Bedingt durch das Staupunktströmungsfeld geht hier der nicht differenzierte Term  $-u^{(2)}\phi^{(1)}$  in  $(\nabla_{\perp}\mathbf{v})\phi^{(1)} = \alpha\phi^{(1)}$  über, wobei das Strömungsfeld  $\mathbf{v} = \frac{1}{2}\alpha \cdot (\eta, \zeta)$  ist. Zusätzlich erscheint ein konvektiver Term  $\mathbf{v} \cdot \nabla_{\perp}\phi^{(1)}$ . Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß ein entsprechender konvektiver Term für gekrümmte Flammen hergeleitet werden kann.

## 2.1 Parabolisch gekrümmte Flammen

Gekrümmte Flammen, die durch eine wärmestrahlenendes Sieb stabilisiert sind, stellen eine einfache Konfiguration dar, um gestreckte Flammen zu untersuchen. Die Flammenstreckung ist nach Williams (1975) als  $K = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt}$  definiert, wobei  $A$  ein Flächenelement der Flamme darstellt, welches sich mit der Flamme bewegt und durch die tangentielle Strömung entlang der Flamme

deformiert wird. Matalon (1983) gibt den allgemeinen Ausdruck für  $K$  als Funktion der Flammenform, des Flammfortschritts und der Strömung an. Für rein axiale Strömung und schwach gekrümmte Flammen vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$K \approx \nabla_{\perp}^2 \phi^{(1)} . \quad (9)$$

In diesem Abschnitt wird die Siebform  $\Phi_s^{(1)}$  bestimmt, die eine konstante Flammstreckung realisiert. Es soll darauf hingewiesen werden, daß es bei echten Brennern im allgemeinen nicht möglich ist ein perfekt gleichförmiges Geschwindigkeitsfeld am Brenneraustritt zu realisieren. Aufgrund der Reibung im Inneren des Brenners ergibt sich typisch ein Abfall des Geschwindigkeitsprofils in der Umgebung des Brennerands. Entsprechende Argumente gelten für die Temperatur- und Enthalpieverteilung am Brenneraustritt. Dies motiviert uns einfache Anregungsprofile  $\rho$  zu untersuchen, wobei das einfachste Profil die parabolische Form

$$\rho = a_0 + a_2(\eta^2 + \zeta^2) \quad (10)$$

aufweist. Es kann leicht überprüft werden, daß jetzt die parabolische Form

$$\phi^{(1)} = \phi_b^{(1)} = c_0 + c_2(\eta^2 + \zeta^2) \quad (11)$$

eine Grundlösung von (7) darstellt, so daß die Flammenstreckung durch

$$K = 4c_2 \quad (12)$$

gegeben ist und positive (negative)  $c_2$  für positive (negative) Flammenstreckung stehen. Die Koeffizienten  $c_0$  und  $c_2$  sind durch die Beziehungen

$$a_0 = 4c_2 - u^{(2)}c_0 , \quad (13)$$

$$a_2 = c_2(2c_2 - u^{(2)}) \quad (14)$$

oder

$$c_2 = \frac{1}{4} \left( u^{(2)} \pm \sqrt{((u^{(2)})^2 + 8a_2)} \right) \quad (15)$$

gegeben. Es ist zu beachten, daß die ebene Grundlösung für ein ebenes Sieb der Lösung mit dem Pluszeichen in (15) entspricht. Für diesen Fall ist für positive  $a_2$  auch  $c_2$  positiv und umgekehrt. Die Flamme ist somit in die selbe Richtung gekrümmt wie das Sieb.

Die MKS-Gleichung (7) wird in eine homogene Form überführt, indem die gekrümmte Grundlösung von  $\phi^{(1)}$  abgezogen wird. Die Abweichung der Flamme von der gekrümmten Grundlösung wird als

$$\psi \equiv \phi^{(1)} - \phi_b^{(1)} \quad (16)$$

bezeichnet, so daß die räumlich und zeitliche Entwicklung von  $\psi$  gegeben ist zu

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + 4\nabla_{\perp}^4 \psi + \nabla_{\perp}^2 \psi + \frac{1}{2} (\nabla_{\perp} \psi)^2 + \mathbf{v}_{\perp, \text{eff}} \cdot \nabla_{\perp} \psi - u^{(2)} \psi = 0 \quad (17)$$

wobei hierin das effektive Geschwindigkeitsfeld

$$\mathbf{v}_{\perp, \text{eff}} \equiv \nabla_{\perp} \phi_b^{(1)} \quad (18)$$

eingeführt wird. Da durch eine geeignete Wahl der Siebform und Randbedingungen nahezu beliebige  $\nabla_{\perp} \Phi_b^{(1)}$  realisiert werden können, sind auch beliebige  $\mathbf{v}_{\perp, \text{eff}}$  im allgemeinen physikalisch realisierbar.

Hier soll speziell das effektive Strömungsfeld

$$\mathbf{v}_{\perp, \text{eff}} = \frac{1}{2} \alpha \cdot (\eta, \zeta) \quad (19)$$

einer parabolisch gekrümmten Flamme betrachtet werden. Für diese ist die Konstante  $\alpha$  gegeben durch

$$\alpha = -2c_2. \quad (20)$$

Es ist bemerkenswert, daß sich im Falle einer ebenen Staupunktflamme (Class (1995)) das selbe Strömungsfeld entlang der Flamme ergibt. Deshalb wird der Begriff effektive Staupunktströmung für  $\alpha > 0$  und effektive inverse Staupunktströmung für  $\alpha < 0$  benutzt.

## 3 Musterbildung

### 3.1 Lineare Stabilität

Die lineare Stabilität parabolisch gekrümmter Flammen auf Gebieten mit unendlicher Querausdehnung wird mittels eines Ansatzes, der von Sivashinsky et. al. (1982) vorgeschlagen wurde, untersucht. Eine Transformation auf sich streckende oder komprimierende Koordinaten

$$\begin{aligned} \hat{\eta} &= \eta \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\tau\right), \\ \hat{\zeta} &= \zeta \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\tau\right), \\ \tau &\rightarrow \tau. \end{aligned} \quad (21)$$

eliminiert den konvektiven Term aus der linearisierten Gleichung (17). Im transformierten Koordinatensystem wird die Lösung als eine harmonische Funktion mit zeitabhängiger Amplitude dargestellt.

$$\Psi = A(\tau) \exp\left(ik\hat{\eta} + i\ell\hat{\zeta}\right). \quad (22)$$

wobei  $k$  und  $l$  die Wellenzahlen sind.

Eingesetzt in (17) ergibt sich eine gewöhnliche Differentialgleichung für die Amplitude  $A$

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{d\tau} = l^{*2} - 4l^{*4} + u^{(2)} \quad (23)$$

mit einer effektive Wellenzahl  $l^* = \sqrt{(k^2 + l^2) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\tau\right)}$ .

Für  $-u^{(2)} < \frac{1}{16}$  gibt es Moden die vorübergehend angefacht werden. Die Anfachungsbedingung ist

$$\frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1 + 16u^{(2)}}\right) < l^{*2} < \frac{1}{8} \left(1 + \sqrt{1 + 16u^{(2)}}\right) . \quad (24)$$

Da die effektive Wellenzahl zeitabhängig ist, wird die Wellenlänge eines Musters entsprechend der Fälle  $\alpha < 0$  und  $\alpha > 0$  entweder gestaucht oder gestreckt. Deshalb wird jegliche Störung nur während einer begrenzten Zeit angefacht, bis sie schließlich den Anfachungsbereich (24) verläßt. Nach einer langen Zeit klingt schließlich jede Störung auf Null ab. Dies heißt, daß die Grundlösung stabil gegen beliebige kleine Störungen ist. Es ist jedoch zu beachten, daß die Zeitdauer während der eine Störung angefacht wird, anwächst wenn  $|\alpha|$  abgesenkt wird. Dadurch können selbst anfänglich sehr kleine Störungen sehr groß werden, weshalb es unzulässig ist nichtlineare Effekte zu vernachlässigen. Folglich wird eine Musterbildung erwartet, sofern  $|\alpha|$  hinreichend klein ist und gleichzeitig  $-u^{(2)} \ll \frac{1}{16}$ . Unser Ergebnis ist eine Verallgemeinerung von Sivashinsky et. al. (1982), da sowohl Flammstreckung als auch Flammstauchung zugelassen wird, und da der Parameter  $u^{(2)}$ , der die Flammenstabilität bestimmt, unabhängig von dem die Flammstreckung steuernden Term  $\alpha$  ist.

### 3.2 Instabilität durch nichtlineare Wechselwirkung von Moden

In Sivashinsky et. al. (1982) wird dargelegt, daß die Instabilität gestreckter Flammen auf eine kontinuierliche Erzeugung kurzweiliger Moden zurückzuführen ist und durch nichtlineare Wechselwirkung der Moden untereinander bedingt ist. In diesem Abschnitt wird ein solcher Mechanismus für gestreckte Flammen mit  $\alpha > 0$  ausführlich erläutert und durch numerische Simulationen bestätigt.

Ausgangspunkt der Betrachtung sei eine Störung in Form eines reinen Kosinusmodes

$$\psi = A(\tau) \cos(k(\tau)\hat{\eta}) \quad (25)$$

wobei  $k(\tau) = k_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\tau\right)$  die streckende Wirkung des Strömungsfelds berücksichtigt. Hierin soll  $A(0)$  von der Größenordnung  $\mathcal{O}(1)$  sein, und  $k_0$  liege innerhalb des Anfachungsbereichs (24), so daß  $A(\tau)$  anfänglich anwächst aber schließlich wieder abnimmt, sobald  $k(\tau)$  diesen Bereich wieder verläßt. Wird (25) in den quadratischen Term aus (17) eingesetzt, folgt

$$(\nabla_{\perp}\psi)^2 = \frac{1}{2}A(\tau)^2k(\tau)^2(1 - \cos(2k(\tau)\hat{\eta})) , \quad (26)$$

so daß sich ein Mode der Wellenzahl  $2k$  und einer der Wellenzahl Null ergeben. Die Amplitude des angeregten  $2k$ -Modes wächst zusammen mit  $A(\tau)$ . Schließlich erreicht  $2k(\tau)$  den Anfachungsbereich (24), so daß dieser Mode auch ohne die Unterstützung der  $k$ -Mode über den nichtlinearen Term wachsen kann. Gleichzeitig klingt der anfängliche  $k$ -Mode ab und wird bald vernachlässigbar klein, so daß ein einziger relevanter Mode zurückbleibt und somit die räumliche Struktur wieder der anfänglichen Struktur entspricht. Dieser Vorgang kann sich zeitperiodisch wiederholen.

In Abb. 2a ist eine numerische Simulation dargestellt, in der dieses Szenario für die Parameter  $\alpha = u^{(2)} = .013$  beobachtet wird. In horizontaler Richtung ist in Abb. 2a die Ortskoordinate  $\eta$  und in vertikaler Richtung ist die Zeit  $\tau$  aufgetragen. Der Grauwert ist proportional zu  $\psi$  kodiert, wobei Schwarz für kleine  $\psi = -10$  und Weiß für  $\psi = 0$  steht. Aus den schwarzen Linien ist klar zu erkennen, daß die einzelnen Zellen durch die Strömung in laterale Richtung transportiert werden. Lediglich im Zentrum des Gebiets bei  $\eta = 0$  befindet sich ein ortsfester weißer Kamm, da hier auch die Strömung verschwindet. Während die schwarzen Zellen durch die Strömung vom Zentrum wegtransportiert werden, weiten sie sich auf. Die weißen Kämmen besitzen dagegen eine nahezu konstante Breite. Schließlich werden die Zellen so stark aufgeweitet, daß eine zwei Zellen Platz darin finden können. Dies ist der Geburtszeitpunkt einer neuen Zelle. Da sich alle Zellen gleichzeitig teilen, verdoppelt sich die Anzahl der Zellen bei einem solchen Ereignis. Da die Streckung des Musters weiter anhält, wiederholen sich die Geburtsergebnisse zeitperiodisch. Der Zeitraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Geburtsergebnissen entspricht dem Zeitraum  $\tau_{\text{birth}} = 2 \ln 2/\alpha$ , der erforderlich ist, um das Muster auf die doppelte Breite zu dehnen. In der Abbildung 2a ist die Entwicklung einer Störung in Form einer einzelnen Zelle gezeigt, die sich gleich zu Beginn der Simulation teilt. Diese beiden Zellen werden zunächst durch das Strömungsfeld gedehnt, um später je eine neue Zelle zu gebären, wodurch sich die Anzahl der Zellen verdoppelt. Dieser Prozeß hält an und verdoppelt wiederholt die Anzahl der Zellen. Dieser Vorgang erinnert an den Wachstumsprozeß eines biologischen Organismus und wird deshalb von uns als die Zellteilungskaskade (ZTK) bezeichnet.

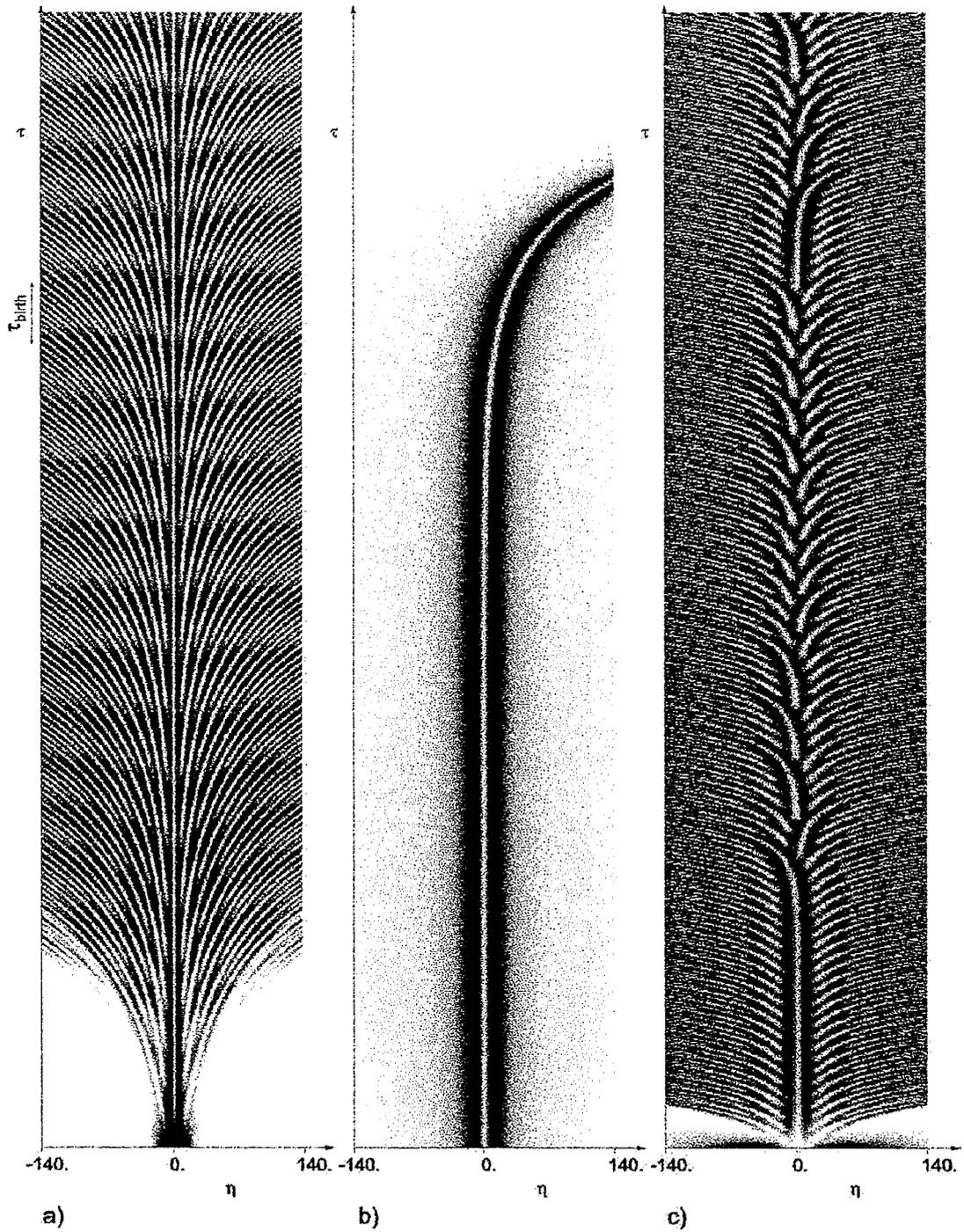


Abbildung 2: Gestreckte Flammenmuster

### 3.3 Symmetriebrechung

Auf Gebieten unendlicher Querausdehnung ist die MKS-Gleichung (7) für ein ebenes Sieb invariant bezüglich einer Verschiebung in Querrichtung. Ist  $\psi(\eta, \zeta, \tau)$  eine Lösung der MKS-Gleichung so ergibt eine allgemeine Querverschiebung eine neue Lösung  $\psi(\eta - \eta_0, \zeta - \zeta_0, \tau)$ .

Diese Invarianz ist nicht mehr gegeben für den Fall einer parabolisch gekrümmten Flamme. Dennoch, existiert eine modifizierte translatorische Invarianz, wenn eine zeitabhängige Querverschiebung  $(\eta_0(\tau), \zeta_0(\tau))$  zugelassen wird.

Werden bewegte Koordinaten eingeführt

$$\begin{aligned}\eta_I &= \eta - \eta_0(\tau) \ , \\ \zeta_I &= \zeta - \zeta_0(\tau) \ ,\end{aligned}\tag{27}$$

so zeigt sich, daß die MKS-Gleichung für eine parabolisch gekrümmte Flamme

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + 4\nabla_{\perp}^4 \psi + \nabla_{\perp}^2 \psi + \frac{1}{2}(\nabla_{\perp} \psi)^2 + \mathbf{v}_{\perp, \text{eff}} \cdot \nabla_{\perp} \psi - u^{(2)} \psi = 0\tag{28}$$

mit

$$\mathbf{v}_{\perp, \text{eff}} = \frac{1}{2} \alpha \cdot (\eta, \zeta)\tag{29}$$

durch die Transformation in sich selbst übergeht, wobei sich das modifizierte Strömungsfeld

$$\mathbf{v}_{\perp, \text{eff}} = \left( \frac{1}{2} \alpha - \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \cdot (\eta_I + \eta_0(\tau), \zeta_I + \zeta_0(\tau))\tag{30}$$

ergibt.

Wird

$$\frac{1}{2} \alpha \eta_0(\tau) - \frac{d\eta_0(\tau)}{d\tau} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \alpha \zeta_0(\tau) - \frac{d\zeta_0(\tau)}{d\tau} = 0\tag{31}$$

gefordert, so gehen die Gleichungen auf den ortsfesten Koordinaten identisch in die Gleichungen auf den bewegten Koordinaten über. Die Lösung zu (31) ist

$$\eta_0(\tau) \propto \exp\left(\frac{1}{2} \alpha \tau\right) \quad \text{und} \quad \zeta_0(t) \propto \exp\left(\frac{1}{2} \alpha \tau\right).\tag{32}$$

Ist  $\psi(\eta, \zeta, \tau)$  eine Lösung der MKS-Gleichung, so existiert eine zwei-parametrische Schar räumlich verschobener Lösungen  $\psi(\eta - \eta_0 \exp(\frac{1}{2} \alpha \tau), \zeta - \zeta_0 \exp(\frac{1}{2} \alpha \tau), \tau)$ . Die verschobenen Lösungen bewegen sich mit exponentiell wachsender oder abklingender Geschwindigkeit bezüglich der unverschobenen Lösung.

Dieses Ergebnis kann auch zur Bestimmung der Stabilität der Lösungen herangezogen werden. Wird eine vorgegebene Lösung um einen kleinen Betrag

$\eta_0$  oder  $\zeta_0$  lateral verschoben, so heißt die Lösung instabil, wenn diese Verschiebung im Laufe der Zeit anwächst. Da hier die Verschiebung exponentiell anwächst, benutzen wir den Begriff exponentielle Driftinstabilität (EDI). Andererseits heißt die Lösung stabil gegen Verschiebung, wenn die Verschiebung abklingt.

Somit sind Lösungen der MKS-Gleichung stabil bezüglich der EDI sofern  $\alpha < 0$ , d. h. für effektive inverse Staupunktströmung. Instabilität bezüglich der EDI liegt für  $\alpha > 0$ , d. h. für effektive Staupunktströmung vor.

Im Falle kleiner  $|\alpha|$  entwickelt sich die Verschiebung auf einer langsamen Zeitskala  $\mathcal{O}(1/\alpha)$ . Solch eine Lösung kann in der Tat lange Zeit stabil erscheinen, um letztendlich trotzdem zu driften.

Es ist zu beachten, daß unsere Argumente streng nur für unendlich ausge dehnte Gebiete Geltung haben. Unsere numerischen Simulationen auf großen aber endlichen Gebieten zeigen jedoch die EDI in Übereinstimmung mit der Theorie für unendliche Gebiete.

Abb. 2b zeigt eine lokalisierte Lösung, die der EDI unterliegt. Die Graustufen und die Achsen entsprechen denen in Abb. 2a. Die Parameter der Simulation sind  $\alpha = u^{(2)} = .014$  und die Größe des Rechengebiets wiederum  $\eta \in [-140, 140]$ . Die Zeit ist in vertikaler Richtung aufgetragen. Anfänglich ist die Lösung stationär und zeigt bei  $\eta = 0$  einen einzelnen Kamm der in Richtung der Rauchgase zeigt. Beiderseits des Kamms liegen symmetrisch angeordnet je eine Zelle (schwarz), die in Richtung des Brenngasgemischs ausgelenkt sind. Am äußeren Rand dieser Zellen zeigt sich ein glattes  $1/\eta$ -Profil, so daß nichtebenes Verhalten nur in einer Umgebung um den Ursprung  $\eta = 0$  beobachtet wird. Später beginnt das Muster mit wachsender Geschwindigkeit in Querrichtung zu wandern. Wenn das lokalisierte Muster den Rand des Rechengebiets erreicht, wird das Muster ausgelöscht und es bleibt eine ebene Lösung zurück. Es ist offensichtlich, daß die EDI die Spiegelsymmetrie des ursprünglichen Musters bricht.

Die EDI ist bereits experimentell von Ishizuka und Law (1982) beobachtet worden. Sie untersuchten Staupunktflammen in einer runden Geometrie. Zellulare Flammen können hier durch (17) modelliert werden mit  $\alpha > 0$ . Im Experiment wird ein Muster in Form einer diametral ausgerichteten Rille beobachtet. Von diesem Muster wird berichtet, daß es instabil bezüglich einer Driftinstabilität ist. Es wandert normal zu seiner Ausrichtung entlang der Flamme. Wenn es schließlich den Brennerrand erreicht, verschwindet die Rille. Später bildet sich eine neue Rille mit einer willkürlichen Ausrichtung. Wir vermuten, daß die Bildung einer neuen Rille auf Störungen der Strömung oder Strömungsturbulenzen zurückzuführen ist.

Da im Falle  $\alpha > 0$  die EDI für beliebige Muster auftritt, wird angenommen, daß jedes lokalisierte Muster wandert, um schließlich am Brennerrand aus-

gelöscht zu werden. Deshalb können andauernd existierende Muster nicht lokalisiert sein.

Die Zellteilungskaskade stellt ein nicht lokalisiertes Muster dar. Abb. 2c zeigt eine Simulation bei der lediglich die Anfangsbedingung gegenüber der Rechnung aus Abb. 2a geändert ist. Es wird eine Anfangsbedingung gewählt die schwach unsymmetrisch ist. Folgt man dem mittleren Kamm, zeigt sich, daß das gesamte Muster beschleunigt nach links wandert. Wiederum wird die Spiegelsymmetrie durch die EDI gebrochen. Im Gegensatz zu dem lokalisierten Muster aus Abb. 2b, weitet sich das Muster räumlich sehr schnell auf, so daß das Rechenggebiet dauerhaft vom Muster ausfüllt wird. Wie schon oben erläutert ist das ZTK-Muster zeitperiodisch und nach einer Zeitperiode teilen sich alle Zellen. Aufgrund der EDI streichen die Geburtsorte neuer Zellen mit einer exponentiell wachsenden Geschwindigkeit am Beobachter vorbei. Gleichzeitig expandiert das gesamte Muster mit exponentieller Geschwindigkeit, so daß Zellen, die links vom Ursprung geboren werden, nach links wandern und umgekehrt Zellen, die rechts geboren werden, auch nach rechts wandern. Zur Charakterisierung des Musters wird bei jedem Geburtsereignis festgehalten auf welcher Seite des Ursprungs, diejenige Zelle liegt, die sich am nächsten beim Ursprung teilt. In Abb. 2c entspricht dies der Folge (26R)LLLRRLRRRLRRRLRLLRL... . Diese Folge ist offensichtlich chaotisch. Dennoch läßt sich eine solche Folge vorhersagen, indem ein spiegelsymmetrisches, perfekt zeitperiodisches Muster in bewegten Koordinaten angenommen wird bei dem die Geburtsorte  $\eta_{\text{birth}} = (n + 1/2) \cdot \Delta\eta$  seien. Hierin ist  $\Delta\eta$  der Abstand zwischen benachbarten Geburtsorten und  $n$  eine ganze Zahl. Driftet dieses Muster aufgrund der EDI, so schreiben sich die Geburtsorte in ortsfesten Koordinaten als

$$\eta_{\text{birth}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \Delta\eta - \eta_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha m \tau_{\text{birth}}\right) , \quad (33)$$

wobei  $\tau_{\text{birth}} = 2 \ln 2/\alpha$ , so daß

$$\eta_{\text{birth}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \Delta\eta - \eta_0 \cdot 2^m . \quad (34)$$

Der Geburtsort  $\eta_{\text{origin}}$  derjenigen Zelle, die am nächsten am Ursprung geboren wird, ist in ortsfesten Koordinaten

$$\eta_{\text{origin}}/\Delta\eta = \text{mod}(-\eta_0/\Delta\eta \cdot 2^m, 1) - 1/2. \quad (35)$$

Der exponentiell Anwachsene Term  $2^m$  in der Modulo Funktion ist verantwortlich für die zufällig erscheinende Struktur des Musters. Außerdem werden kleine Unterschiede im Parameter  $\eta_0$  exponentiell verstärkt, so daß sich Muster mit geringsten Unterschieden in  $\eta_0$ , schon nach kurzer Zeit nicht mehr ähneln.

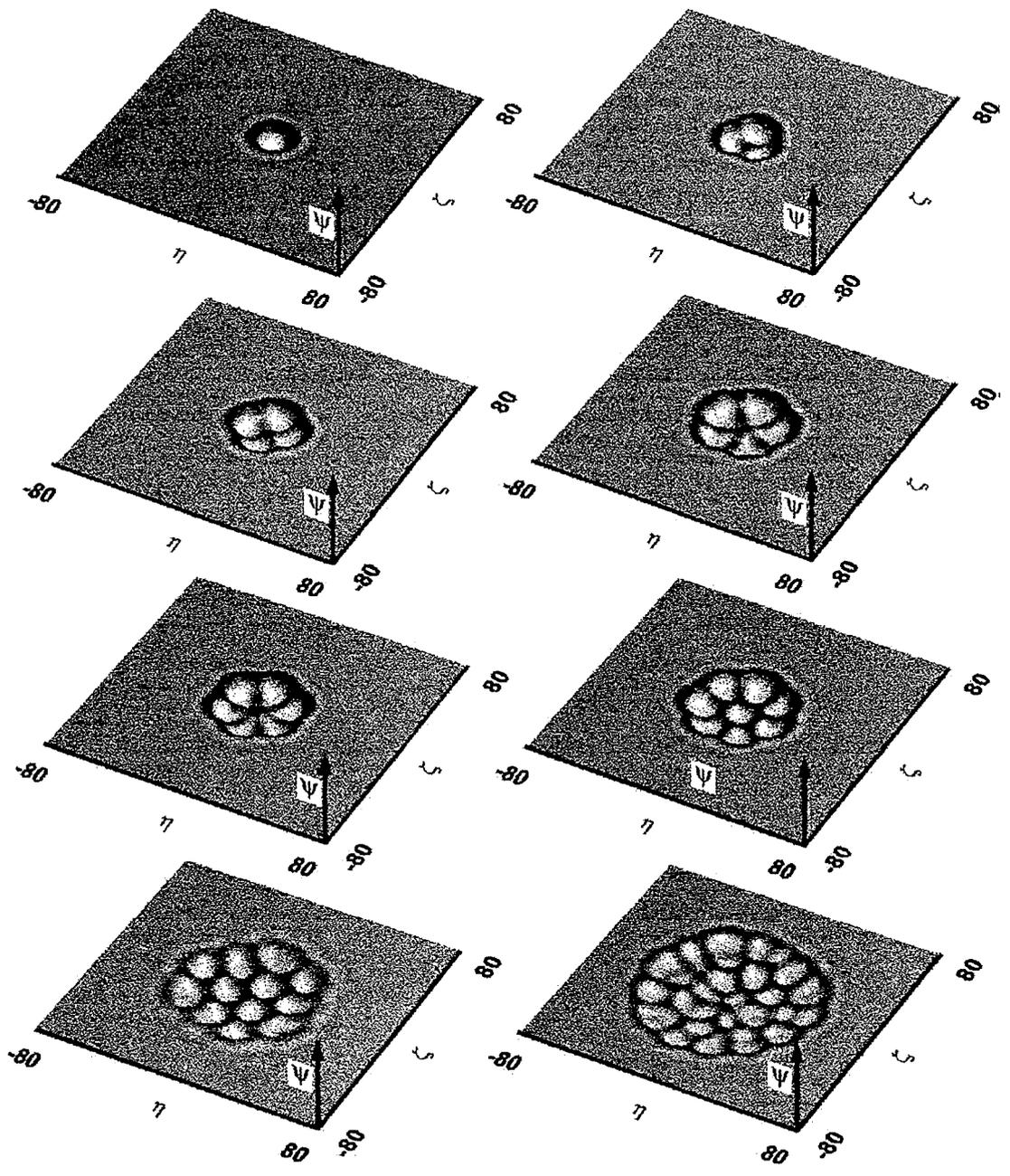


Abbildung 3: Gestauchte Flammenmuster

### 3.4 Lokalisierung

Es werden jetzt Flammen betrachtet, die bezüglich der Rauchgase konvex und somit gestaucht sind, d. h.  $\alpha$  ist negativ. In diesem Fall ist die EDI nicht wirksam und auch das ZTK-Szenario funktioniert nicht. Dennoch gibt es auch weiterhin Störungen die für einen begrenzten Zeitraum anwachsen können. Deshalb kann erwartet werden, daß die Flamme auch weiterhin instabil gegen hinreichend große Störungen sein kann. Hier werden einige numerische Simulationen gezeigt, deren Lösungen nichtebenes Verhalten auf einem räumlich begrenzten Bereich aufweisen. Es wird darauf hingewiesen, daß zumindest für stationäre Lösungen der bestimmende Term in (17) für  $|\eta|, |\zeta| \rightarrow \infty$  der konvektive Term ist, so daß zwangsläufig  $\mathbf{v}_{\text{eff}} \cdot \nabla_{\perp} \psi \rightarrow 0$  gilt, so wie dies für lokalisierte Lösungen der Fall ist.

Abb. 3 zeigt einige Zellularmuster in einer Draufsicht auf den Brenner. Hier werden der Flamme entsprechend der lokalen Reaktionstemperatur Grauwerte zugeordnet, wobei *Schwarz* für *Kalt* und *Weiß* für *Heiß* steht. Alle Muster zeigen eine regelmäßige Anordnung von Zellen. Wird  $|\alpha|$  und  $|u^{(2)}|$  abgesenkt, wird die räumliche und zeitliche Struktur des Musters zunehmend komplex. Für die Muster mit einer bis fünf Zellen gibt es einen Parameterbereich auf dem die Muster stationär sind. Alle anderen Muster sind dynamisch, wobei die Muster mit sechs bis zwölf Zellen im einfachsten Fall zeitperiodisch sind. Alle diese Muster zeigen eine geordnete räumliche Struktur wie in einem Kristallgitter. Lediglich das letzte Muster ist unregelmäßige und zeigt eine "glasartige" Struktur. Die räumlich/zeitliche Dynamik dieses Musters ist offensichtlich chaotisch.

Alle lokalisierten Muster, die in Abb. 3 gezeigt werden ähneln den von Gorman, el-Hamdi und Robbins (1994) experimentell gefundenen Muster auf einem runder Niederdruckbrenner.

## 4 Schlußfolgerungen

Gekrümmte Flammen unterliegen der Flammenstreckung. Bei gestreckten Zellularflammen werden die einzelnen Zellen gestreckt bis sie sich teilen. Dieser Vorgang ist zeitperiodisch. Gestreckte Muster weisen weiterhin eine spontane symmetriebrechende Instabilität auf, die unmittelbar zu chaotischem Verhalten führt.

Gestauchte Zellularmuster zeigen in einer räumlich begrenzten Umgebung um den Ursprung eine Musterbildung.

## Literatur

- [1] Buckmaster J. D., Ludford G. S. S. (1982): *Theory of laminar flames*. Cambridge Uni. Press
- [2] Class A. G. (1995): Zellulare Strukturen laminarer Staupunktflammen. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA **5655**
- [3] Class A. G. (1997): On curved cellular flames. Parisi J., Müller S.C. and Zimmermann W. (eds.): *A perspective look at nonlinear media in physics, chemistry, and biology*. Springer, Berlin
- [4] Gorman M., el-Hamdi M., Robbins K. A.: Experimental observation of ordered states of cellular flames. *Combust. Sci. and Tech.*, **98**, 37–45
- [5] Ishizuka S., Law C. K. (1982): An experimental study on extinction and stability of stretched premixed flames. 19th Symp. (Int.) Combust./Combust. Inst., 327–335
- [6] Matalon M., (1983): On flame stretch. *Combust. Sci. and Tech.*, **31**:169–181
- [7] Matalon M., Erneux T. (1984): Expanding flames may delay the transition to cellular structures. *SIAM J. Appl. Math.*, **44**(4), 734–744
- [8] Margolis S. B., Sivashinsky G. I. (1984): Flame propagation in vertical channels: Bifurcation to bimodal cellular flames. *SIAM J. Appl. Math.*, **44**(2), 344–368
- [9] Sivashinsky G. I. (1977): Diffusional-thermal theory of cellular flames. *Combust. Sci. and Tech.*, **15**, 137
- [10] Sivashinsky G. I., Law C. K., Joulin G. (1982): On stability of premixed flames in stagnation point flow. *Combust. Sci. and Tech.*, **28**, 155–159
- [11] Williams F. A. (1975): A review of some theoretical models of turbulent flame structure. *Agar Conference Proceedings*, 164

# Modellierung der Bildung und Oxidation von Ruß in Diffusionsflammen mit Flamelet-Konzepten

M.Balthasar <sup>2</sup>, H.Bockhorn <sup>1</sup>, A.Heyl <sup>1</sup>, F. Mauß <sup>2</sup>,  
F.Schmitt <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

<sup>2</sup>Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
67663 Kaiserslautern

**Übersicht:** Die Bildung und Oxidation von Ruß ist ein außerordentlich komplizierter Prozeß. Es ist eine Art Phasenübergang gasförmig-fest, bei dem die feste Phase keine einheitliche physikalische und chemische Struktur aufweist. Die Bildung und Oxidation von Ruß umfaßt chemisch und physikalisch unterschiedliche Vorgänge, z.B. die Bildung und das Wachstum großer aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Zusammenlagerung zu Primärpartikeln, die Koagulation der Primärpartikel zu größeren Aggregaten, das Anwachsen der Rußteilchen durch Reaktionen mit Komponenten aus der Gasphase und schließlich die Oxidation der Rußteilchenagglomerate. All diesen Prozessen können auch Transportvorgänge überlagert sein. Im folgenden soll die Kinetik der Bildung und Oxidation der Masse an Ruß in brennstoffreichen Flammen eingehender diskutiert sowie auf dieser Grundlage aufbauende Flamelet-Konzepte zur numerischen Simulation der Rußbildung und -Oxidation eingehender dargestellt werden.

## 1. Einleitung

Die Bildung und Oxidation von Ruß, das heißt die Umwandlung eines Brennstoffmoleküls mit in der Größenordnung zehn Kohlenstoffatomen in ein Rußteilchenagglomerat mit in der Größenordnung einigen Millionen Kohlenstoffatomen und wiederum die Oxidation dieser Agglomerate zu im wesentlichen Kohlendioxid und Wasser, ist ein außerordentlich komplizierter Prozeß. Es ist eine Art Phasenübergang gasförmig-fest, bei dem die

festen Phase keine einheitliche physikalische und chemische Struktur aufweist. Die Bildung und Oxidation von Ruß umfaßt daher chemisch und physikalisch unterschiedliche Vorgänge, z.B. die Bildung und das Wachstum großer aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Zusammenlagerung zu Primärpartikeln, die Koagulation der Primärpartikel zu größeren Aggregaten, das Anwachsen der Rußteilchen durch Reaktionen mit Komponenten aus der Gasphase und schließlich die Oxidation der eine komplizierte Struktur aufweisenden Rußteilchenagglomerate. All diesen Prozessen können auch Transportvorgänge überlagert sein.

Im folgenden soll die Kinetik<sup>1</sup> der Bildung und Oxidation der Masse an Ruß in brennstoffreichen Flammen eingehender diskutiert werden, bevor auf dieser Grundlage Flamelet-Konzepte zur numerischen Simulation der Rußbildung und -Oxidation eingehender dargestellt werden.

## 2. Kinetik der Bildung und Oxidation von Ruß

### 2.1 Empirische Modelle

In vorgemischten Flammen aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe kann die Rußbildungsgeschwindigkeit beschrieben werden durch einen Geschwindigkeitsansatz scheinbar erster Ordnung [1,2]

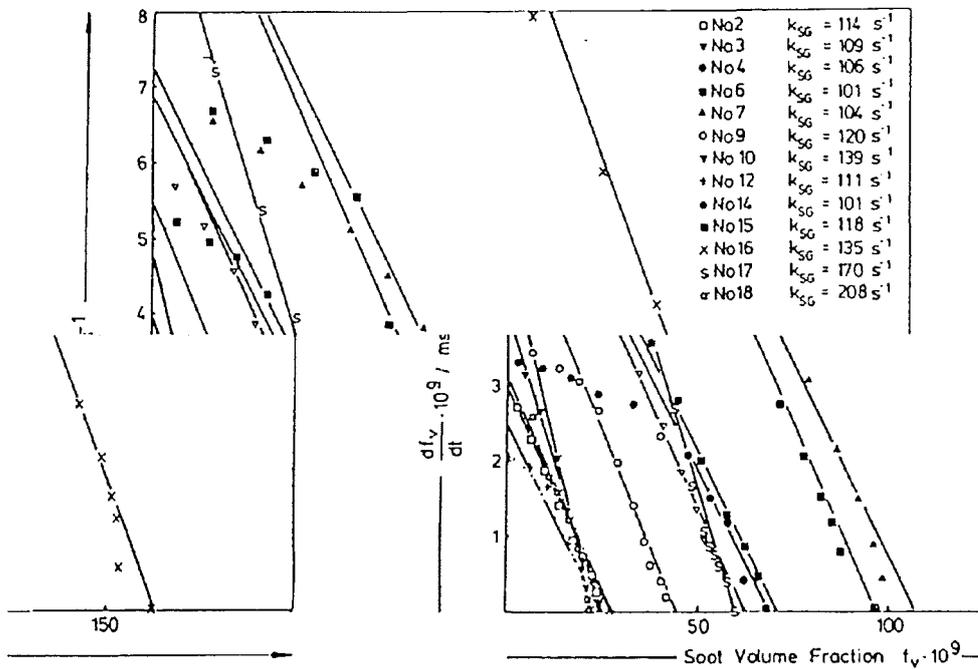
$$\frac{df_V}{dt} = k_{sg}(f_{V\infty} - f_V) \quad (1)$$

In Gleichung (1) ist  $k_{sg}$  ein Geschwindigkeitskoeffizient, der weitgehend unabhängig von der Brennstoffart ist und von den maximalen Flammentemperaturen mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 120 bis 160 kJ/mol abhängt [2,3]. Den Einfluß der unterschiedlichen Brennstoffe auf die Bildungsgeschwindigkeit von Ruß spiegelt  $f_{V\infty}$  wieder.  $f_{V\infty}$  ist der Rußvolumenbruch, der im Abgas von vorgemischten flachen Flammen nach der Reaktionszone erreicht wird.  $f_{V\infty}$  hängt vom Druck, der Gemischzusammensetzung aus Brennstoff und Sauerstoff, der Brennstoffart sowie der Flammentemperatur ab. Der Einfluß verschiedener Brennstoffe kann durch  $f_{V\infty} \propto [C/O - (C/O)_{krit}]^n$  wiedergegeben werden, wobei  $(C/O)_{krit}$  das Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff in der Mischung an der Rußgrenze ist, z.B.  $(C/O)_{krit} \approx 0,6$  für Ethen,  $\approx 0,65$  für Benzol oder  $\approx 0,47$  für Propan, und der Exponent  $n$  ist z.B.  $n \approx 2,5$  bis 3 für Ethen,

<sup>1</sup> Unter Kinetik soll hier die Kinetik der Prozesse, die die Masse an Ruß erzeugen, verstanden werden. Die "Feinstruktur" der Rußteilchen, wie z. B. der Anteil elektrisch geladener Teilchen, die Bildung hochmolekularer teerartiger Produkte oder die Bildung von - geladenen und neutralen - Fullerenen und anderen Kohlenstoffmodifikationen, bleibt hierbei außerhalb der Betrachtung.

$\approx 2,8$  für Benzol und  $\approx 4$  für Propan.  $f_{V\infty} \propto p^2$  bei Drücken bis zu 1 MPa, bei höheren Drücken ist  $f_{V\infty} \propto p$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $f_{V\infty}$  läßt sich durch eine glockenförmige Funktion beschreiben, deren Maximum bei Temperaturen von etwa 1800 K liegt [2,4,5]. Gleichung (1) ergibt einen exponentiellen Abfall der Rußbildungsgeschwindigkeit mit der Zeit.

Die Rußbildungsgeschwindigkeit nach dem empirischen Ansatz aus Gleichung (1) ist für eine Vielzahl vorgemischter laminarer, flacher Flammen in Abbildung 1 demonstriert [2]. Aus formalkinetischer Sicht bietet Gleichung (1) ein Mittel, um die Rußbildungsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Bedingungen mit Hilfe von experimentellen Daten vorauszuberechnen. Da in vorgemischten Flammen der größte Teil an Ruß durch Oberflächenwachstum der Rußteilchen gebildet wird (etwa 95%, vergleiche [6]), ist Gleichung (1) auch ein grobes, empirisches Modell für das Oberflächenwachstum der Rußteilchen.



**Abb. 1:** Rußbildungsgeschwindigkeit für vorgemischte, laminare, flache Kohlenwasserstoff/Sauerstoff/Argon-Flammen. Die einzelnen Nummern beziehen sich auf Flammen unterschiedlicher Brennstoffe bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen, vergleiche [2]

Für die Oxidation von Ruß unter sauerstoffreichen Bedingungen existieren ebenso empirische Modelle, z.B. [7]

$$-\frac{df_V}{dt} = \left[ \left( \frac{k_{APO_2}}{1 + k_{ZPO_2}} \right) \cdot \left( \frac{k_{BPO_2}}{k_{BPO_2} + k_T} \right) + \left( \frac{k_{BPO_2} \cdot k_T}{k_{BPO_2} + k_T} \right) \right] \cdot \frac{S}{\rho_{soot}} \quad (2)$$

In Gleichung (2) ist  $S$  die spezifische Oberfläche der Rußteilchen, die von Teilchenkonzentration und Teilchengröße abhängt und  $\rho_{\text{soot}}$  die Dichte von Ruß ( $\rho_{\text{soot}} = 1800 \text{ kg/m}^3$ ). Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_A, k_B, k_T$  und  $k_Z$  hängen von der Temperatur ab,  $k_A = 2.37 \cdot \exp(-125600/RT) \text{ kg/m}^2 \text{ s hPa}$ ,  $k_B = 5.238 \cdot 10^{-4} \exp(-63600/RT) \text{ kg/m}^2 \text{ s hPa}$ ,  $k_T = 1.812 \cdot 10^7 \exp(-406100/RT) \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ,  $k_Z = 2.103 \cdot 10^{-2} \exp(-17200/RT) \text{ kg/m}^2 \text{ s hPa}$ . Für sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen ist die Oxidationsgeschwindigkeit nur schwach abhängig von der Sauerstoffkonzentration, während sich für sehr kleine Sauerstoffkonzentrationen eine Ordnung von etwa zwei in der Sauerstoffkonzentration ergibt.

Unter brennstoffreichen Bedingungen wird Ruß hauptsächlich durch OH-Radikale oxidiert. Ein einfacher Ausdruck für die Oxidationsgeschwindigkeit durch OH-Radikale entsprechend der kinetischen Gastheorie ist in [8] gegeben

$$-\frac{df_V}{dt} = \alpha \cdot \pi r_m^2 \cdot e^{2\sigma^2} \cdot N_{\text{soot}} \cdot N_{\text{OH}} \cdot \left( \frac{8RT}{\pi M_{\text{OH}}} \right)^{0.5} \cdot \frac{M_C}{\rho_{\text{soot}} N_L} \quad (3)$$

wobei  $M_C$  und  $M_{\text{OH}}$  die molare Masse von Kohlenstoff bzw. OH-Radikalen ist,  $N_L$  die Avogadro-Zahl,  $r_m$  steht für den Mittelwert der Rußteilchengröße und  $\alpha$  bedeutet eine Reaktionswahrscheinlichkeit, die mit  $\alpha = 0.2$  angenommen wird. Der Term  $e^{2\sigma^2}$  berücksichtigt eine Teilchengrößenverteilung in Form einer logarithmischen Normalverteilung.

## 2.2 Mechanistische Modelle

Eine mechanistische Interpretation des Oberflächenwachstums und der Oxidation von Rußteilchen wurde erstmals in [9] diskutiert. Analog zum planaren Wachstum von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt das Oberflächenwachstum an C-H-Stellen an der Rußteilchenoberfläche durch Wasserstoffabstraktion-Ethinaddition. Ein einfaches Bild für diesen Mechanismus ist in Abbildung 2 angegeben.

Ein nach [10] erweiterter Mechanismus für dieses Reaktionsschema, der auch die Reaktionen durch Oxidation mit Sauerstoff oder OH-Radikalen enthält, ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

$C_{\text{soot},i}\text{H}$  bedeutet eine C-H-Stelle an der Rußteilchenoberfläche,  $C_{\text{soot},i}^*$  das entsprechende Radikal. Wird mit  $\chi_{C_{\text{soot}}\text{H}}$  die Gesamtzahl der C-H-Stellen pro spezifischer Oberfläche der Rußteilchen bezeichnet und entsprechend mit  $\chi_{C_{\text{soot}}^*}$  die Gesamtzahl der entsprechenden Radikale, die durch Quasistationaritätsannahmen ersetzt wird, ist die Bildungsgeschwindigkeit von Ruß gegeben durch:

$$\frac{df_V}{dt} = \left( \frac{k_3 [C_2H_2] \cdot k_{1,f} [H]}{k_{1,b} [H_2] + k_2 [H] + k_3 [C_2H_2] + k_4 [O_2]} - k_5 [OH] \right) \cdot \chi_{(C_{\text{soot}}\text{H})} \cdot S \quad (4)$$

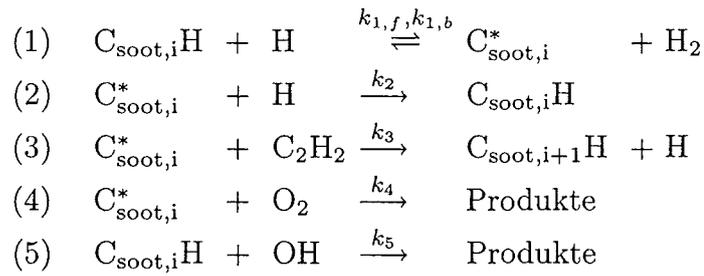


Tabelle 1: Reaktionsmechanismus für das Oberflächenwachstum und die Oxidation von Rußteilchen [10].

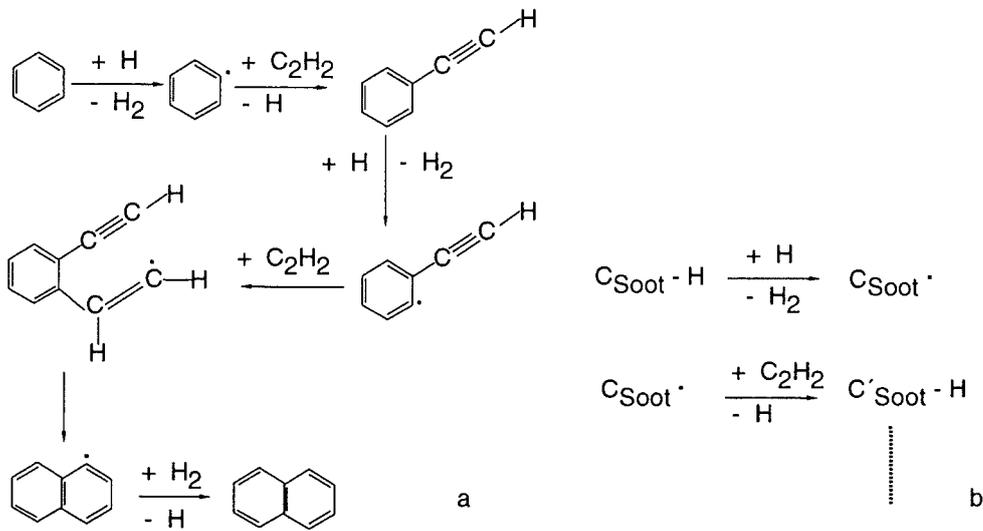


Abb. 2: Wasserstoff-Abstraktions-Ethin-Additions Mechanismus für das planare Wachstum von polyzyklischen Aromaten a) und Übertragung auf das Wachstum von Rußteilchen b)

Nach diesem Ansatz wird der exponentielle Abfall der Bildungsgeschwindigkeit von Ruß durch die Abnahme der Temperatur und der Konzentration der Wasserstoffatome in der Abgaszone der Flammen bewirkt. Zum anderen ist die Rußbildungsgeschwindigkeit von erster Ordnung in der Konzentration von Ethin, wenn  $k_{1,b}[\text{H}_2] + k_2[\text{H}] + k_4[\text{O}_2] \gg k_3[\text{C}_2\text{H}_2]$ . Sind die Reaktionen an den  $\text{C}_{\text{soot},i}\text{H}$ - und  $\text{C}_{\text{soot},i}^*$ -Stellen langsam verglichen mit der Ethin-Addition, also  $k_{1,b}[\text{H}_2] + k_2[\text{H}] + k_4[\text{O}_2] \ll k_3[\text{C}_2\text{H}_2]$ , hängt die Bildungsgeschwindigkeit nicht von der Konzentration an Ethin ab.

### 3. Eindimensionale Modelle zur numerischen Simulation der Bildung und Oxidation von Ruß

#### 3.1 Teilchendynamik der Rußteilchen

Gleichung (4) stellt eine Geschwindigkeitsgleichung aus einem mechanistischen Ansatz für das Oberflächenwachstum und die Oxidation der Rußteilchen dar, in der neben den Konzentrationen einiger Gasphasenspezies, die bei brennstoffreicher Verbrennung auftreten, auch die spezifische Oberfläche der Rußteilchen und die Anzahldichte  $\chi_{C_{soot}H}$  der C-H-Stellen auf der Rußteilchenoberfläche enthalten sind. Zur Modellierung der Rußbildung und -oxidation ist die Berechnung der letzteren beiden Größen aus der Teilchendynamik der Rußteilchen notwendig. Weiterhin müssen die Konzentrationen der Gasphasenspezies aus der Lösung der entsprechenden Erhaltungsgleichungen berechnet werden.

Die Dynamik der Rußteilchen bei der Bildung von Ruß in Flammen ist gegeben durch die Bildung der kleinsten Teilchen durch (reaktive) Koagulation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Daneben ergeben sich Quellen und Senken für die Anzahldichten der Rußteilchen in den einzelnen Größenklassen durch die Koagulation der Rußteilchen, durch Kondensation von größeren aromatischen Kohlenwasserstoffen auf der Rußteilchenoberfläche, durch Oxidation und schließlich durch den oben diskutierten Mechanismus des Oberflächenwachstums, der in der Dynamik der Rußteilchen Berücksichtigung finden muß. Dementsprechend ist

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt}_{\text{gesamt}} = & \frac{dN_i}{dt}_{\text{Teilchenbildung}} + \frac{dN_i}{dt}_{\text{Koagulation}} + \frac{dN_i}{dt}_{\text{Kondensation}} \\ & + \frac{dN_i}{dt}_{\text{Oberflächenwachstum/Oxidation}} \end{aligned} \quad (5)$$

Für die drei ersten Terme in Gleichung (5) gelten Koagulationsgleichungen, wie sie für nichtreagierende Teilchenkollektive zur Beschreibung der Veränderung der Teilchenzahldichte der einzelnen Größenklassen  $i$  oder  $j$  durch Koagulation gelten:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j \quad (6)$$

wobei  $\beta_{i,j}$  die Koagulationskoeffizienten für die einzelnen Teilchengrößenklassen sind

$$\beta_{i,j} = \left( \frac{3V_1}{4\pi} \right)^{1/6} \left( \frac{6k_B T}{\rho_{soot}} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right)^{1/2} \left( i^{1/3} + j^{1/3} \right)^2 \quad (7)$$

$V_1$  ist das Volumen der kleinsten Größenklasse. Der erste Term in Gleichung (5) ist über die Konzentration der verschiedenen polyzyklischen aromatischen

Kohlenwasserstoffe zugänglich, der zweite Term über die Koagulation der Rußteilchen entsprechend Gleichung (6) und (7), für den dritten Term ergeben sich analoge Beziehungen unter Einschluß der Konzentration polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, während der letzte Term durch den in Tabelle 1 angegebenen Mechanismus des Oberflächenwachstums und der Oxidation der Rußteilchen zu formulieren ist.

Für die numerische Simulation der Bildung und Oxidation von Ruß in reaktiven Strömungen muß nach dem oben angegebenen Konzept ein System von Differentialgleichungen

$$L(N_i) = \frac{dN_i}{dt}_{\text{gesamt}}, i = 1, \dots, \infty \quad (8)$$

für alle Größenklassen gelöst werden, in dem  $L(N_i)$  den für das jeweils vorliegende Strömungsproblem anzuwendenden Transportoperator angibt. Das Problem wird durch die Einführung der Momente der Größenverteilung der Rußteilchen in eine lösbare Form überführt

$$\mu_j = \sum_{i=1}^{\infty} m_i^j N_i, j = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

für die entsprechend ihrer Definitionsgleichung durch Summation von Gleichung (8) Transportgleichungen formuliert werden.  $m_i$  ist die Masse der Rußteilchen der Größenklasse  $i$ . Das nullte Moment entspricht der Teilchenzahldichte der Rußteilchen, während das erste Moment proportional dem Volumenbruch an Ruß ist.

### 3.2 Gesamtkonzept für mechanistische Modelle zur Bildung und Oxidation von Ruß

Ein Gesamtmodell für die numerische Simulation der Bildung und Oxidation von Ruß enthält entsprechend der oben diskutierten Zusammenhänge die folgenden Komponenten:

- Reaktionen in der Gasphase

Für die Formulierung der Geschwindigkeiten von Oberflächenwachstum und Oxidation der Rußteilchen sowie zur Berechnung der im Mechanismus beteiligten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe muß die Zusammensetzung der Gasphase um die Rußteilchen berechnet werden. Der numerische Aufwand ist die Lösung einer Erhaltungsgleichung für jede Spezies und der Enthalpie unter Berücksichtigung von Strahlungsverlusten

$$L(Y_i) = w_i, i = 1, \dots, N \quad (10)$$

$$L(T) = - \sum_j \Delta_R h_j w_j + q_R, j = 1, \dots, R \quad (11)$$

Das Ergebnis sind die Massenbrüche  $Y_i$  der chemischen Spezies, insbesondere derer, die das Oberflächenwachstum und die Oxidation der Rußteilchen bewirken, und die Temperatur. In Gleichung (10) und (11) stellt  $L$  wiederum den zu verwendenden Transportoperator dar, z.B. ein eindimensionaler, stationärer, konvektiv-diffusiver Transportoperator wie er für laminare flache Flammen anzuwenden wäre,  $w_i$  sind die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten,  $\Delta_R h$  sind die Reaktionswärmen der einzelnen Reaktionen und  $q_R$  ist schließlich der Wärmeverlust durch Strahlung.

Als Brennstoff wird im folgenden beispielhaft Ethin betrachtet. Die Verwendung anderer Brennstoffe stellt, so weit Reaktionsmechanismen für die Verbrennung in validierter Form vorhanden sind, kein Problem dar. Für die Verbrennung von Ethin unter brennstoffreichen Bedingungen wird ein detaillierter Reaktionsmechanismus nach [11] mit 250 Reaktionen zwischen 52 chemischen Spezies verwendet. Die Bildung des ersten aromatischen Rings erfolgt über die Rekombination von Propargylradikalen.

- Polymerisation der polyzyklischen Aromaten

Zur Berechnung der Konzentrationen der Polyaromaten wird der in Abbildung 2a angegebene Mechanismus verwendet. Hierbei wird für die einzelnen Polyaromaten Quasistationarität angenommen, so daß die Konzentrationen der einzelnen Polyaromaten sich durch algebraische Beziehungen aus der Konzentration des ersten Ringes (Benzol) ergeben.

$$N_{P_{i,j}} = \gamma^i N_{P_{1,j}} \quad (12)$$

Hiebei bedeutet  $P_{i,j}$  den Polyaromaten der Größe  $i$  mit dem Strukturmerkmal  $j$  und  $\gamma$  ergibt sich aus den Beziehungen für die Quasistationarität der einzelnen Spezies [12].

- Bildung und Wachstum der Rußteilchen

Für die Bildung, das Wachstum und die Oxidation der Rußteilchen wird das oben angegebene mechanistische Modell verwendet, wobei die Lösung der Transportgleichungen für die zwei ersten Momente nach Gleichung (9) ausreichend ist. (Die Quellterme in den Transportgleichungen für die ersten beiden Momente enthalten auch höhere bzw. gebrochene Momente, die ebenfalls berechnet bzw. durch Interpolation erhalten werden [12,13].)

## 4. Mehrdimensionale Modelle für die Bildung und Oxidation von Ruß

Der numerische Aufwand für die im vorigen Abschnitt diskutierte Modellierung ist für eindimensionale Systeme wie flache vorgemischte Flammen ohne Probleme beherrschbar. Für mehrdimensionale Systeme, wie z.B. laminare oder turbulente Diffusionsflammen kann die im vorigen Abschnitt beschriebene Art der Modellierung nur verwirklicht werden, wenn für die Verbrennung der betrachteten Kohlenwasserstoffe und für die Rußbildung drastisch reduzierte Mechanismen verwendet werden, oder wenn die chemischen Reaktionen über Diffusions-“Flamelets” mit der Mischung von Brennstoff und Sauerstoff und dem Strömungsfeld gekoppelt werden.

### 4.1 Laminare Flamelets

Laminare Diffusions-Flamelets sind eindimensionale Strukturen, bei denen alle skalare Größen (Konzentrationen der chemischen Spezies, Temperatur) mit nur einem passiven Skalar, z.B. dem normierten Elementmassenbruch (Mischungsanteil  $Z$ ) zu beschreiben sind. Diese Beschreibungsweise ist aus einer Koordinatentransformation der Erhaltungsgleichungen unter der Voraussetzung schneller chemischer Reaktionen abzuleiten [14]. Die Flamelets lassen sich aus den transformierten Erhaltungsgleichungen für die Enthalpie

$$\rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{c_p} w_i - \dot{q}_R = 0 \quad (13)$$

und Masse der chemischen Spezies

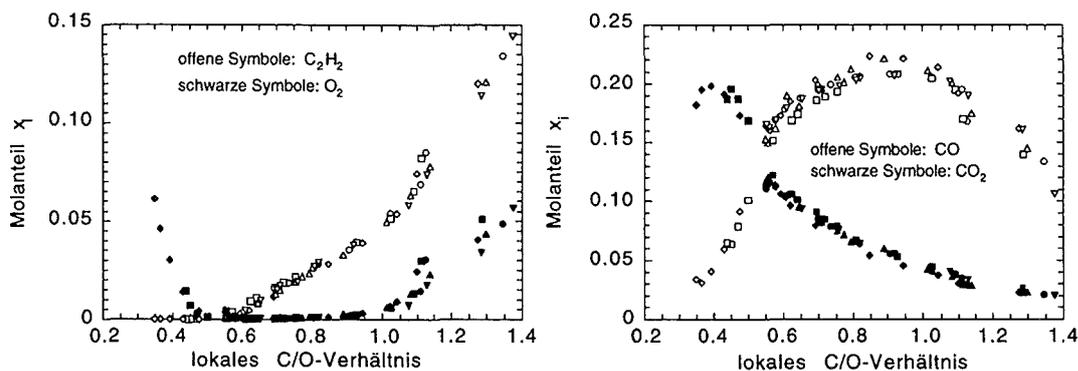
$$\rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} + w_i = 0, \quad (14)$$

berechnen. In Gleichung (13) und (14) ist  $\chi$  die skalare Dissipationsrate

$$\chi = 2D \left( \frac{\partial Z}{\partial x_\alpha} \right)^2. \quad (15)$$

Weiterhin ist  $w$  der chemische Quellterm und  $q_R$  beschreibt den Wärmeverlust durch Strahlung. Im Flamelet-Regime der Verbrennung folgen die chemischen Reaktionen den lokalen und zeitlichen Änderungen des passiven Skalars, so daß alle skalaren Größen (Konzentrationen chemischer Spezies, Temperatur) über die Flamelets auszudrücken sind,  $Y_i = f(Z, \chi)$ ,  $T = f(Z, \chi)$ . Für die numerische Simulation von Verbrennungsvorgängen im Flamelet-Regime hat dies zur Folge, daß im wesentlichen lediglich das Strömungsfeld und das Feld des Mischungsanteils dreidimensional berechnet

werden müssen. Sämtliche chemischen Spezies und die Temperatur sind mit den lokalen Werten des Mischungsanteils - in turbulenten Strömungen über eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Mischungsanteils - über die separat oder simultan berechneten Flamelets mit dem Strömungsfeld zu koppeln,  $Y_i = f(Z, \chi; \mathbf{x}, t)$ ,  $T = f(Z, \chi; \mathbf{x}, t)$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Mischungsanteils kann entweder direkt berechnet werden oder aus einer endlichen Zahl an Momenten konstruiert werden. Die Flameletgleichungen sind eindimensional und darüber hinaus konvektionsfrei. Beispiele für die Struktur von laminaren Diffusions-Flamelets sind in Abbildung 3 angegeben. Hier sind experimentell bestimmte Konzentrationen von Brennstoff und Sauerstoff sowie von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit vom lokalen Mischungsanteil, charakterisiert durch das lokale C/O-Verhältnis, in einer rußenden Diffusionsflamme aufgetragen. Diese wird aus den Verbrennungsgasen zweier vorgemischter Ethin/Sauerstoff-Flammen in einer Gegenstromanordnung gebildet, bei denen die eine sehr brennstoffreich und rußend und die andere brennstoffarm und nichtrußend ist. Die verschiedenen Symbole beziehen sich jeweils auf unterschiedliche Randbedingungen der beiden Flammen, für Einzelheiten vergleiche [15].



**Abb. 3a,b:** Flameletstruktur partiell vorgemischter laminarer Gegenstromdiffusionsflammen. Die unterschiedlichen Symbole geben jeweils unterschiedliche Randbedingungen wieder, Einzelheiten siehe [15]

Die Abbildung verdeutlicht, daß für diese Flammen die chemischen Reaktionen schnell den lokalen Veränderungen der Gemischzusammensetzung folgen. Für die Gegenstromdiffusionsflamme existiert daher eine einheitliche Struktur, die annähernd unabhängig von den unterschiedlichen Randbedingungen, insbesondere die Zusammensetzung der beiden vorgemischten Gegenstromflammen ist. Für diese Anordnung sind offensichtlich die Voraussetzungen des Flameletkonzeptes - keine Kopplung der charakteristischen chemischen Zeiten mit den Zeiten für die Diffusion, Lewis-Zahlen von annähernd eins - erfüllt. Eine "Feinstruktur" der Flamelets, bewirkt durch unterschiedliche skalare Dissipationsraten (Streckung der Flammen)

oder unterschiedliche Temperaturen der Verbrennungsgase der beiden vorgemischten Flammen, ist in dieser Darstellung nicht aufgelöst.

## 4.2 Rußbildung und -oxidation in laminaren Flamelets

Die Transportgleichungen für die Teilchenzahldichten der Rußteilchen, siehe Gleichung (8), lassen sich ebenfalls in die Koordinate des Mischungsanteils transformieren und in Form der Momente der Größenverteilungen formulieren. Wird die unterschiedliche Diffusivität der verschiedenen Größenklassen berücksichtigt in der Form

$$D_j = j^{-\frac{2}{3}} D_1 \quad (16)$$

wobei  $D_1$  der Diffusionskoeffizient für das kleinste Rußteilchen ist, ergibt sich

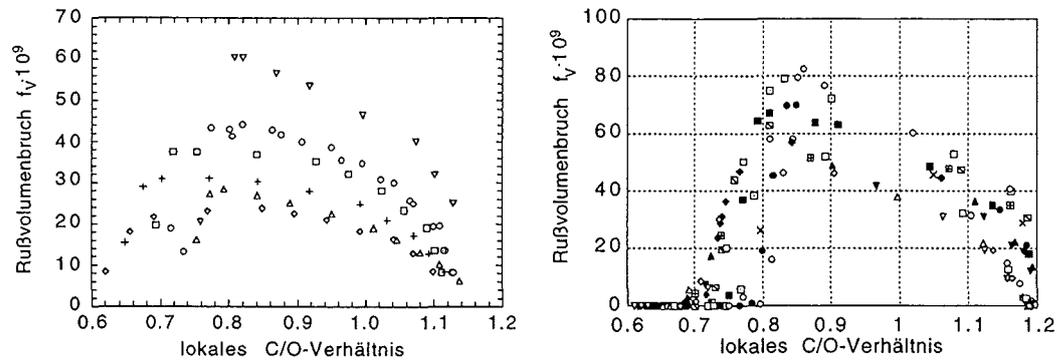
$$-\rho \frac{\chi}{2Le_1} \frac{\partial^2 \mu_{(r-2/3)}/\rho}{\partial Z^2} + \frac{1}{4} \frac{\partial \rho \chi}{\partial Z} \left[ \frac{\partial \mu_r / \rho}{\partial Z} - \frac{1}{Le_1} \frac{\partial \mu_{(r-2/3)}/\rho}{\partial Z} \right] = w(\mu_r). \quad (17)$$

Für  $Le = 1$  reduziert sich Gleichung (17) auf eine zu Gleichung (14) analoge Form.  $w(\mu_r)$  enthält alle Prozesse die zur Bildung von Ruß beitragen, siehe Gleichung (5), also

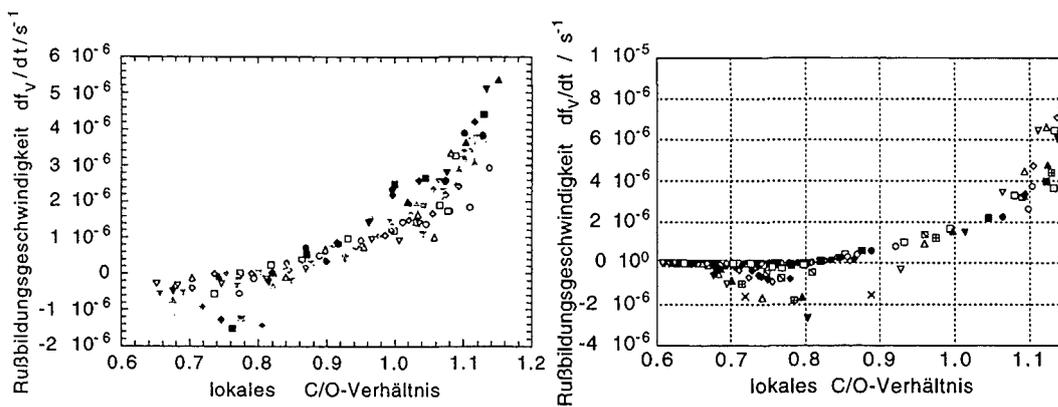
$$\begin{aligned} w(\mu_r) = & w(\mu_r)_{\text{Teilchenbildung}} \\ & + w(\mu_r)_{\text{Kondensation}} \\ & + w(\mu_r)_{\text{Koagulation}} \\ & + w(\mu_r)_{\text{Oberflächenwachstum}} \\ & + w(\mu_r)_{\text{Oxidation}} \end{aligned} \quad (18)$$

Die Quellterme der Momente  $\mu_r$  enthalten auch höhere bzw. gebrochene Momente, die ebenfalls berechnet bzw. durch Interpolation erhalten werden [12,13]. Die Beiträge der einzelnen Prozesse zur Gesamtgeschwindigkeit lassen sich in Momentenformulierung schreiben [12,13]. Zur numerischen Simulation der Teilchenzahldichte und des Rußvolumenanteils genügt die Berechnung der nullten und ersten Momente. Die berechneten Rußvolumenbrüche und Rußbildungsgeschwindigkeiten für die in Abbildung 3 dargestellten Gegenstromdiffusionsflammen sind in Abbildung 4 mit experimentellen Werten verglichen. Abbildung 4 zeigt, daß für die Rußvolumenbrüche in der Flameletdarstellung keine einheitlichen Profile existieren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Rußvolumenbruch sehr empfindlich auf kleine Änderungen in den Bildungsgeschwindigkeiten reagiert, die z.B. durch geringe Unterschiede in den Randbedingungen der vorgemischten Flammen, insbesondere der Temperatur, verursacht sind [15,16]. Die Bildungsgeschwindigkeiten im unteren Teil der Abbildung lösen diese

“Feinstruktur” kaum auf. Andererseits zeigt die Abbildung 4, daß für die Modellierung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen unter rußenden Bedingungen im Flamelet-Regime das Flameletkonzept verwendbar ist.



**Abb. 4a,b:** Rußvolumenbrüche in partiell vorgemischten laminaren Gegenstromdiffusionsflammen, Vergleich Messung (links) und Rechnung (rechts)



**Abb. 4c,d:** Rußbildungsgeschwindigkeiten in partiell vorgemischten laminaren Gegenstromdiffusionsflammen, Vergleich Messung (links) und Rechnung (rechts). Die unterschiedlichen Symbole geben jeweils unterschiedliche Randbedingungen wieder, Einzelheiten siehe [15]

### 4.3 Flameletkonzept für rußende Diffusionsflammen

Für die numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung im Flamelet-Regime können die oben dargestellten Zusammenhänge verwendet werden: Mit einem geeigneten Verfahren wird das Strömungsfeld und das Feld des Mischungsanteils  $Z$  berechnet. Die Kopplung der chemischen Reaktionen und der Bildung und Oxidation von Ruß an das Strömungsfeld erfolgt dann mit Beziehungen der Form

$$\Phi = \int_0^1 \int_0^\infty \Phi(Z, \chi) P(Z, \chi; \mathbf{x}, t) d\chi dZ \quad (19)$$

Hierbei steht  $\Phi$  für skalare Größen wie die Massenbrüche der chemischen Spezies  $Y_i$ , Temperatur  $T$  oder die gesuchten Momente  $\mu_r$  der Größenverteilung der Rußteilchen.  $\Phi(Z, \chi)$  sind die durch Lösung der Gleichungen (13), (14) und (17) erhaltenen Flamelet-Strukturen.  $P(Z, \chi; \mathbf{x}, t)$  ist eine gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung für den Mischungsanteil  $Z$  und die skalare Dissipationsrate. Diese läßt sich im allgemeinen faktorisieren [17]  $P(Z, \chi) = P(Z) \cdot P(\chi)$ . Im laminaren Fall sind die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen Dirac-Delta-Funktionen  $P(Z) = \delta[Z - Z(\mathbf{x}, t)]$  und  $P(\chi) = \delta[\chi - \chi(\mathbf{x}, t)]$ . Im turbulenten Fall ist  $P(\chi)$  durch eine logarithmische Normalverteilung zu beschreiben [17],  $P(Z)$  kann durch Annahmen über die Form oder durch Lösung einer entsprechenden Transportgleichung dargestellt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zusätzlich zum Strömungsfeld und dem Feld des Mischungsanteils, aus dem sämtliche chemischen Spezies und die Temperatur über die separat oder simultan berechnete Flamelets mit dem Strömungsfeld zu koppeln sind, eine weitere Erhaltungsgleichung für das erste Moment der Teilchengrößenverteilung der Rußteilchen, die dem Rußvolumenbruch proportional ist, der Form

$$L(\mu_1) = w_{\mu_1}(Z, \chi; \mathbf{x}, t) \quad (20)$$

zu lösen. In Gleichung (20) ist  $L$  der entsprechende Transportoperator für z.B. diffusiven, konvektiven und thermophoretischen Transport der Rußteilchen und  $w_{\mu_1}$  der Quellterm, der aus der Ruß-Nettobildungsgeschwindigkeit abzuleiten ist. Diese wiederum kann separat in Abhängigkeit des Mischungsanteils und der skalaren Dissipationsrate mit Hilfe von Gleichung (17) und (18) unter Verwendung des in Abschnitt 2 dargestellten mechanistischen Modells berechnet werden. Die Einkopplung in die Transportgleichung (20) erfolgt über die lokalen Werte des Mischungsanteils und der skalaren Dissipationsrate. Für turbulente Flammen ist  $L$  ein geeigneter turbulenter Transportoperator, in dem die entsprechenden Turbulenzmodelle enthalten sind. Außerdem ist im turbulenten Fall  $w_{\mu_1}$  in geeigneter Weise zu mitteln, z.B. durch die Wichtung mit einer zutreffenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion,  $\bar{w}_{\mu_1} = \int_0^1 \int_0^\infty w_{\mu_1}(Z, \chi) \cdot P(Z, \chi; \mathbf{x}, t)$ .

#### 4.4 Beispiel: laminare Ethin/Luft Diffusionsflamme aus [18]

Als Beispiel für die Anwendung des oben dargestellten Konzeptes soll im folgenden die Rußbildung und -oxidation in einer laminaren Diffusionsflamme berechnet werden, die experimentell in [18] untersucht worden ist. Es handelt sich dabei um eine Ethin-Luft-Flamme mit konzentrischer Strömung von Brennstoff und Oxidans. Brennstoff ist eine Mischung aus 31.75% Ethin in 68.25% Stickstoff. Die Messung der Rußkonzentration erfolgte durch Lichtstreuung/Extinktion. Die numerische Simulation dieser Flamme erfolgte durch Anwendung der allgemeinen Transportgleichung in axialsymmetrischer Formulierung für niedrige Machzahlen

$$L(\phi) = \frac{\partial(\rho u_j \phi)}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right] = w_\phi \quad (21)$$

für

Gesamtmassenerhaltung:  $\phi = 1$ ;  $w_\phi = \Gamma_\phi = 0$ ,

Axialen Impuls:  $\phi = u$ ;  $\Gamma_\phi = \eta$ ;

$$w_u = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \eta \frac{\partial v}{\partial x} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \eta \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} \right) \right] + \rho g_i$$

In der obigen Gleichung bedeuten  $\rho g_i$  Auftriebseffekte.

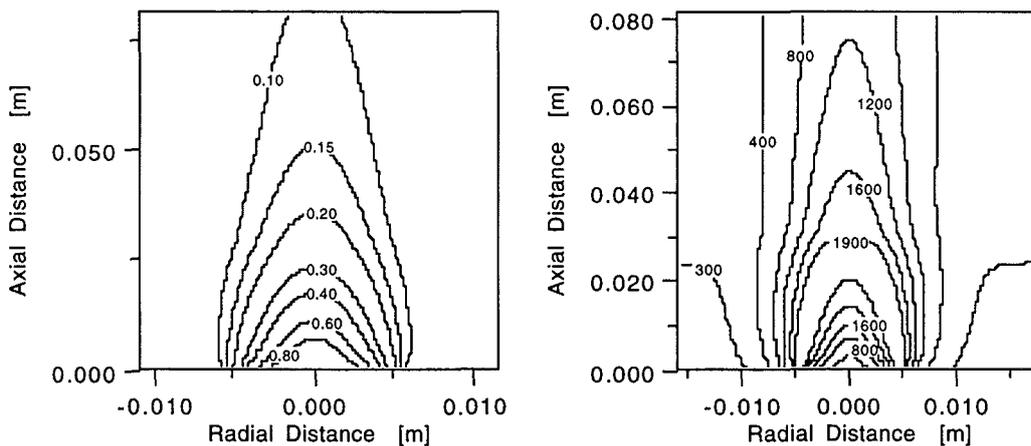
Radialen Impuls:  $\phi = v$ ;  $\Gamma_\phi = \eta$ ;

$$w_v = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \eta \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \eta \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} \right) \right]$$

Mischungsanteil:  $\phi = Z$ ;  $\Gamma_Z = \eta / \sigma_\phi$ ;  $\sigma_\phi = 0.7$ ;  $w_\phi = 0$ .

Das resultierende Gleichungssystem wird mit einem zweidimensionalen Löser für elliptische Strömungsprobleme unter Anwendung finiter Volumen gelöst. Zur Vermeidung numerischer Diffusion wird ein Differenzenschema mit höherer Ordnung (QUICK) verwendet. Das System von nichtlinearen Gleichungen wird mit einem ADI-Verfahren gelöst, die Druckkorrektur erfolgt mit dem SIMPLER-Algorithmus. Zur Berechnung der Dichte wird die thermische Zustandsgleichung eingesetzt. Die chemischen Reaktionen werden entsprechend  $Y_i = f(Z, \chi; \mathbf{x}, t)$  und  $T = f(Z, \chi; \mathbf{x}, t)$  an das Strömungsfeld

gekoppelt, wobei die Flameletstrukturen mit dem in Abschnitt 3 kurz diskutierten Mechanismus für die Verbrennung von Ethin berechnet wurden. Als Ergebnis sind in Abbildung 5 die Profile für die Temperatur und den Mischungsanteil in der untersuchten Flamme angegeben. Für die angewendete Verdünnung des Brennstoffs liegt der stöchiometrische Mischungsanteil bei 0.2. Die Kontur mit diesem Mischungsanteil repräsentiert die ungefähre Lage der Flamme in Abbildung 5a. Die berechnete Flammenhöhe von etwa 38 mm stimmt gut mit der gemessenen Flammenhöhe nach [18] von 42.2 mm überein. Die maximale Flammentemperatur ist etwa 2180 K. Die adiabate Flammentemperatur wird nicht erreicht, da in den Flameletberechnungen Wärmeverlust durch Strahlung berücksichtigt wurde. Die Bildung und Oxidation von Ruß wurde durch die Lösung einer Transportgleichung (20) für das erste Moment der Rußteilchengrößenverteilung berechnet. Abbildung 6 gibt die Beiträge der verschiedenen Prozesse, die zur Bildung und Oxidation von Ruß beitragen, in Abhängigkeit des Mischungsanteils wieder. Die skalare Dissipationsrate von  $\chi = 10 \text{ s}^{-1}$  entspricht einer Höhe von etwa 7 mm über dem Brenner, vergleiche Abbildung 6d.



**Abb. 5a,b:** Mischungsanteil (links) und Temperatur (rechts) in der laminaren Ethin/Luft Diffusionsflamme aus [18]

Der Ruß wird in der Hauptsache durch Oberflächenwachstum gebildet, welches von leicht überstöchiometrischen Bedingungen bis ins sehr brennstoffreiche Gebiet abläuft. Die maximale Bildungsgeschwindigkeit durch Oberflächenwachstum liegt bei leicht überstöchiometrischer Zusammensetzung, bei der die Temperatur etwa um 1800 K liegt und bei der die Konzentration der H-Radikale hoch ist. Der Beitrag der Partikelneubildung ist vergleichsweise gering und die Oxidation der Rußteilchen findet im unterstöchiometrischen Bereich der Gemischzusammensetzung statt. Die Ge-

samtgeschwindigkeit der Rußbildung ist in Abbildung 7a für verschiedene skalare Dissipationsraten aufgetragen. Die maximalen Bildungsgeschwindigkeiten nehmen mit abnehmender Dissipationsrate ab. Dies ist durch die steigende Temperatur verursacht, die die "Kohlenstoffaddition" zurückdrängt. Bei sehr kleinen skalaren Dissipationsraten sinkt die Temperatur aufgrund des starken Strahlungsverlustes wieder, so daß die Bildungsgeschwindigkeit wieder zunimmt.

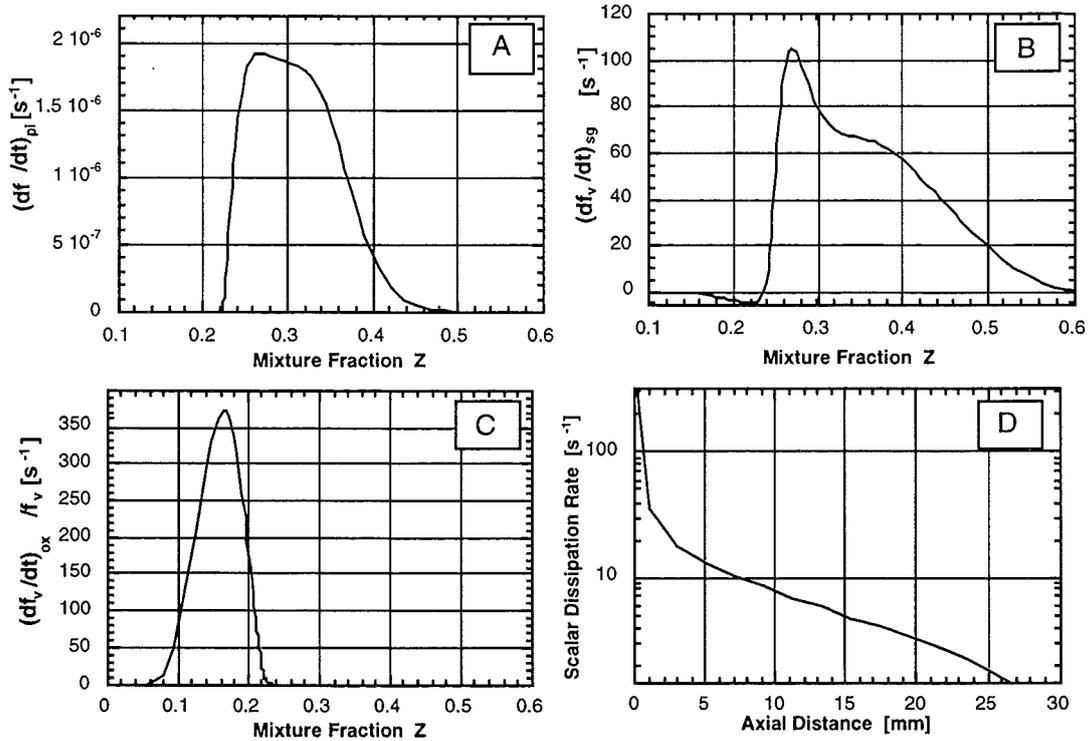


Abb. 6a,b,c,d: Flamelet-Profile für Teilchenneubildung (a), Oberflächenwachstum (b), Oxidation (c) der Rußteilchen in der laminaren Ethin/Luft Diffusionsflamme aus [18]. Die berechnete skalare Dissipationsrate ist in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner aufgetragen

Aus den Abbildungen 5a, 6d und 7a lassen sich schließlich die Profile der einzelnen Beiträge zur Bildungsgeschwindigkeit von Ruß gewinnen, die in Abbildung 7b in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner angegeben sind. Die Abbildung zeigt sehr deutlich, daß bei dieser Diffusionsflamme Teilchenbildung, Oberflächenwachstum und Oxidation örtlich getrennt voneinander ablaufen. Die Oxidation verläuft in der Hauptsache durch OH-Radikale.

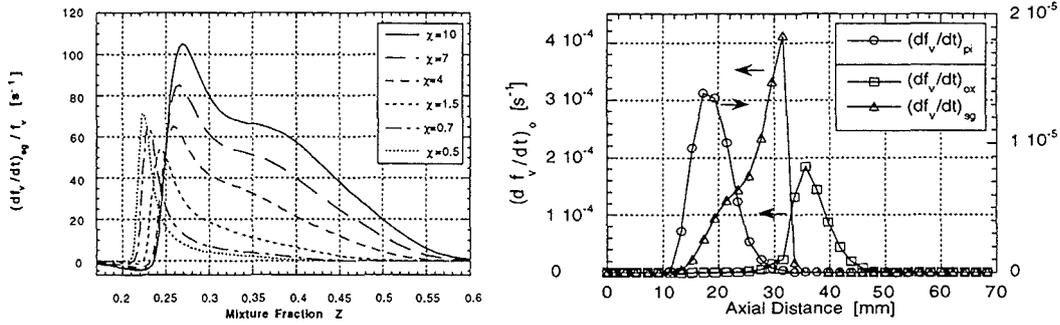


Abb. 7a,b: Rußbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der skalaren Dissipationsrate und axiale Profile der Rußbildungsgeschwindigkeiten in der laminaren Ethin/Luft Diffusionsflamme aus [18]

Die Abbildung 8 zeigt einen Vergleich der gemessenen axialen Profile der Rußkonzentration mit den berechneten Werten sowie das berechnete Feld der Rußvolumenanteile. Die Übereinstimmung zwischen Messungen und Rechnungen ist im Rahmen der Genauigkeit der Meßwerte gut. Die Empfindlichkeit der Ergebnisse der numerischen Simulation gegenüber Änderungen der Geschwindigkeiten des Oberflächenwachstums ist relativ groß. Dies ist verständlich, da auch in dieser Diffusionsflamme der größte Teil des Rußes durch Oberflächenwachstum gebildet wird. Diese Empfindlichkeit geht auch aus der Abbildung 4a und b hervor, in der die unterschiedlichen Profile des Rußvolumenanteils in Abhängigkeit des Mischungsbruchs (ausgedrückt durch das lokale C/O-Verhältnis) auf relativ geringe Unterschiede in den Temperaturen der sauerstoffreichen Flammen zurückgeführt werden können.

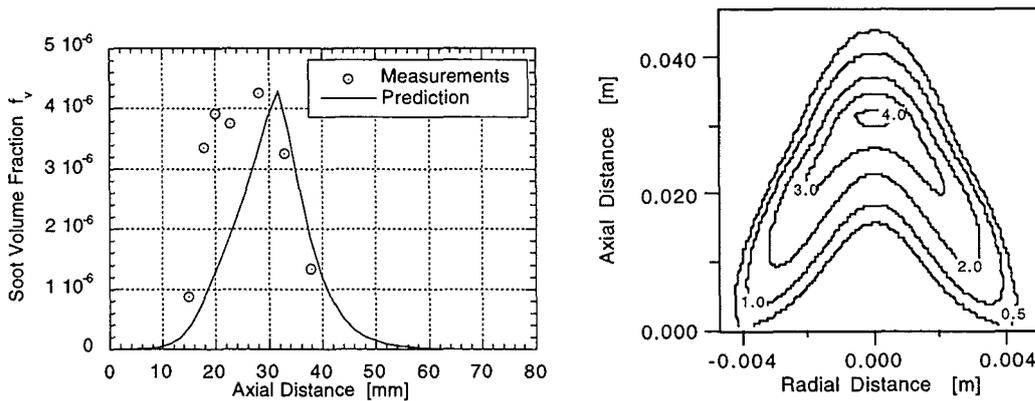


Abb. 8a,b: Axiale Profile und Feld der Rußvolumenbrüche in der laminaren Ethin/Luft Diffusionsflamme aus [18]

## 6. Literatur

- [1] B.S. Haynes, H.Gg. Wagner, Z. Phys. Chem. N.F., **133**, 201 (1982)
- [2] H. Bockhorn, F.Fetting, A. Heddrich, G. Wannemacher, 20th Symposium (International) on Combustion, S. 403, The Combustion Institute, Pittsburgh 1985
- [3] L. Baumgärtner, H. Jander, H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 1077 (1983)
- [4] H. Böhm, D. Hesse, H. Jander, B. Lüers, J. Pietscher, H. Gg. Wagner: 22nd Symposium (International) on Combustion, S. 403, The Combustion Institute, Pittsburgh 1988
- [5] H. Böhm, M. Bönig, Ch. Feldermann, H. Jander, G. Rudolph, H. Gg. Wagner: in H. Bockhorn (Hrsg.), Soot Formation in Combustion - Mechanisms break and Models, S. 145, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1994)
- [6] H. Bockhorn, F. Fetting, A Heddrich, G. Wannemacher, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 819 (1987)
- [7] J. Nagle, R.F. Strickland-Constable: Proceedings of the Fifth Conference on Carbon, p.154, Pergamon Press, London (1962)
- [8] K.G. Neoh, J.B. Howard, A.F. Sarofim: Particulate Carbon: Formation during Combustion, D.C. Siegla, G.W. Smith, G.W. (Hrsg.), Plenum Press, New York (1981)
- [9] M. Frenklach, H. Wang, Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p. 559, The Combustion Institute, Pittsburgh 1990
- [10] F. Mauß, Th. Schäfer, H. Bockhorn, Combust. Flame **99**, 697 (1994)
- [11] J. Warnatz, C. Chevalier: Combustion Chemistry, W.C. Gardiner jr.(Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1993
- [12] F. Mauß, B. Trilken, H. Breitbach, N. Peters: Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models, H. Bockhorn (Hrsg.), S. 325, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1994
- [13] M. Frenklach, H. Wang: Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models, H. Bockhorn (Hrsg.), S. 162, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1994
- [14] N. Peters, Twenty-First Symposium (International) on Combustion, S. 2131, The Combustion Institute, Pittsburg 1986
- [15] Th. Schäfer, F. Mauß, H. Bockhorn, F. Fetting, Z. Naturforsch., **50a**, 1009, (1995)
- [16] M. Balthasar, A. Heyl, F. Mauß, F. Schmitt, H. Bockhorn, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh im Druck
- [17] F.Behrendt, H.Bockhorn, B.Rogg, J.Warnatz: Complex Chemical Reacting Systems Mathematical Modelling and Simulation, J.Warnatz, W.Jaeger (Hrsg.), S. 376, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987
- [18] A. Gomez, M. G. Littman, I.Glassman, Combust. Flame, **70** , 225 (1987)

# Berechnung der Konzentrationsverteilung in den Partikeln eines Festbetts während der Verbrennung

Bernhard Peters

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik  
Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe

## 1 Einleitung

Gegenstand dieser Veröffentlichung ist es, eine Methode zur Berechnung der instationären, eindimensionalen Konzentrations- und Temperaturverteilungen für Partikel in einem Festbett unter Einfluß von Wärme- und Stofftransport während der heterogenen Verbrennung zu beschreiben.

Wegen der großen Abfallmengen, die heute besonders in Industrieländern produziert werden, ist die Beherrschung dieser Mengen ein stetig anwachsendes Problem. Herkömmliche Methoden der Deponierung werden in Zukunft versagen, da nicht ausreichend Platz vorhanden ist, und Langzeiteffekte wie Verseuchung des Grundwassers kaum vermieden werden können. Eine Alternative stellt die Verbrennung von Abfallstoffen in Verbrennungsanlagen dar. Mit diesem Konzept können die Müllmengen um 80 % reduziert werden und die freigesetzte Energie kann unter Umständen zur Fernwärme oder Stromerzeugung genutzt werden. Da aber die Müllverbrennung einen relativ jungen Forschungszweig darstellt, ist bisher nur wenig Wissen über diesen Prozeß verfügbar. Aus diesem Grunde sind Untersuchungen der chemisch-physikalischen Phänomene der heterogenen Verbrennung von Partikeln im Festbett, die wesentlich das Gesamtverhalten des Prozesses bestimmen, auf experimenteller und theoretischer Basis notwendig.

Wegen der Komplexität des Strömungs- und Verbrennungsprozesses in einem Festbett, können experimentelle und theoretische Untersuchungen nur erfolgreich sein, wenn sie an wohl definierten Teilprozessen ansetzen. Der Gesamtprozeß kann in guter Näherung in die Strömung durch die Zwischenräume des Festbetts verbunden mit homogener Verbrennung, die Bewegung der Partikel im Festbett und die Mechanismen innerhalb und an der Oberfläche des Partikels unterteilt werden. Während die Gasströmung und die Bewegung der Partikel Gegenstand anderer Untersuchungen [1], [2] ist, werden die Verbrennungsprozesse des Partikel betreffend in dieser Studie behandelt.

Grundsätzlich durchläuft ein Partikel in einem Verbrennungssofen drei Hauptphasen: Aufheizung mit gleichzeitiger Verdunstung gefolgt von Vergasung und Pyrolyse und anschließender heterogener Verbrennung. Obwohl während dieser Teilprozesse eine Vielzahl

von verschiedenen Produkten entsteht, können aufgrund der absoluten Mengen fünf relevante Zersetzungsprozesse, wie in Bild 1 skizziert, identifiziert werden.

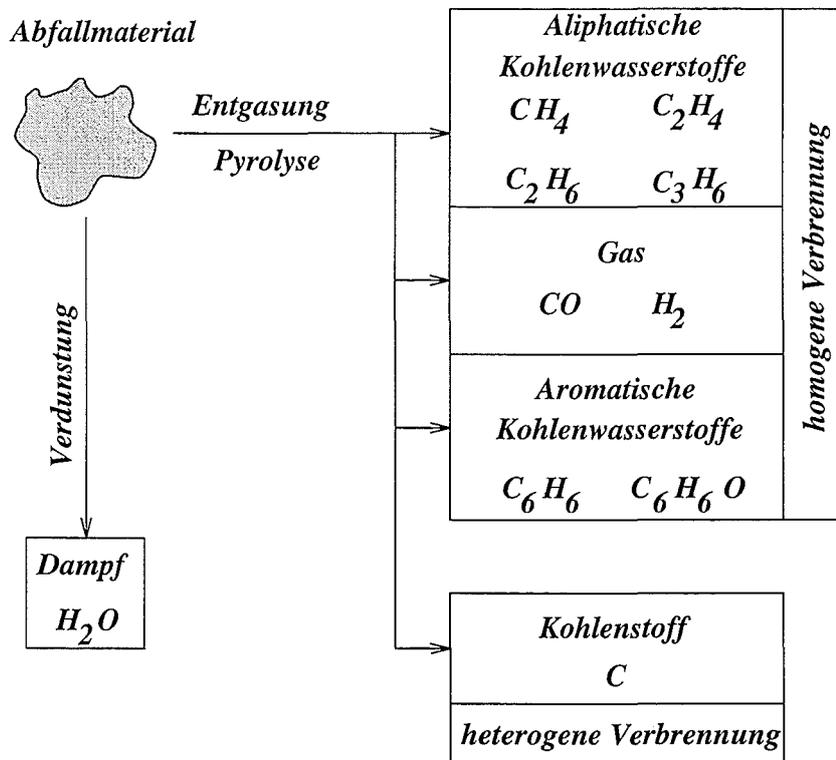


Abbildung 1: Hauptzersetzungsprozesse in einem Abfallpartikel

Während der ersten Phase des Aufheizens verdunstet Wasser. Bei höheren Temperaturen finden Zersetzungen statt, die im wesentlichen Wasser, Kohlenmonoxid, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe liefern [3]. Nach dem diese Prozesse beendet sind, beginnt die heterogene Verbrennung, die in dieser Studie untersucht wird. Eine Zusammenfassung der zu diesem Komplex veröffentlichten Literatur befindet sich im folgenden Beitrag [4].

## 2 Beschreibung der Methode

### 2.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Reaktion zwischen Feststoffpartikeln und Sauerstoff aus der Umgebung quantitativ beschrieben. Partikel ohne Porosität und damit ohne diffusiven Stofftransport werden von diesen Betrachtungen ausgeschlossen, da sie ohnehin kaum technische Relevanz haben.

Abhängig davon, ob die Reaktionsrate größer als die Transportgeschwindigkeit ist, erhält man das sogenannte shrinking unreacted core Modell. Für den gegenteiligen Fall, daß die Transportrate über die Reaktionsrate dominiert, leitet man das reacting core Modell ab. Dieses Modell führt zu fast konstanten Profilen bezüglich der Temperatur und der

Konzentrationen über dem Radius, wo hingegen das unreacted core Modell starke Gradienten erzeugt wie es exemplarisch in Bild 2 für zwei verschiedenen Zeitschritte gezeigt ist.

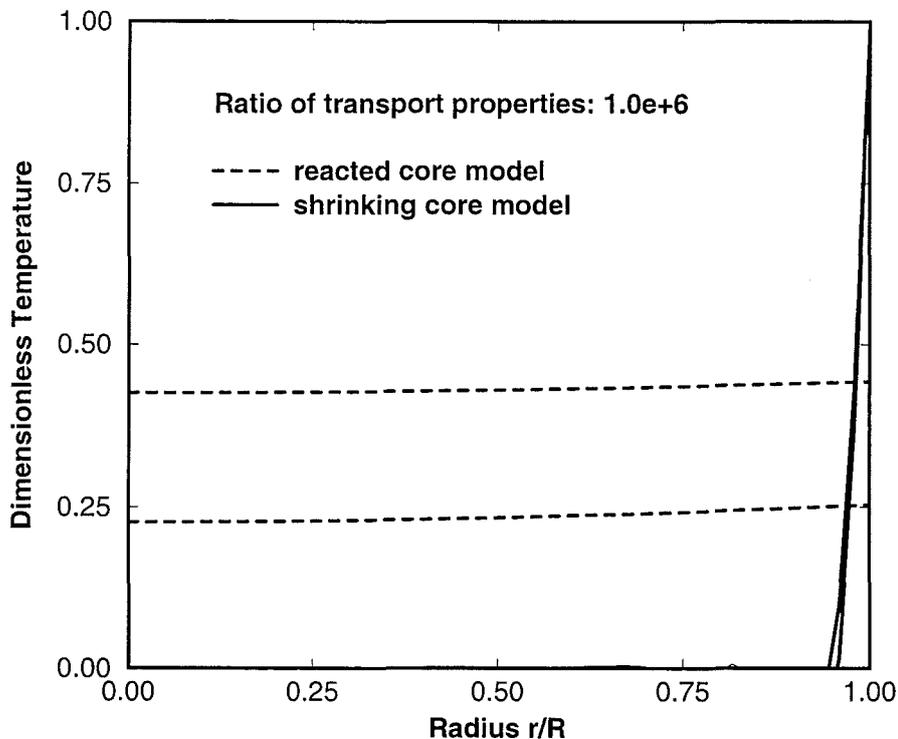


Abbildung 2: Temperaturprofile

Hingegen sind viele andere Fälle, in denen das Profil bis zu einem gewissen Grad in das Partikel eindringt, nicht durch diese beiden Modelle erfasst. Da ein Partikel während der Verbrennung verschiedene Temperaturen durchläuft, können Reaktionsrate und Transportgeschwindigkeit vergleichbare Größenordnungen annehmen. In diesem Fall versagen die obengenannten Modelle und geben unzuverlässige Resultate. Aus diesem Grunde soll die Methode, die in dieser Studie behandelt wird, nicht nur auf die beiden genannten Fälle anwendbar sein, sondern soll auch den dritten Bereich zwischen den beiden Grenzfällen erfassen.

## 2.2 Gleichungen und Annahmen

Um das Temperatur- und Konzentrationsverhalten in einem Partikel während des Aufheizens mit Verdunstung, der Pyrolyse und der anschließenden heterogenen Verbrennung hinreichend genau zu beschreiben, wird hier ein differentieller Ansatz gewählt. Allerdings ist ein dreidimensionaler Ansatz für alle Partikel in einem Festbett wegen mangelnder Computerressourcen nicht möglich, wo hingegen ein eindimensionales, instationäres Modell eine ausreichende Auflösung mit vertretbaren Rechenzeiten ergibt.

Um entsprechende Erhaltungsgleichungen zu formulieren, müssen Kenntnisse über die Geometrie vorliegen, was im Fall von Abfallstoffen sehr schwierig erscheint. Abfallpartikel liegen in verschiedenen Formen mit einem großen Oberflächen zu Volumenverhältnis vor, was aber erstaunlicherweise den chemischen Prozeß nur geringfügig beeinflusst wie in Bild 3 gezeigt.

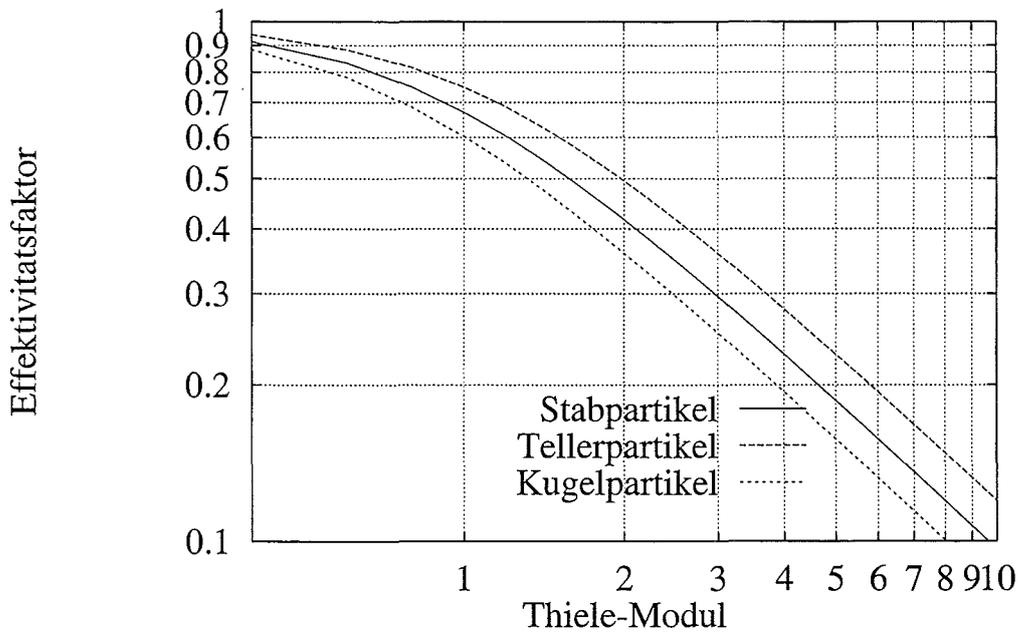


Abbildung 3: Effektivitätsfaktor über Thiele-Modul

Der Thiele-Modul stellt ein Verhältnis von chemischer zu diffusiver Zeitskala dar, während der Effektivitätsfaktor die Relation von chemischer Reaktion auf der inneren Oberfläche und der äußeren Oberfläche angibt.

$$Th = \frac{kS_i r^2}{D} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{3\Lambda^2} (3\Lambda \coth 3\Lambda - 1) \quad (2)$$

mit  $\Lambda$  als die Wurzel des Thiele-Moduls und  $k$ ,  $S_i$ ,  $r$  und  $D$  bezeichnen die Arrheniuskonstante, die inner Oberfläche, den Radius und den Diffusionskoeffizienten. Obwohl in der Darstellung die Partikelformen ein weites Volumen zu Oberflächenverhältnis überstreichen, fallen die Unterschiede im Effektivitätsfaktor nur moderat aus, was die Annahme einer repräsentativen Kugelgeometrie für verschiedene Partikelformen rechtfertigt.

Der Prozeß der heterogenen Verbrennung eines Kokspartikels nach beendeter Pyrolyse wird durch folgende Bruttoreaktion approximiert:



Adsorption und Desorption von Sauerstoff auf der inneren Oberfläche des Partikels wird durch die Langmuir-Isotherme beschrieben. Damit kann die Reaktionsrate wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dc_s}{dt} = kc_S c_{O_2,ad} \quad (4)$$

wobei  $k$  den Arrheniuskoeffizienten bedeutet und  $c_S$  und  $c_{O_2,ad}$  für die innere Oberfläche und den adsorbierten Sauerstoff stehen.

In ähnlicher Weise wird die Adsorption als ein Übergang der Gasmoleküle  $c_{i,g}$  in einen adsorbierten Zustand  $c_{i,ad}$  betrachtet.

$$c_{i,g} = c_{i,ad} \quad (5)$$

Dies führt zu der folgenden Adsorptionsrate.

$$\frac{dc_{i,ad}}{dt} = k_{ad}c_{i,g} \quad (6)$$

Dieselbe Methode angewendet auf die Desorption ergibt die folgende Reaktion

$$c_{i,ad} = c_{i,g} \quad (7)$$

mit der Desorptionsrate

$$\frac{dc_{i,g}}{dt} = k_{des}c_{i,ad} \quad (8)$$

Die Langmuir-Isotherme nimmt ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption an, was eine gute Näherung für viele technische Prozesse darstellt und zu folgendem Ausdruck für die adsorbierte Phase führt.

$$c_{i,ad} = \frac{k_{ad}}{k_{des}}c_{i,g} \quad (9)$$

Wird  $c_{i,ad}$  in Gleichung 4 durch Gleichung 9 ersetzt, so erhält man:

$$\frac{dc_s}{dt} = k \frac{k_{ad}}{k_{des}}c_{i,g}c_S \quad (10)$$

Diese Relation definiert eine Abbrandrate für Partikel und kann durch experimentelle Untersuchungen validiert werden.

Damit nimmt das gekoppelte System von Differentialgleichungen für Temperatur, Konzentration von Sauerstoff, Feststoff und innere Oberfläche ausgedrückt in Kugelkoordinaten folgendes Aussehen:

Konzentration:

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = r^2 D' \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial r} \right) + k c_S c_{O_2} \quad (11)$$

Feststoff:

$$\frac{\partial c_C}{\partial t} = k c_S c_{O_2} \quad (12)$$

Innere Oberfläche:

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = \frac{k c_S c_{O_2} M_C}{\rho_S \delta} \quad (13)$$

Temperatur:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = r^2 \lambda' \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k c_S c_{O_2} H_m \quad (14)$$

mit  $T$ ,  $k$ ,  $c_{O_2}$ ,  $c_C$  und  $c_S$  als Temperatur, Arrheniuskoeffizient, Konzentration von Sauerstoff, Feststoff und innere Oberfläche.  $M_C$  und  $\rho_S$  sind die Molmasse und die Feststoffdichte. Die Konstante  $\delta$  entspricht einer charakteristischen Porenabmessung und ist aus der inneren Oberfläche und dem Porenvolumen gebildet. Die Änderung des Porenvolumens wird durch die Verbrennung des Feststoffs hervorgerufen, wie es Gleichung 13 beschreibt. Die Transportkoeffizienten  $D'$  und  $\lambda'$  sind von denjenigen der reinen Gasphase abgeleitet, wobei die Porosität und die verwundenen Weglängen mit einem Faktor  $P$  und  $T$  berücksichtigt werden.

$$D' = D_g \frac{P}{T} \quad (15)$$

$$\lambda' = \lambda_g \frac{P}{T} \quad (16)$$

Folgende Randbedingungen gelten für Stoff- und Wärmetransport.

Stofftransport:

$$D' \frac{\partial c_{O_2}}{\partial r} = \beta (c_{O_2} - c_{O_2, \infty}) \quad (17)$$

Wärmetransport:

$$\lambda' \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha(T - T_\infty) \quad (18)$$

mit  $c_{O_2, \infty}$ ,  $T_\infty$ ,  $\beta$  und  $\alpha$  als umgebende Sauerstoffkonzentration und Temperatur und Stoff- und Wärmeübergangszahlen.

Für den Übergangskoeffizienten Gas-Feststoff wird eine empirische Korrelation auf der Grundlage der Colburn-Chilton Faktoren  $j_h$  benutzt [5].

$$j_h = 0.91 Re^{-0.51} \psi \quad (Re < 50) \quad (19)$$

$$j_h = 0.61 Re^{-0.41} \psi \quad (Re > 50) \quad (20)$$

Wobei der Colburn-Chilton Faktor  $j_h$  und die Reynoldszahl folgendermaßen definiert sind.

$$\begin{aligned} j_h &= \frac{h_{g \rightarrow s}}{c_p \rho \mathbf{v}} \left( \frac{c_p \mu}{\lambda} \right)_f^{2/3} \\ &= Nu Re^{-1} Pr^{-1/3} \end{aligned} \quad (21)$$

$$Re = \left( \frac{\rho \mathbf{v}}{a \mu \psi} \right)_f \quad (22)$$

In diesen Gleichungen bedeutet  $f$ , daß die entsprechenden Ausdrücke bei der "Filmtemperatur"  $T_f = 1/2(T_s + T_g)$  bestimmt werden. Die Variable  $\psi$  ist ein empirischer Koeffizient abhängig von der Partikelform ( $\psi = 1$  für die Kugel). Damit nimmt die Wärmeübergangsgleichung zwischen Gas und Feststoff folgende Form.

$$dQ = h_{g \rightarrow s} a V (T_s - T_g) \quad (23)$$

wobei  $V$  für das Bettvolumen (Feststoff plus Gas) und  $a$  für die Partikeloberfläche pro Bettvolumen steht.

Stoffübergangskoeffizienten werden analog mit folgendem Colburn-Chilton-Faktor  $j_d$  gebildet.

$$\begin{aligned} j_d &= \frac{k_{g \rightarrow s}}{\mathbf{v}} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)_f^{2/3} \\ &= Sh Re^{-1} Sc^{-1/3} \end{aligned} \quad (24)$$

Partikeldurchmesser	0.01 <i>m</i>
Molmasse	12 <i>kg/kmol</i>
Dichte	1000 <i>kg/m<sup>3</sup></i>
Diffusionskoeffizient	10 <sup>-7</sup> <i>m<sup>2</sup>/s</i>
Porosität	0.2
Spezifische innere Oberfläche	4500 <i>m<sup>2</sup>/kg</i>
Porenlänge	4.44 10 <sup>-8</sup> <i>m</i>
Reaktionskinetische Daten:	
Aktivierungsenergie	1.8 10 <sup>5</sup> <i>J/mol</i>
Frequenzfaktor	1.0 10 <sup>4</sup> <i>m/s</i>
Stoffübergangszahl	1 <i>m/s</i>

Tabelle 1: Partikelstoffwerte

mit  $c$  und  $D$  als Konzentration und Diffusionskoeffizienten. Die Größe  $k_{g \rightarrow s}$  bezeichnet die Stoffübergangszahl.

Das System von Differentialgleichungen wird mit der Methode der gewichteten Residuen [6],[7],[8] gelöst, was eine zeitliche Verteilung der relevanten Variablen über dem Radius ergibt.

### 3 Ergebnisse

Die Möglichkeiten der Methode werden mit Berechnungen zu den beiden Grenzfällen eines hohen und niedrigen Thiele-Moduls an einem Einzelpartikel demonstriert und mit experimentellen Daten soweit verfügbar verglichen. Weiterhin wird auch die grundsätzliche Anwendung der Methode auf ein Festbett gezeigt. Die Ergebnisse zeigen die Verläufe von Sauerstoff, Feststoff und innere Oberfläche über Radius und Zeit für isotherme Bedingungen bei einer Temperatur von 1300 K. Ebenso werden volumengemittelte Ergebnisse präsentiert. Die Berechnungen wurden ausgeführt für ein Kokspartikel mit den folgenden Eigenschaften, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Der Reaktionsprozeß wird wesentlich durch verfügbaren Sauerstoff bestimmt. Für gute Diffusionseigenschaften kann Sauerstoff bis ins Zentrum des Partikels vordringen und dort zum Verbrauch des Feststoffs beitragen wie es in Bild 3 für hohe Werte des Effektivitätsfaktors gezeigt ist. Bild 4 zeigt die Sauerstoffkonzentration über Radius und Zeit für einen Thiele-Modul von  $Th = 6.6 \cdot 10^{-2}$ .

Wegen des hohen Diffusionskoeffizienten ändert sich die Sauerstoffkonzentration kaum über dem Radius und nach einer kurzen Zeitdauer der Sauerstoffaufnahme nimmt sie stetig bis zum Ende der Abbrandzeit von ca. 7.5 s ab. Da Sauerstoff gleichermaßen gut über das ganze Partikelvolumen verteilt ist, wird Feststoff innerhalb des gesamten Volumens verbrannt, weshalb das Porenvolumen und damit die innere Oberfläche stetig ansteigen wie in Bild 5 gezeigt. Aus dem gleichen Grund nimmt die Feststoffkonzentration auch ohne merkliche Gradienten ab, wie es in Bild 6 zu sehen ist.

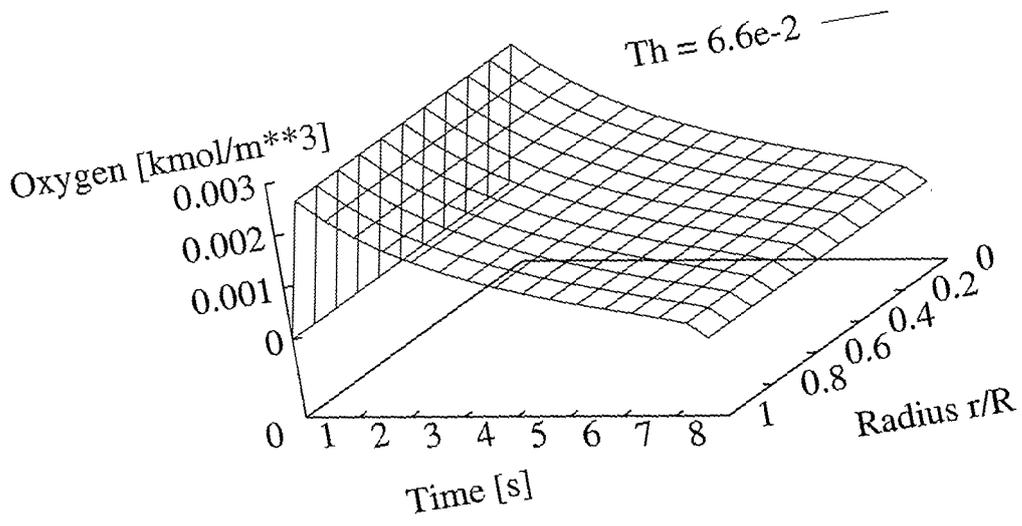


Abbildung 4: Sauerstoffverteilung im Partikel

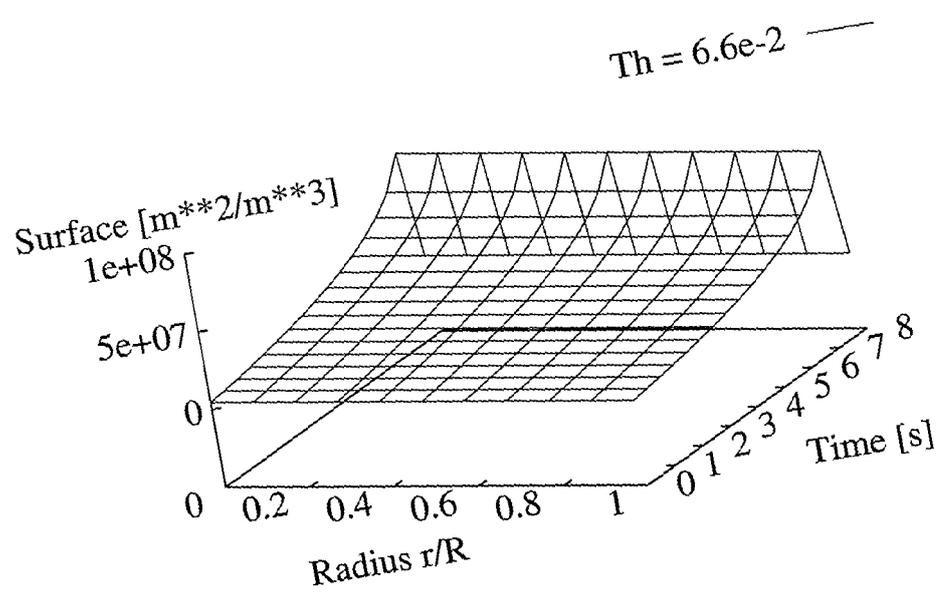


Abbildung 5: Verteilung der inneren Oberfläche im Partikel

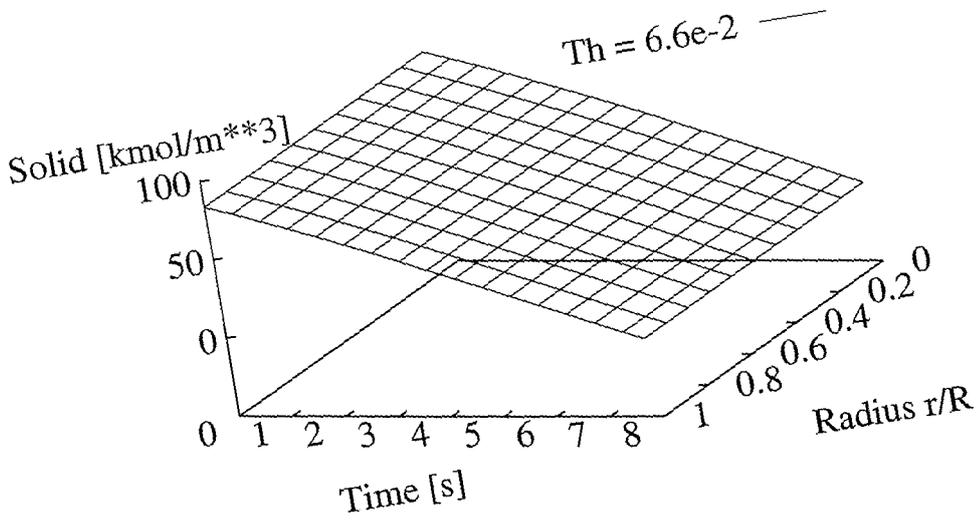


Abbildung 6: Feststoffverteilung im Partikel

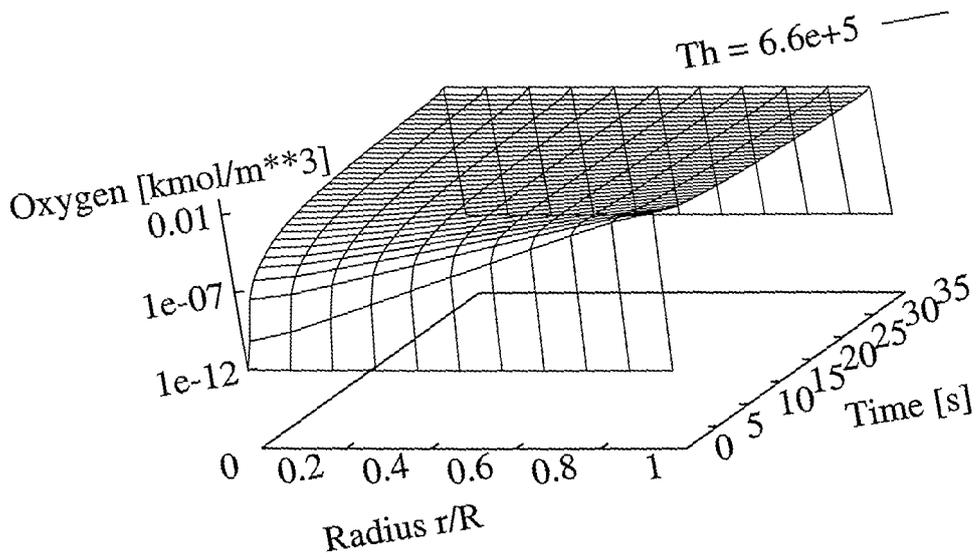


Abbildung 7: Sauerstoffverteilung im Partikel

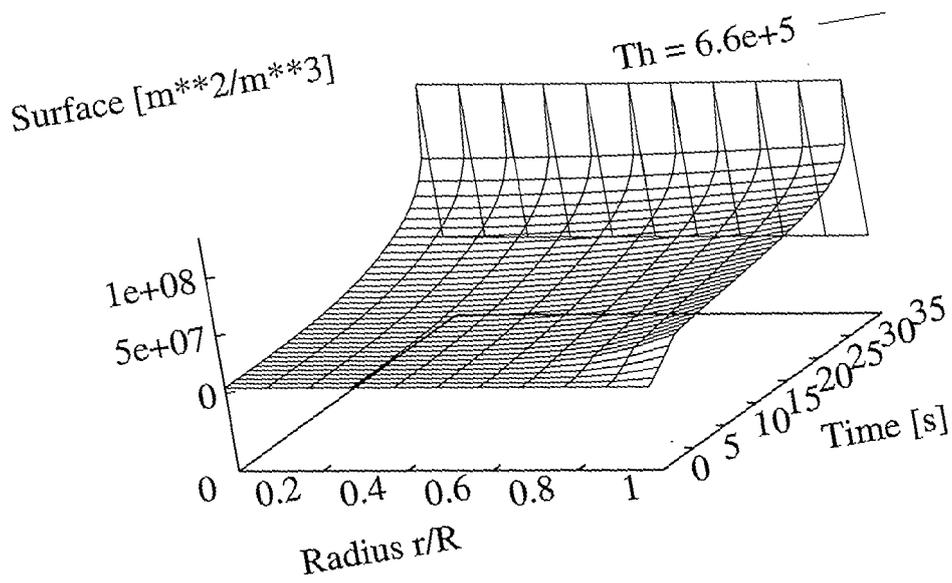


Abbildung 8: Verteilung der inneren Oberfläche im Partikel

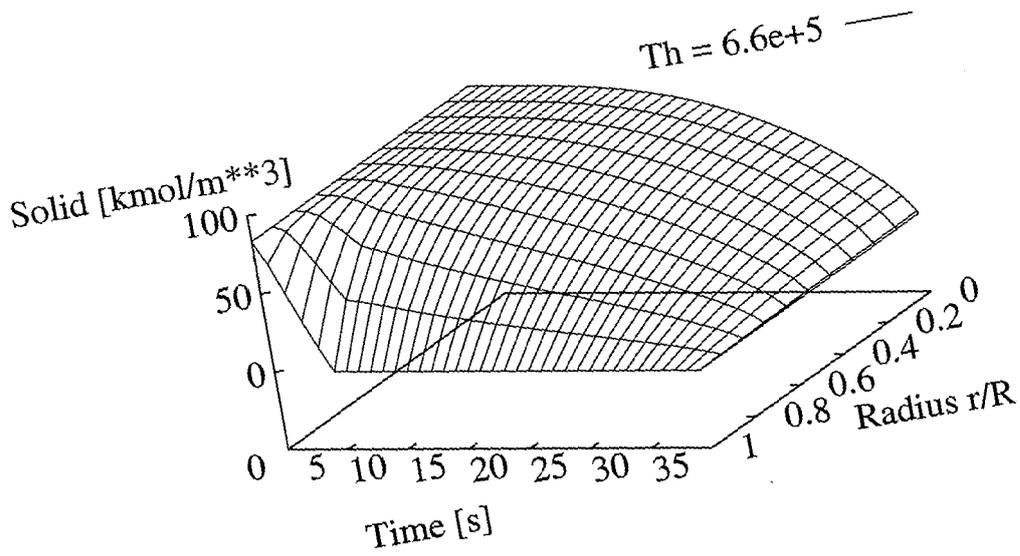


Abbildung 9: Feststoffverteilung im Partikel

Unterschiedliche Profile ergeben sich für den Fall eines Thiele-Moduls von  $Th = 6.6 \cdot 10^5$ , der dem shrinking core Modell entspricht. Die Verteilung von Sauerstoff innerhalb des Partikels während der Abbrandzeit ist in Bild 7 gezeigt. Verglichen mit Bild 4 mit annähernd konstanten Profilen über dem Radius zeigt die Sauerstoffverteilung hier große Gradienten zwischen dem Zentrum und der Partikelschale. Dadurch wird die Reaktion im Innern sehr gehemmt, wodurch sich eine Verlängerung der Ausbrandzeit auf 35 s ergibt. Ähnliches Verhalten kann für die Entwicklung der inneren Oberfläche in Bild 8 beobachtet werden.

Die Reaktion findet nur in einer äußeren Schicht nahe der radialen Koordinate  $r/R = 1$  statt, wo die innere Oberfläche stark ansteigt. Änderungen der inneren Oberfläche im weiter entfernten Partikelinnern machen sich erst nach 10 s bemerkbar, wobei radiale Gradienten gegen Ende der Abbrandzeit flacher werden. Ein ähnliches Verhalten kann für die Feststoffkonzentration beobachtet werden, die am Rand schneller als im Partikelinnern verbrannt wird.

In Bild 10 sind volumengemittelte Größen für die beiden hier vorgestellten Fälle der chemisch- und diffusionskontrollierten Verbrennung dargestellt.

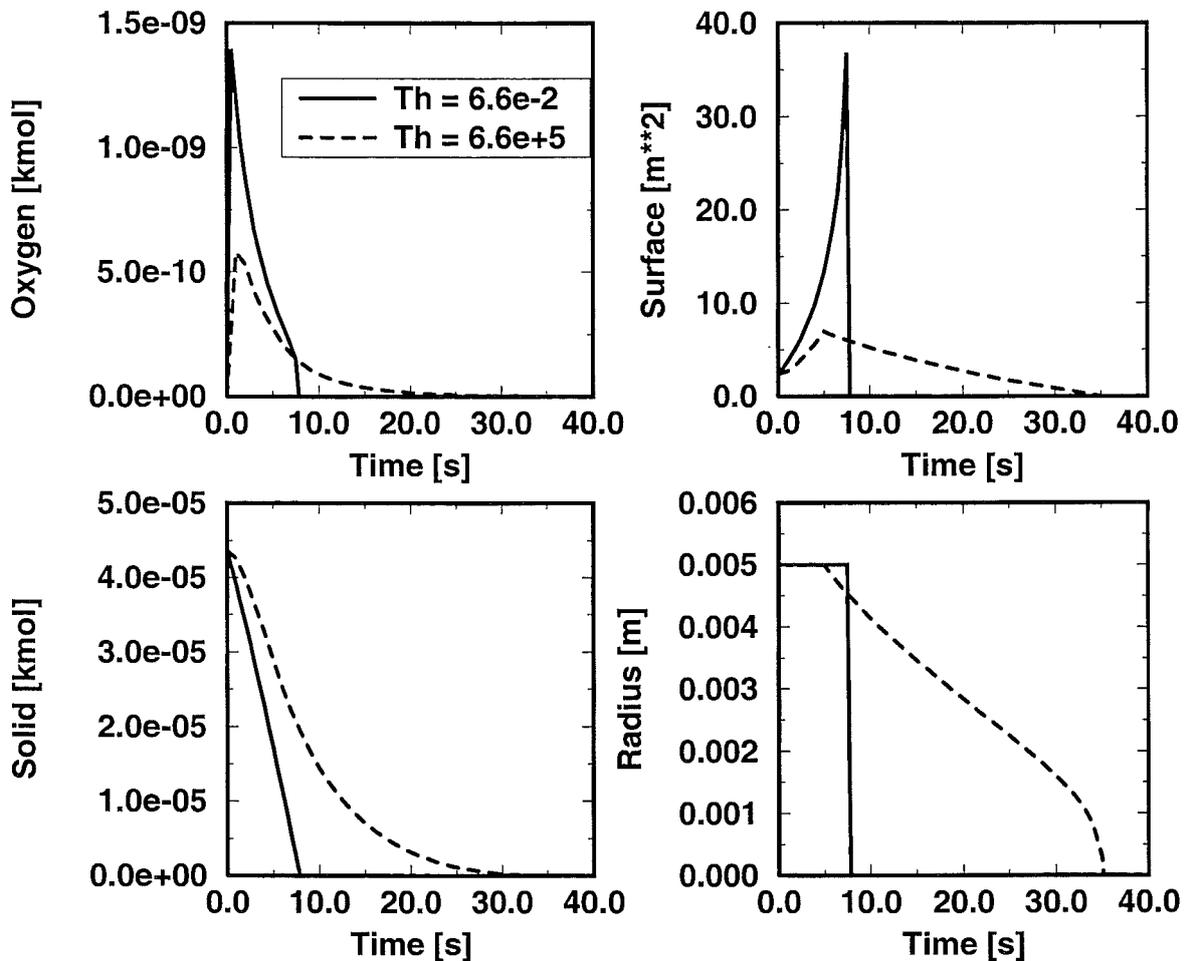


Abbildung 10: Volumengemittelte Größen

Wegen des geringen Diffusionswiderstandes für einen kleinen Thiele-Modul nimmt das Partikel in kurzer Zeit große Sauerstoffmengen auf, was für eine kürzere Abbrandzeit verantwortlich ist. Da für die chemisch kontrollierte Verbrennung keine Reduktion des Radius auftritt, steigt die innere Oberfläche monoton an, um gegen Ende der Abbrandzeit steil abzufallen. Das Profil für den diffusionskontrollierten Vorgang verhält sich unterschiedlich, da hier zwei konkurrierende Prozesse das Gesamtverhalten bestimmen. Die Reaktionen im äußeren Bereich vergrößern die innere Oberfläche, während das Schrumpfen des Partikels nach ca. 7 s die innere Oberfläche reduziert und damit das Zunehmen der inneren Oberfläche durch Verbrennung verhindert wird. Diese beiden Prozesse bestimmen das Gesamtprofil, was ebenso durch experimentelle Untersuchungen in seinen charakteristischen Eigenschaften bestätigt wurde [9].

Innerhalb des diffusionskontrollierten Regimes wird der Feststoffradius kontinuierlich mit dem Reaktionsfortschritt verringert, wo hingegen das Partikel im anderen Fall durch die Verbrennung von innen ausgehöhlt wird.

Die letzte Anwendung befaßt sich mit dem Festbett, wie es in Bild 11 und 12 für eine Verteilung von verschiedenen Partikelgrößen über der Ausdehnung des Festbetts zum Anfang und nach 20 s dargestellt ist.

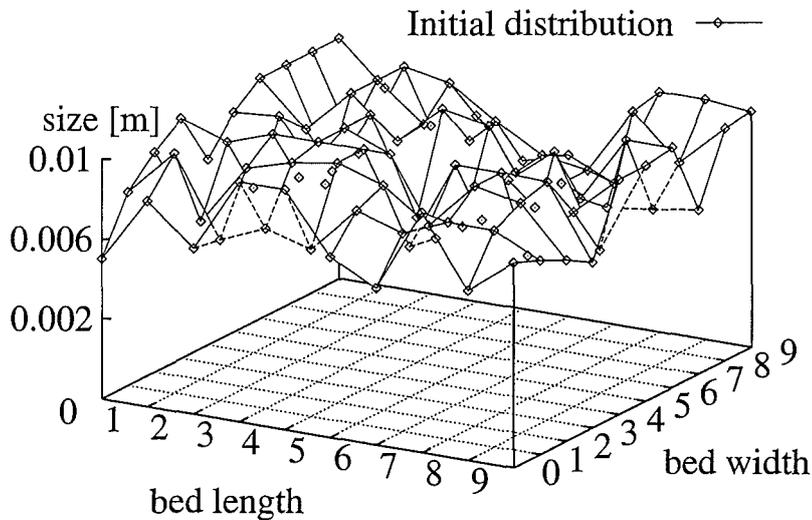


Abbildung 11: Anfangsverteilung der Partikelradien

Der Partikelradius wird entsprechend dem Reaktionsfortschritt reduziert, wobei kleinere Partikel schneller schrumpfen als größere Partikel, was auch durch experimentelle Ergebnisse unterstützt wird [10].

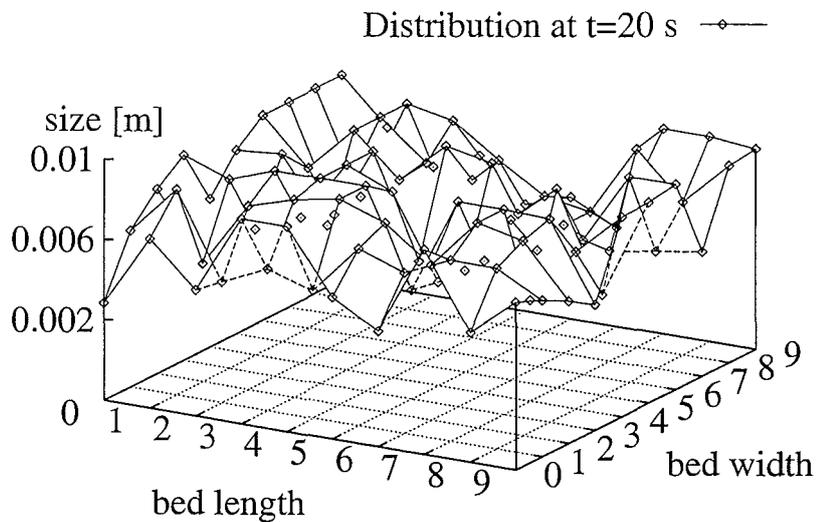


Abbildung 12: Verteilung der Partikelradien ( $t = 20$  s)

## 4 Zusammenfassung

Innerhalb dieser Arbeit wurde eine Methode zur Berechnung der instationären, eindimensionalen Verteilungen von Sauerstoff, innerer Oberfläche, Temperatur und Feststoff entwickelt. Die Methode ist gleichermaßen anwendbar auf ein Einzelpartikel als auch auf ein Festbett mit verschiedenen Partikelgrößen und Zusammensetzungen. Weiterhin überdeckt die Methode den Bereich zwischen chemisch- und diffusionskontrolliertem Verbrennungsbereich.

Das Differentialgleichungssystem wird semi-implizit mit der Methode der gewichteten Residuen gelöst und ist in TOSCA (Tools of Object-Oriented Software for Continuum Mechanic Applications) [11] implementiert. Charakteristische Größen wie Abbrandzeit und Profile zeigen, daß die Methode geeignet ist für weitere Anwendung und Entwicklung, wobei letzteres im Besonderen Strahlung zwischen Partikeln, ortsabhängige Stoffgrößen, die Verdampfung von Wasser und andere Zersetzungsmechanismen einschließt.

## Literatur

- [1] Peters B. Numerical simulation of devolatilization and combustion of waste material in packed beds. Technical report, Research Center Karlsruhe, KfK-Bericht-Nr. 5385, 1994.

- [2] B. Peters. A detailed model for devolatilization and combustion of waste material in packed beds. In *3rd European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Lissabon, 18.-21. April 1995*, 1995.
- [3] Schröder E. Stand des Entwurfs der Pyrolyseanlage PANTHA. Technical report, Forschungszentrum Karlsruhe, 1996.
- [4] Peters B. A method to describe concentration and temperature evolution within particles of a packed bed during combustion. In *Combustion Canada '96, Ottawa, Ontario, Canada, June 5 - 7, 1996*.
- [5] Bird R. B., Stewart W. E., and Lightfoot E. N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, 1960.
- [6] Taylor C. and Hughes T. G. *Finite element Programming of the Navier-Stokes equations*. Pineridge Press Limited, 1981.
- [7] Zienkiewicz O. *Methode der Finiten Elemente*. Carl Hanser Verlag, 1984.
- [8] Finlayson B. A. *The method of weighted residuals and variational principles*. Academic Press, 1972.
- [9] Wicke E. and Hedden K. Die Bedeutung der inneren Oberfläche und der Porendiffusion für die Verbrennung und Vergasung poröser Kohlen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 57:636 – 641, 1953.
- [10] Bartok W. and Sarofim A. F. *Fossil Fuel Combustion*. John Wiley & Sons, 1991.
- [11] Peters B. Efficient software development and use for engineering applications with TOSCA (Tools of Object-Oriented Programming for Continuum Mechanic Applications). In *CFD 96, Fourth Annual Conference of the CFD Society of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, June 2-4, 1996*.



## Computermodelle zur Rückhaltung von gas- und staubförmigen Schadstoffen in MVA's

H. Mätzing

Institut für Technische Chemie, Bereich thermische Abfallbehandlung,  
Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Bei Verbrennungsprozessen entstehen meistens gasförmige ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ) und staubförmige (Flugasche) Schadstoffe, deren Emission aufgrund ihrer Umwelt- und Gesundheitsschädlichkeit begrenzt werden muß. Im Forschungszentrum Karlsruhe wurde das Elektronenstrahlverfahren (ESV) zur simultanen  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  - Abscheidung aus Kraftwerksabgasen im Technikumsmaßstab untersucht. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde ein Computermodell des ESV (AGATE - Code) entwickelt, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären und Optimierungschancen zu erkennen. In ähnlicher Weise wird z.Z. ein Aerosolmodell entwickelt, mit dessen Hilfe das Verhalten kondensierbarer Schadstoffe in technischen Anlagen vorausberechnet wird. Es handelt sich dabei um Schadstoffe, die - je nach Umgebungsbedingungen - sowohl in der Gasphase wie auch in der Partikelphase auftreten können (Dioxine, Furane, PAH). Die Voraussagen des Aerosolmodells werden mit Hilfe experimenteller Untersuchungen getestet und verifiziert. Mit Hilfe des verifizierten Aerosolmodells lassen sich optimierte Abscheideverfahren für gas- und partikelförmig auftretende Schadstoffe konzipieren.

Beim Elektronenstrahlverfahren wird das heiße Rauchgas durch Zugabe von Wasser befeuchtet und auf ca. 80 °C abgekühlt und mit einer stöchiometrischen Menge Ammoniak versetzt. Das so konditionierte Rauchgas wird mit energiereichen Elektronen (300 - 800 keV) bestrahlt. Durch die Bestrahlung mit Elektronen wird im Rauchgas eine ähnliche Chemie initiiert, wie sie aufgrund der UV - Strahlung der Sonne in der freien Atmosphäre stattfindet.  $\text{NO}_x$  wird dabei durch OH - Radikale zu Salpetersäure oxidiert,  $\text{SO}_2$  zu Schwefelsäure. Der vorher zugegebene Ammoniak dient zur Neutralisation der Säuren und zur Bildung der festen Ammoniumsalze. Das Ammoniumsulfat und -nitrat läßt sich nach der Bestrahlung abfiltrieren und als Kunstdünger verkaufen und weiterverwenden.

Der Reaktionsmechanismus des Verfahrens wurde mit Hilfe des AGATE - Codes aufgeklärt (Mätzing, 1991). Der Code enthält experimentell belegte Literaturdaten zur Bildung reaktiver Primärspezies durch ionisierende Strahlung sowie eine Datenbank von ca. 730 Gasphasenreaktionen, an denen 95 verschiedene Spezies beteiligt sind. Heterogene Gas - Partikel - Reaktionen wurden anhand eigener experimenteller Daten gefittet und in den Rechencode aufgenommen. Die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen aller Spezies wird durch ein Differentialgleichungssystem beschrieben. Als Input dienen die Rauchgaszusammensetzung vor der Bestrahlung, die Bestrahlungsdosis sowie Druck und Temperatur. Als Lösung des Differentialgleichungssystems erhält man die erwarteten Reingaskonzentrationen und die erwartete Produktmenge. Diese Daten sind direkt mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar. Die Rechnungen stimmen gut mit eigenen experimentellen Untersuchungen und mit Literaturdaten überein. Vorausberechnete optimierte Verfahrensvarianten konnten experimentell bestätigt werden (Paur et al., 1992).

Darüberhinaus wurden mit Hilfe des AGATE - Codes erweiterte Anwendungen des Elektronenstrahlverfahrens vorausgerechnet. Hierzu zählen die Reinigung der Abluft von Automobiltunneln, die Abscheidung aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe aus lösemittelhaltiger Abluft industrieller Anlagen sowie die Minderung gasförmiger Dioxine und Furane im Abgas von Müllverbrennungsanlagen. Die theoretischen Voraussagen wurden an den Versuchsanlagen AGATE und TAMARA experimentell bestätigt (Mätzing et al., 1995; Fengler, 1996; Paur et al., 1997). Auf dieser Grundlage konnte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM, Leipzig) die mobile Bestrahlungsanlage AGATE - M gebaut werden, mit deren Hilfe sich die Eignung des ESV zur Abluftreinigung an verschiedenen Standorten unter praxisnahen Bedingungen demonstrieren lässt (Paur et al., 1995).

Die oben beschriebenen Arbeiten zur Minderung gasförmiger Schadstoffemissionen werden seit 1995 ausgedehnt und ergänzt durch Arbeiten zur Minderung aerosolförmiger Schadstoffe. Ausgehend von der Erkenntnis, daß bestimmte Schadstoffe aufgrund ihrer besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften sowohl gasförmig wie auch partikelförmig vorliegen können, wurde ein neues F + E - Programm mit dem Titel "Technische Aerosole" konzipiert und begonnen. Im Rahmen dieses F + E - Programms soll das Verhalten kondensierbarer Schadstoffe in Müll- und Sondermüllverbrennungsanlagen untersucht und optimierte Abscheideverfahren erarbeitet werden. Dies beinhaltet die experimentelle und modelltheoretische Untersuchung

- der Partikelquelle in Abhängigkeit des chemisch-physikalischen Zustands der Gasphase
- der Transportphänomene sowohl im Sinne einer Überlagerung von Gas- und Partikelströmung wie auch im Sinne eines Stoff- und Energieaustausches zwischen Partikeln und Gas
- der Partikelabscheidung durch (unerwünschte) Deposition und durch Filtration.

Als Grundlage für die theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet wurde ein Aerosolcode entwickelt, der die simultane Koagulation und Kondensation/Verdampfung wäßriger Salzpartikel in Aerosolsystemen mit bimodaler Partikelgrößenverteilung berechnet. Als Lösungsansatz dient die Momentenmethode. Der Aerosolcode wurde mit Hilfe experimenteller Untersuchungen zum Wachstum von Natriumsulfatpartikeln durch Wasserdampfkondensation verifiziert (Mätzing, 1997). Das Kondensations / Verdampfungsmodell ist auf beliebige wäßrige Systeme erweiterbar und läßt sich auf die Auslegung von Naßabscheidern anwenden.

Eine weitere Anwendung des Aerosolcodes ist die theoretische Beschreibung der Gas - Partikelverteilung kondensierbarer Aromaten, insbesondere chlorierter Aromaten (Dioxine, Furane). Hierzu wird der Aerosolcode um eine Adsorption / Desorptionkinetik und die zugehörige Stoffdatenbank erweitert. Experimentelle Untersuchungen zur Gas - Partikelverteilung von Dioxinen und Furanen in simulierten und realen Müllverbrennungsabgasen sind in Vorbereitung. Im weiteren soll auch die Bedeutung heterogener chemischer Reaktionen (de-novo-Synthese) für die Gas - Partikelverteilung von Dioxinen und Furanen in MV und SMV Abgasen untersucht werden.

Ziel dieser Arbeiten im F + E - Programm "Technische Aerosole" ist die Entwicklung effizienterer und kostengünstigerer Verfahren zur Aerosolabscheidung in Rauchgasreinigungsanlagen von MVA's und SMVA's.

### Literatur

- Fengler, A. (1996), "Reaktivität und Produktbildung chlorierter aromatischer Verbindungen in simulierten Müllverbrennungsabgasen unter Elektronenbestrahlung", Dissertation, Universität Stuttgart.
- Mätzing, H. (1991), "Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electrons", Adv. Chem. Phys. 80, 315 - 402.
- Mätzing, H. (1997), "Ein Aerosolcode zur Modellierung des Aerosolverhaltens in technischen Anlagen", Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6004.
- Mätzing, H., Baumann, W. and H.-R. Paur (1995), "Abscheidung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Abluft durch Elektronenstrahl", PEF - Abschlußbericht, FZKA - PEF 133.
- Paur, H.-R., Baumann, W., Lindner, W. and H. Mätzing (1992), "Improvement of the energy efficiency and filter technology in the electron beam dry scrubber process", Radiat. Phys. Chem. 40, 273 - 278.
- Paur, H.-R., Albrecht, G., Baumann, W., Mätzing, H., Wäscher, T., Mehnert, R., Prager, L. and A. Sobottka (1995), "Electron beam processing of industrial off gas by the mobile irradiation plant AGATE - M", Radiat. Phys. Chem. 46, 1123 - 1127.
- Paur, H.-R., Baumann, W., Mätzing, H. and K. Jay (1997), "Electron beam induced decomposition of chlorinated aromatic compounds in waste incinerator offgas", 10th Int. Meeting on Radiation Processing, Anaheim, CA, USA, May 11 - 16.



## **II. Themenbereich Pyrolyse**



# Isotherme und dynamische Messungen zur Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen

U. Hornung <sup>1</sup>, H. Bockhorn <sup>1</sup>, A. Hornung <sup>1</sup>, S. Teepe <sup>1</sup>,  
J. Weichmann <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

<sup>2</sup>Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
67663 Kaiserslautern

**Übersicht:** Die Verbrennung von Kunststoffen verläuft über einen komplexen Mechanismus, in dem thermische Zersetzungs- bzw. Pyrolysereaktionen, Oxidationsreaktionen sowie Masse- und Energietransport zusammenwirken. Da die Pyrolysereaktionen der eigentlichen Verbrennung vorgeschaltet sind bzw. mit dieser konkurrieren, ist es von besonderem Interesse, die Pyrolyse- bzw. Vergasungskinetik zu untersuchen. Die Charakterisierung von Reaktionskanälen und die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten von thermischen Zersetzungsreaktionen können einen Beitrag zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen liefern und zur Auslegung reiner Pyrolyseverfahren dienen, welche aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff und somit der Vermeidung von Oxidationsprodukten zu einem günstigeren bzw. wertvolleren Produktspektrum führen. Zur Untersuchung der Vergasungskinetik von Kunststoffen unter inerten Bedingungen werden neben der dynamischen Methode der Thermogravimetrie-Massenspektrometrie auch Experimente unter isothermen Bedingungen mit Hilfe eines neu entwickelten Kreislaufreaktors mit on-line Massenspektrometrie durchgeführt. Mit beiden Methoden können die formalkinetischen Parameter der thermischen Zersetzung, die scheinbare Aktivierungsenergie, der präexponentielle Faktor und die scheinbare Reaktionsordnung bestimmt sowie die Pyrolysegasprodukte identifiziert werden. Der Vorteil der isothermen Methode im Vergleich zur dynamischen Methode ist in erster Linie die detailliertere Analyse des Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit der Temperatur. Änderungen im Mechanismus, z. B. der scheinbaren Reaktionsordnung oder der Aktivierungsenergie, sind in verschiedenen Messungen unter isothermen Bedingungen besser zu erkennen als in einer dynamischen Over-all-Messung.

## 1. Einleitung

Die Verbrennung von Kunststoffen verläuft über einen komplexen Mechanismus, in dem thermische Zersetzungs- bzw. Pyrolysereaktionen, Oxidationsreaktionen sowie Masse- und Energietransport zusammenwirken. Da die Pyrolysereaktionen der eigentlichen Verbrennung vorgeschaltet sind bzw. mit dieser konkurrieren ist es von besonderem Interesse, die Pyrolyse- bzw. Vergasungskinetik von Kunststoffen zu untersuchen.

Zur Untersuchung der Vergasungskinetik von Kunststoffen unter inerten Bedingungen werden neben der dynamischen Methode der Thermogravimetrie-Massenspektrometrie auch Experimente unter isothermen Bedingungen mit Hilfe eines neu entwickelten Kreislaufreaktors mit on-line Massenspektrometrie durchgeführt. Mit beiden Methoden können die formalkinetischen Parameter der thermischen Zersetzung sowie die Pyrolyseprodukte identifiziert werden.

## 2. Problemstellung

Zur Bestimmung zuverlässiger formalkinetischer Parameter der Vergasungskinetik von Kunststoffen ist es vorteilhaft, unterschiedliche Meßtechniken anzuwenden, um methodischbedingte Fehler zu erkennen und zu kompensieren. Für die im folgenden diskutierten Untersuchungen wurde die dynamische (nicht-isotherme) Thermogravimetrie-Massenspektrometrie sowie ein isotherm betriebener Kreislaufreaktor eingesetzt.

Im folgenden Abschnitt werden die Vor- und Nachteile der isothermen Meßtechnik im Vergleich zur dynamischen Methode erörtert.

Vorteile:

- Änderungen im generellen Verlauf der Umsatzkurven, z.B. Änderungen im Reaktionsmechanismus, sind relativ leicht zu erkennen.
- Der formalkinetische Ansatz für eine isotherme Reaktion ist analytisch lösbar.
- Nach Erreichen der Meßtemperatur liegen isotherme Verhältnisse vor, die Proben temperatur ist genau definiert.

Die beiden letzten Punkte bieten maßgebliche Vorteile bei der Auswertung isothermer Messungen hinsichtlich der formalkinetischen Daten.

Unter dynamischen Bedingungen ist der formalkinetische Ausdruck für eine degressive Kinetik analytisch nicht lösbar und die Wahl des numerischen Verfahrens zur Auswertung realer mit Fehlern behafteter Meßkurven ist von entscheidender Bedeutung.

Nachteile:

- Stark erhöhter Meßaufwand und größerer Probenverbrauch, da mehrere Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden müssen.
- Wegen des Probenwechsels von Messung zu Messung eventuell variierende Probeneigenschaften.
- Instationärer Aufheizvorgang bis zum Erreichen der gewünschten Proben-temperatur.

Die Aufheizzeiten bis zum Erreichen der gewünschten Meßtemperaturen können durch konstruktive Maßnahmen, wie die Verwendung eines beheizten Schubstangensystems mit geringer Masse sowie durch ein geringes Leerraumvolumen, minimiert werden.

Bei dynamischen Messungen muß die Wärmebilanz der Meßeinrichtung gelöst werden, um die wahre Proben-temperatur zu ermitteln, die den dynamischen Umsatzänderungen zugrunde liegt und dadurch die Bestimmung der kinetischen Parameter entscheidend beeinflußt. Eine homogene Proben-temperatur ist nur bei isothermer Versuchsführung zu erreichen. Beim kontinuierlichem Aufheizen in einer dynamischen Messung stellt sich immer ein Temperaturgradient in der Probe ein. Wie groß dieser Gradient ist, hängt von den Abmessungen der Probe, der Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials und von der Heizrate ab. Je größer die Wärmeleitfähigkeit einer Substanz ist, desto geringer ist der Temperaturgradient in der Probe. Bei homogenen Probekörpern sind die Verhältnisse einfacher, schwierig wird es bei heterogenen, mehrphasigen Proben, z.B. bei Pulvern. Der sich einstellende Temperaturgradient in der Probe führt zum schnelleren Abreagieren der äußeren Bereiche der Probe aufgrund der höheren Temperaturen. Daher gibt die thermogravimetrische Kurve immer das integrale Bild der Massenänderung in Abhängigkeit einer schwer bestimm- baren Proben-temperatur. Kompensiert werden kann diese Problematik durch das Verwenden niedriger Heizraten und im Grenzfall isothermer Versuchsführung [1]. Das Temperaturprofil verändert sich außerdem beim Eintreten einer chemischen Reaktion auf Grund der Reaktionswärme und sich ändernder Wärmekapazitäten. Die Bestimmung der wahren Proben-temperatur und der Temperaturverteilung sind daher für die Auswertung dynamischer Messungen unumgänglich und ein wichtiges Problem bei TG-Messungen [2,3,4,5].

Dieser kurze Abriß soll vermitteln, wie sorgfältig man bei der Auswertung dynamischer thermogravimetrischer Daten auf Grund der starken Korrelation zwischen Temperatur und Umsatz vorgehen muß. Daher ist es in jedem Fall sinnvoll, die aus dynamischen Messungen gewonnenen kinetischen Parameter mit denen aus isothermen Messungen zu vergleichen und zu prüfen, ob die angewendete Auswertungsmethode zuverlässige Resultate liefert [6].

### 3. Experimentelle Methoden

#### 3.1 Dynamische Messungen mittels Thermogravimetrie-Massenspektrometrie

Die Versuchsanordnung zur simultanen Thermogravimetrie - Massenspektrometrie (TG-MS) besteht aus einer horizontalen Thermowaage und einem Quadrupolmassenspektrometer, welche über eine elektrisch beheizbare, offene Kopplung verbunden sind [7,8]. Die Steuerung der Thermowaage und des Thermoreglers bzw. des Massenspektrometers sowie die Aufnahme der Gewichts-, Temperatur- und massenspektrometrischen Daten erfolgen rechnergesteuert.

Für alle Messungen werden handelsübliche Kunststoffe der BASF AG verwendet. Die verwendeten Kunststoffe sind ohne Additive (Stabilisatoren, Füllstoffe, Pigmente etc.). Für die Messungen werden Proben von 2-20 mg eingesetzt, die unter Helium mit einer Heizrate von 2 K/min pyrolysiert werden.

Der formalkinetische Ansatz für eine degressive Kinetik des thermischen Abbaus der untersuchten Polymere unter dynamischen Bedingungen kann wie folgt formuliert werden

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha). \quad (1)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Umwandlungsgrad der Probe mit der Anfangsmasse  $m_0$ ,  $\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_\infty)}$ .

Mit  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , Heizrate  $\beta = \frac{dT}{dt}$  und einem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  erhält man

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n, \quad (2)$$

wobei  $E_a$  die scheinbare Aktivierungsenergie,  $n$  die scheinbare Reaktionsordnung und  $k_0$  der präexponentielle Faktor ist.

Die numerische Integration (z.B. Runge-Kutta vierter Ordnung) von Gleichung (2) liefert  $\alpha$  bzw.  $1 - \alpha$  als Funktion der Temperatur. Die Bestimmung der kinetischen Parameter  $k_0$ ,  $E_a$  und  $n$  erfolgt durch die beste Anpassung der integrierten Gleichung (2) an das gemessene TG-Signal  $\alpha(t)$ . Die Suche nach dem Parametertripel mit der geringsten Fehlerquadratsumme im Parameterraum erweist sich als schwierig, da sich die Fehlerquadratsumme als flaches langes Tal mit geringen Gradienten in der Talsohle darstellt (siehe Abbildung 1). Als beste Methode bei dem durch Gleichung (2) gegebenen niedrigdimensionalen Problem hat sich die direkte Suche nach dem Minimum der Summe der Fehlerquadrate erwiesen [9].

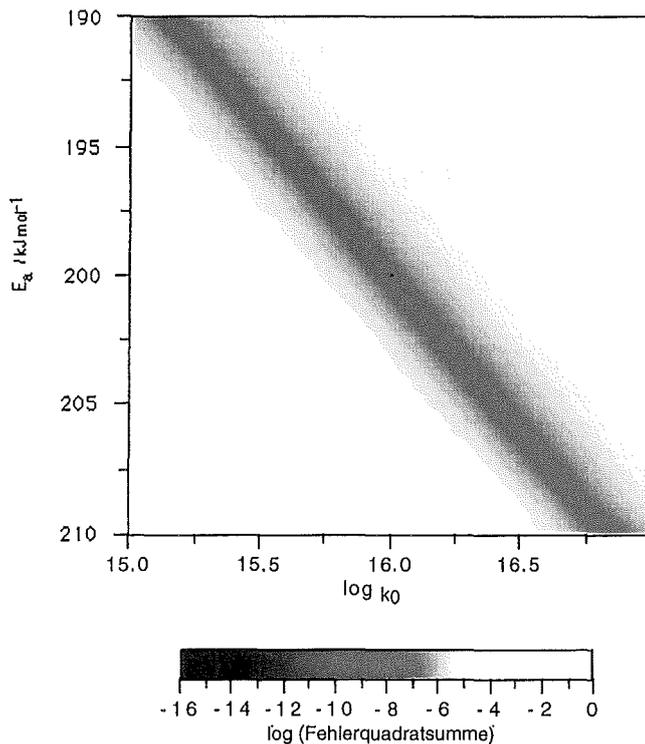
Für die Bestimmung der kinetischen Parameter aus einer dynamischen Messung ist es besonders wichtig, daß die wahre Proben temperatur und Heizrate

in Gleichung (2) zu Grunde gelegt wird. Diese Größen werden durch Integration der Wärmebilanzgleichung (3) gewonnen [2, 3, 4, 5]:

$$\{C_{pS} + m_0([C_{PP}(1 - \alpha) + C_{PPr}\alpha])\} \left(\frac{dT}{dt}\right) = \dots \quad (3)$$

$$\dots \quad m_0\Delta_R h \left(\frac{d(1 - \alpha)}{dt}\right) + k_{gesamt}(T_{Ofen} - T).$$

Die linke Seite der Gleichung (3) erfaßt die Enthalpie der Probe in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung sowie des Probenschiffchens mit den entsprechenden Wärmekapazitäten  $C_P$  (S: Schiffchen, P: Polymer, Pr: Produkte). Die rechte Seite erfaßt den Beitrag aus der Reaktionsenthalpie der thermischen Zersetzung  $\Delta_R h$  und den Wärmestrom von dem Ofen auf die Probe mit dem experimentell ermittelten Wärmeübertragungskoeffizienten  $k_{gesamt}$ . Diese Bilanzgleichung geht von einer homogenen Temperatur in der Probe aus und ist somit lediglich eine erste Näherung für die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse. Die homogene Temperatur in der Probe soll bei den Messungen durch geringe Heizraten (in der Regel 2 K/min) gewährleistet werden.



**Abb. 1:** Beispiel für die Auswertung der Summe der Fehlerquadrate im Parameterraum  $E_a$  und  $k_0$  für  $n = 0.9$  mit gerechneten TG-Daten, die mit typischen Meßfehlern versehen sind, und dem kinetischen Modell nach Gleichung (2) mit  $E_a = 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $k_0 = 10^{16} \text{ min}^{-1}$  entstammen

### 3.2 Isotherme Messungen im Kreislaufreaktor

Der Kreislaufreaktor ermöglicht die Ermittlung formalkinetischer Parameter thermischer Abbaureaktionen unter isothermen Bedingungen und verschiedenen Gasatmosphären (bei diesen Untersuchungen in einer Heliumatmosphäre) bei Drücken bis zu 1 MPa.

Die vier Hauptelemente des Reaktors sind der Probenstab, der Spülraum, der Reaktionsraum und der Motorraum (Abb. 2). Eine Probenmenge bis zu einem Gramm (in der Regel aber zwischen 20 und 60 mg) wird in ein Pfännchen eingewogen und am äußeren Ende des nach oben hin offenen und seitlich geschlitzten Probenstabes positioniert, der verschiebbar zwischen Spül- und Reaktionsraum angeordnet ist. Mit Hilfe dieses Schubstangensystems wird die im Spülraum vorgewärmte Probe in den temperierten Reaktionsraum eingeschoben. Eine homogene Gaszusammensetzung im gesamten Reaktionsraum wird durch eine Turbine in Form einer geschlitzten Hülse mit aufgebrachtem Spiralprofil erreicht, wodurch definierte Bedingungen für die MS-Analyse erzielt werden. Der Reaktionsraum kann daher bezüglich der Gasphasenkonzentration wie ein Rührkesselreaktor bzw. ein Kreislaufreaktor mit hohem Kreislaufverhältnis behandelt werden. Die Reaktionsgase werden vom Reaktionsraum über eine geschlossene, zweistufige, differentiell abgepumpte Kopplung zum Massenspektrometer geleitet und on line analysiert.

Über die on line Gasanalyse kann auf die Kinetik von Abbaureaktionen geschlossen werden. Die Massenbilanzgleichung (4) für das umgesetzte Polymer kann unter Verwendung der im Massenspektrometer gemessenen Ionenströme formuliert werden als (mit  $m_\infty = 0$ , bzw.  $m_0 =$  Gesamtmasse der gasförmigen Produkte).

$$1 - \alpha(t) = \frac{m(t)}{m_0} = 1 - \frac{\int_0^t I(t)\bar{M}(t)\dot{V}dt + I(t)\bar{M}(t)V_R}{\int_0^\infty I(t)\bar{M}(t)\dot{V}dt} \quad (4)$$

$V_R$            Reaktorvolumen

$\dot{V}$             Volumenstrom

$I(t)$         Gesamtionenstrom

$m(t)$        Masse des Edukts in Abhängigkeit der Zeit

$\bar{M}(t)$       mittlere Molmasse in Abhängigkeit der Zeit

Mit Hilfe des Umwandlungsgrades  $\alpha$  läßt sich der formalkinetische Ansatz für eine degressive Kinetik wie folgt formulieren (vergleiche Gleichung (2)):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n. \quad (5)$$

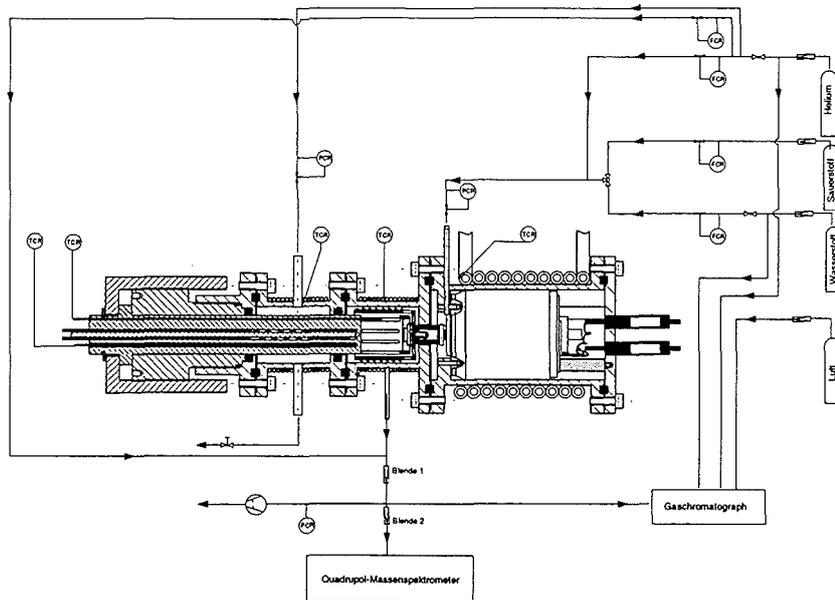


Abb. 2: Schema des Kreislaufreaktors

Nach Integration für  $n \neq 1$  folgt

$$\alpha(t) = 1 - (kt(n-1) + 1)^{\frac{1}{1-n}}, \quad (6)$$

für  $n = 1$  lautet der integrierte kinetische Ansatz

$$\alpha_{kin}(t) = 1 - e^{-k(T)t}. \quad (7)$$

Durch nichtlineare Regression mit direkter Suche zur Ermittlung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k$  und der scheinbaren Reaktionsordnung  $n$  läßt sich der formalkinetische Ansatz für  $\alpha(t)$  aus Gleichung (6) an das aus der Massenbilanz (4) experimentell bestimmte  $\alpha(t)$  anpassen. Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors erfolgt über eine Arrhenius-Auftragung der Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur.

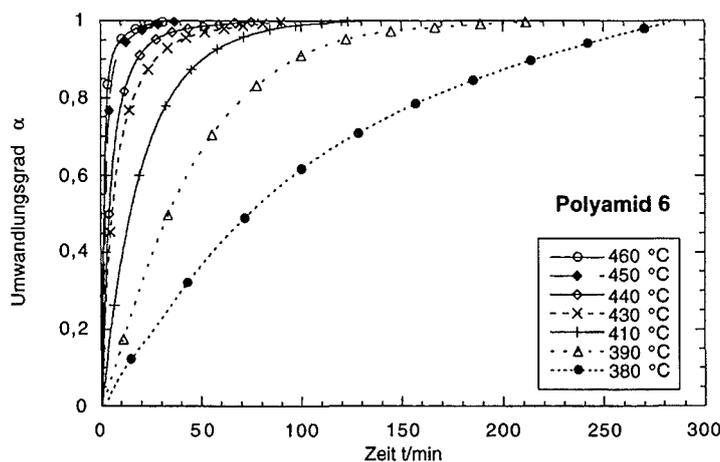
## 4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Mit der dynamischen Methode der Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS) und den isothermen Experimenten im Kreislaufreaktor wurde der thermische Abbau der Massenkunststoffe Polyamid 6, Polystyrol, Polyethylen und Polyvinylchlorid in einer Heliumatmosphäre bei 0,1 MPa untersucht. Die Proben wurden gemahlen verwendet, wobei die Korngröße in der Regel keinen Einfluß hat, da der thermische Abbau aus der Schmelze heraus stattfindet. Eine Ausnahme stellt Polyvinylchlorid dar, das ohne zu schmelzen dehydrochloriert. Im folgenden werden die Ergebnisse für die einzelnen Kunststoffe geordnet aus beiden Methoden dargestellt und diskutiert.

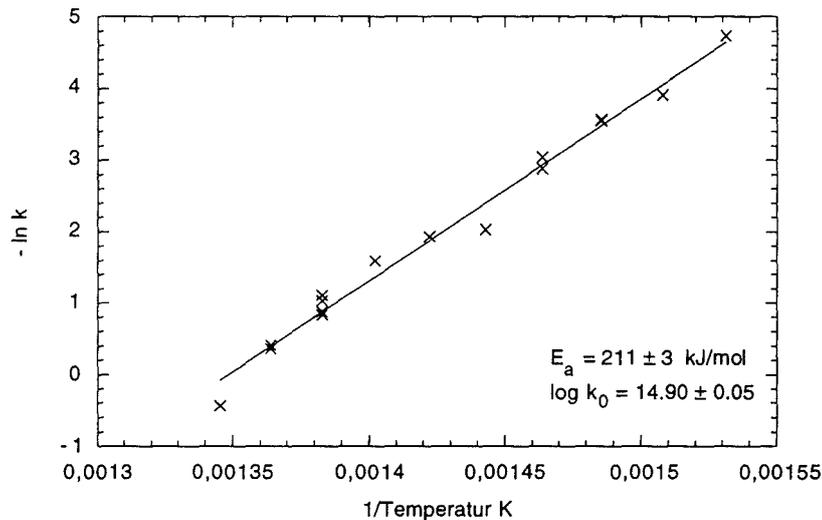
### 4.1 Polyamid 6

Polyamid 6 depolymerisiert fast ausschließlich in das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam. Mit der dynamischen Methode der TG-MS wird eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von 210,8 kJ/mol, eine scheinbare Reaktionsordnung  $n$  von 0,82 und ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10}k_0/min^{-1}$  von 15,01 bestimmt [5].

In Abbildung 3 sind die isothermen Umwandlungsgrade für verschiedene Temperaturen über die Zeit, die aus der Massenbilanz (4) der Kreislaufreaktorexperimente gewonnen wurden, dargestellt. Die an Hand dieser Umsätze durch nichtlineare Regression ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind in Abbildung 4 zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.



**Abb. 3:** Umwandlungsgrade für die thermische Zersetzung von Polyamid 6 im Kreislaufreaktor für verschiedene Temperaturen



**Abb. 4:** Umwandlungsgrade für die thermische Zersetzung von Polyamid 6 im Kreislaufreaktor für verschiedene Temperaturen und Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors für die thermische Zersetzung von Polyamid 6

Aus den isothermen Experimenten ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $211 \pm 3$  kJ/mol und ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10} k_0 / \text{min}^{-1}$  von  $14,9 \pm 0,05$ . Die Übereinstimmung hinsichtlich der scheinbaren Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors mit den TG-MS-Experimenten ist gut und wurde vor allem durch die eingebrachte Temperaturkorrektur in die TG-Auswertung erzielt.

Bezüglich der scheinbaren Reaktionsordnung ergibt die isotherme Methode ein differenzierteres Bild, da die scheinbare Reaktionsordnung in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt wird. Die ermittelte scheinbare Reaktionsordnung beträgt für Temperaturen bis  $410^\circ\text{C}$  im Mittel 0,92, bei Temperaturen darüber 1,29 für den Gesamtprozeß.

Da das Hauptprodukt der Polyamid 6 Pyrolyse  $\epsilon$ -Caprolactam ist, muß untersucht werden, ob die unterschiedliche Reaktionsordnung durch eine Änderung des Bildungsmechanismus des  $\epsilon$ -Caprolactams gegeben ist. Hierfür können die Ionenströme, die repräsentativ für  $\epsilon$ -Caprolactam sind gesondert ausgewertet werden. Für die Bildung von  $\epsilon$ -Caprolactam ergibt sich eine über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstante scheinbare Reaktionsordnung von 0,98 (siehe Abbildung 5). Die ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie und der dekadische Logarithmus des präexponentiellen Faktors fallen mit  $205 \pm 1$  kJ/mol und  $\log_{10} k_0 / \text{min}^{-1} = 14,5 \pm 0,03$  etwas geringer aus.

Höhere scheinbare Reaktionsordnungen mit steigender Temperatur für den Gesamtprozeß muß man durch die Entstehung von Nebenprodukten über bimolekulare Reaktionen erklären. GC-MS Untersuchungen von Pyrolysegasen, die bei verschiedenen Temperaturen abgefangen wurden, zeigen, daß bei hohen Temperaturen Hexannitril, Hexennitril und das cyclische Dimer des Caprolactams entsteht [5]. Insgesamt jedoch liegt die Ausbeute an  $\epsilon$ -Caprolactam weit über 92 %, so daß der Gesamtabbau Mechanismus der thermischen Zersetzung von Polyamid 6 durch die Bildung von  $\epsilon$ -Caprolactam dominiert wird.

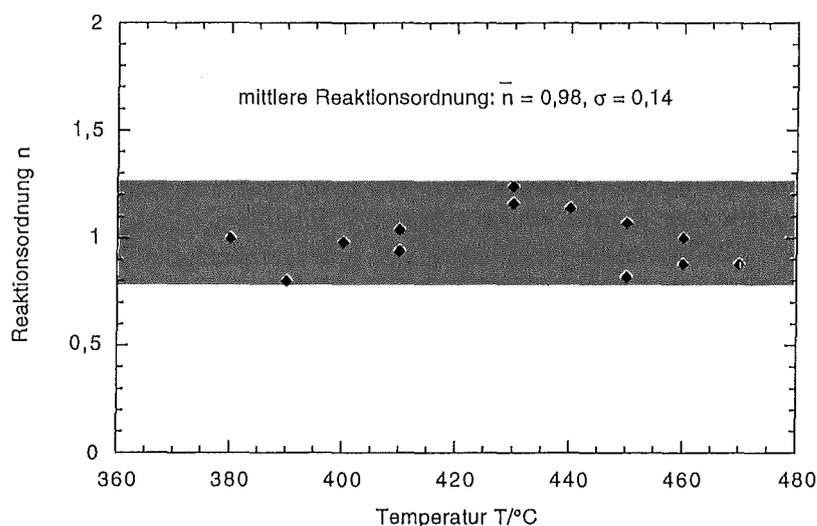
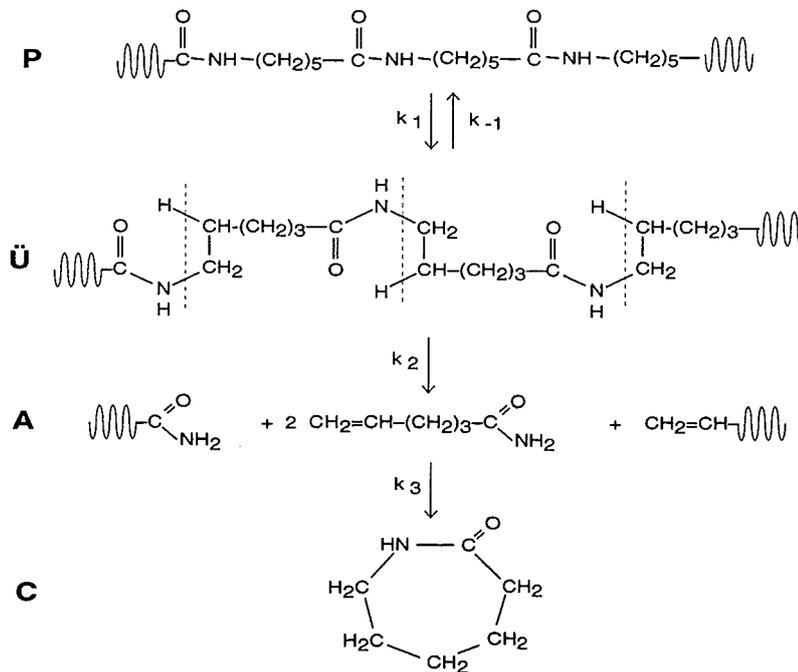


Abb. 5: Scheinbare Reaktionsordnung der  $\epsilon$ -Caprolactam-Bildung bei der thermischen Zersetzung von Polyamid 6 in Abhängigkeit der Temperatur

Die ermittelte scheinbare Reaktionsordnung der  $\epsilon$ -Caprolactam Bildung bestätigt einen Mechanismus, der auf Luderwald zurückgeht [10,11]. In diesem wird aus einem cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand  $\ddot{U}$  eine cis-Eliminierung zum ungesättigten Säureamid A angenommen mit anschließender Cyclisierung zum  $\epsilon$ -Caprolactam C:



Nimmt man für die Bildung des Übergangszustandes  $\ddot{U}$  ein Gleichgewicht an

$$\frac{d[P]}{dt} = -k_1[P] + k_{-1}[\ddot{U}] \quad \text{und} \quad \frac{d[\ddot{U}]}{dt} = k_1[P] - k_{-1}[\ddot{U}] - k_2[\ddot{U}],$$

das sich im Vergleich zur cis-Eliminierung schnell einstellt ( $k_1 + k_{-1} \gg k_2$ ), so ist

$$[\ddot{U}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[P] = K_1[P].$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Amids ergibt sich somit

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[\ddot{U}] - k_3[A] = k_2K_1[P] - k_3[A].$$

$k_3[A]$  entspricht der Bildungsgeschwindigkeit von  $\epsilon$ -Caprolactam, so daß gilt

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = k_2K_1[P].$$

Aus GC-MS Experimenten ergibt sich eine sehr geringe Konzentration für das Amid, daher ist die Annahme der Quasistationarität für  $\frac{d[A]}{dt}$  zulässig, und es gilt

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2K_1[P],$$

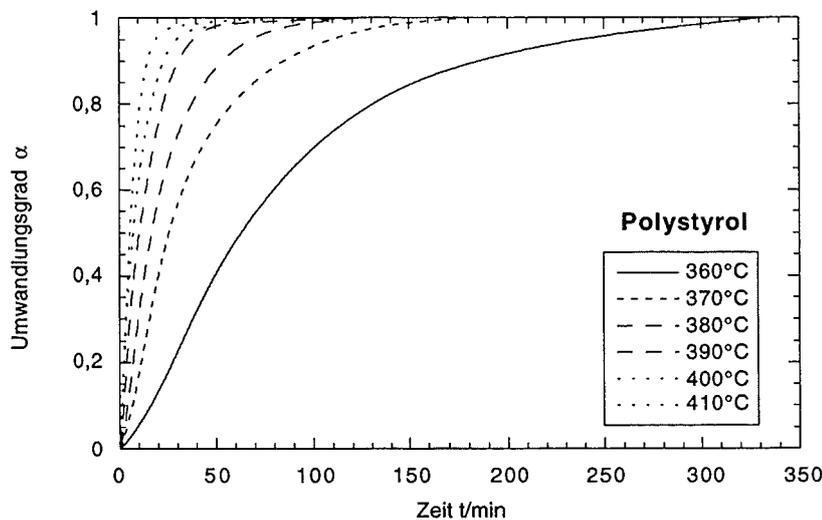
eine Reaktionsordnung von 1 für die Bildungsgeschwindigkeit von  $\epsilon$ -Caprolactam, durch die auch die Geschwindigkeit der Massenabnahme bei den thermogravimetrischen Messungen annähernd gegeben ist, da bei der thermischen Zersetzung überwiegend  $\epsilon$ -Caprolactam gebildet wird.

## 4.2 Polystyrol

Polystyrol depolymerisiert fast ausschließlich in das Monomer Styrol, aber auch in das Styroidimer und -trimer. Mit der dynamischen Methode der TG-MS wird eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von 322,8 kJ/mol, eine scheinbare Reaktionsordnung  $n$  von 1,09 sowie ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10}k_0/min^{-1}$  von 24,6 bestimmt [12].

In Abbildung 6 sind die isothermen Umwandlungsgrade für verschiedene Temperaturen über die Zeit dargestellt. Die an Hand dieser Umsätze durch nichtlineare Regression ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sind in Abbildung 7 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $172 \pm 4$  kJ/mol, eine scheinbare Reaktionsordnung  $n$  von 1,04 und ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10}k_0/min^{-1}$  von  $12,48 \pm 0,02$ .

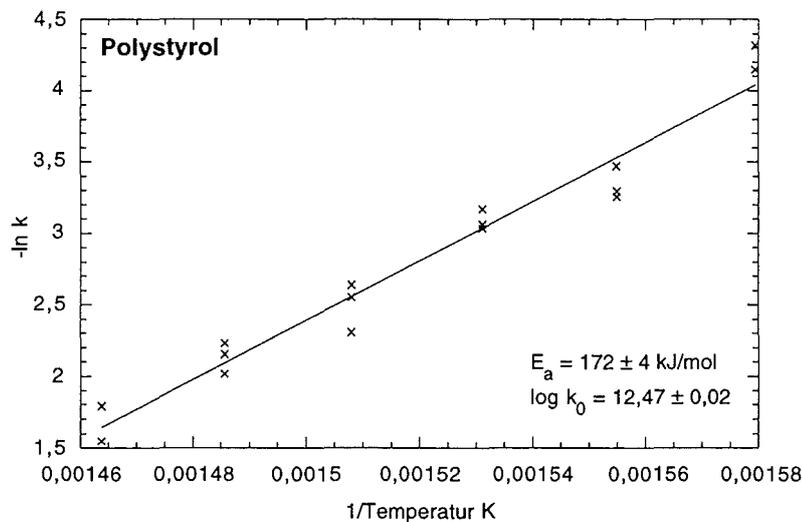
Die Abweichung zwischen den dynamischen und den isothermen Messungen ist auffällig und liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in der geringeren Wärmeleitfähigkeit des Polystyrols begründet. Das somit stark inhomogene Temperaturprofil in der Probe wurde noch nicht in der Auswertung der thermogravimetrischen Daten berücksichtigt.



**Abb. 6:** Umwandlungsgrade für die thermische Zersetzung von Polystyrol im Kreislaufreaktor für verschiedene Temperaturen

Die Reaktionsordnung von eins deckt sich auch mit dem von verschiedenen Autoren diskutierten Mechanismus [13, 14,15,16]. Es handelt sich um einen

radikalischen Mechanismus, der durch homolytischen Bindungsbruch in der Kette initiiert wird. Der Startschritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und beschreibt die Bildung des Kettenträgers, des sekundären Radikals  $R_s$ . Bei thermisch polymerisiertem Polystyrol findet der homolytische Bindungsbruch vor allem an Schwachstellen wie Kopf-Kopf-Addukten oder ungesättigten Bindungen statt. Dies kann sowohl an willkürlichen Stellen in der Polymerkette, als auch an ungesättigten Enden der Polymerkette geschehen. Bei der Formulierung der Bildungsgeschwindigkeit der sekundären Radikale kann die Initiierung an den Kettenenden und in der Kette formal zusammengefaßt werden  $\frac{d[R_s \cdot]_{start}}{dt} = [k_{ie} + 2k_{ik}] [P] = k_i [P]$ .



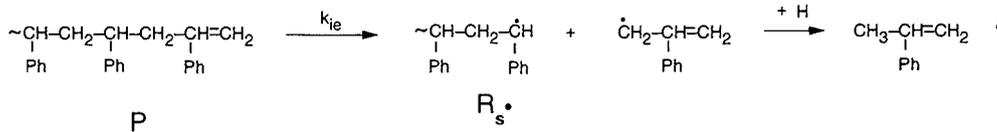
**Abb. 7:** Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors für die thermische Zersetzung von Polystyrol

Das sekundäre Radikal  $R_s$  reagiert im Kettenfortpflanzungsschritt durch  $\beta$ -Spaltung zum Monomer ab. Das Dimer, bzw. Trimer entsteht durch einen backbiting-Mechanismus, der eine 1,3- bzw. 1,5-Umlagerung des Radikals  $R_s$  beinhaltet, wobei das gebildete tertiäre Radikal  $R_t$  durch  $\beta$ -Spaltung zum Dimer, bzw. Trimer abreagiert. Die Abbruchreaktion wird als eine Reaktion erster Ordnung betrachtet. Eine Rekombination zweier sekundärer Radikale  $R_s$  spielt keine Rolle, da dieses Radikal sehr stabil ist und sich eher in Kettenfortpflanzungsreaktionen zu kleinen flüchtigen Radikalen umsetzt, die das Reaktionssystem verlassen. Eine weitere Abbruchreaktion kann über das tertiäre Radikal laufen, das anstelle der Dimer- bzw. Trimerbildung, eine  $\beta$ -Spaltung zur entgegengesetzten Seite durchführt und so ein Methylstyrol bzw. Diphenylpropan-Radikal bildet. Diese Verbindungen werden in begleitenden GC-MS Untersuchungen gefunden. Eine andere diskutierte Ab-

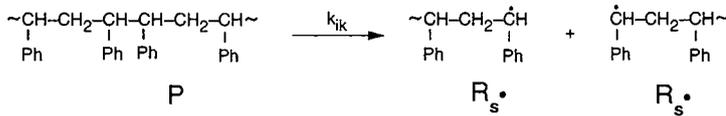
bruchreaktion ist die pseudo-unimolekulare Rekombination zweier Radikale, die ursprünglich aus der selben Polymerkette entstanden sind, aber nicht auseinander diffundieren können, da sie durch benachbarte Polmerkette gefangen sind (cage termination) [13,15,17]. Auch die Abbruchreaktionen können formal zusammengefaßt werden als  $\frac{d[R_s \cdot \text{Abbruch}]}{dt} = k_T [P]$ .

Startreaktion:

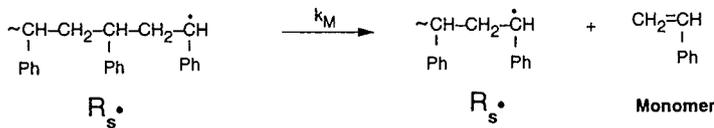
a) homolytische Spaltung am Kettenende



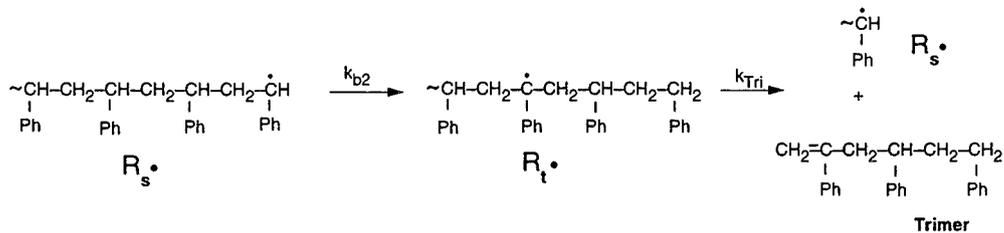
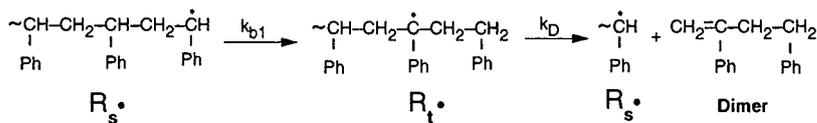
b) homolytische Spaltung in der Kette an Schwachstellen  
(z.B. Kopf-Kopf-Adukte, Verzweigungen, Doppelbindungen in der Kette)



Kettenfortpflanzung:

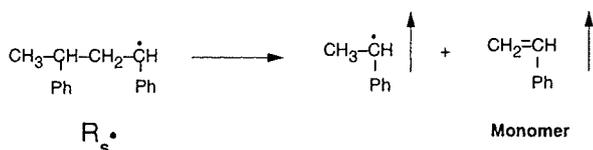


backbiting-Mechanismus (1,3-Umlagerung bzw. 1,5-Umlagerung)

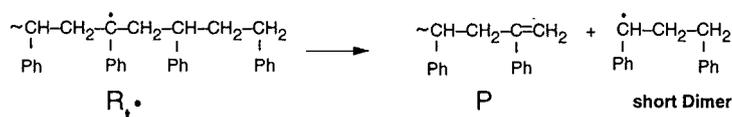
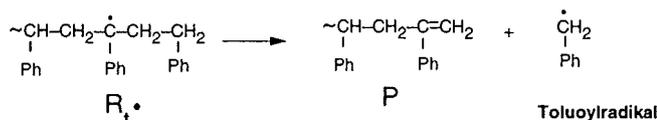


Abbruchreaktion: ( 1. Ordnung )

a) Abreaktion zu kleinen, flüchtigen Radikalen, gemäß  $k_M$



b) unimolekulare Reaktion durch intramolekulare 1,5 bzw. 1,3 Umlagerung



c) pseudo-unimolekulare Rekombination zweier Radikale (cage termination)



Die Abbruchreaktion erster Ordnung bewirkt eine Gesamtreaktionsordnung von eins. Betrachtet man den Gesamtmechanismus, so ist die Abbaugeschwindigkeit des Polymeren gleich der Bildungsgeschwindigkeit von Monomer, Dimer und Trimer. Die Bildungsrate der anderen flüchtigen Verbindungen wie Methylstyrol und die aus den Abbruchreaktionen entstehenden flüchtigen Radikale tragen wegen ihrer geringen Konzentration nur unwesentlich zur Abbaugeschwindigkeit des Polymeren bei.

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[\text{Monomer}]}{dt} + \frac{d[\text{Dimer}]}{dt} + \frac{d[\text{Trimer}]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{Monomer}]}{dt} = k_M[R_s \cdot]$$

$$\frac{d[\text{Dimer}]}{dt} + \frac{d[\text{Trimer}]}{dt} = (k_D + k_{Tri})[R_t \cdot]$$

Mit der Annahme der Quasistationarität für die Radikale  $R_s$  und  $R_t$  folgt,

$$\frac{d[R_s \cdot]}{dt} = k_i[P] - k_T[R_s \cdot] = 0 \quad \implies \quad [R_s \cdot] = \frac{k_i}{k_T}[P]$$

und

$$\begin{aligned}\frac{d[R_t\cdot]}{dt} &= (k_{b1} + k_{b2})[R_s\cdot] - (k_D + k_{Tri})[R_t\cdot] = 0 \\ \implies [R_t\cdot] &= \frac{(k_{b1} + k_{b2}) [R_s\cdot]}{(k_D + k_{Tri})} = \frac{k_b [R_s\cdot]}{(k_D + k_{Tri})}.\end{aligned}$$

Nach Substitution von  $[R_t\cdot]$  im Geschwindigkeitsausdruck für das Polymer resultiert

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_M [R_s\cdot] + k_b [R_s\cdot]$$

und nach Einsetzen von  $[R_s\cdot]$  folgt schließlich

$$-\frac{d[P]}{dt} = (k_M + k_b) \frac{k_i}{k_T} [P]$$

und somit eine Kinetik erster Ordnung.

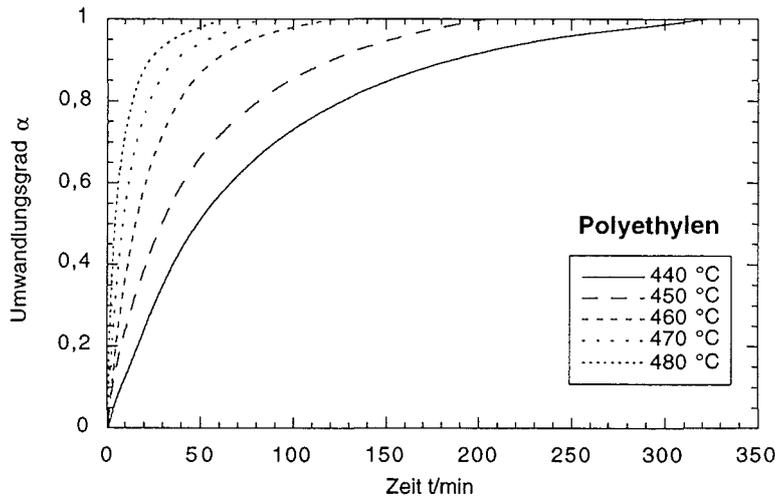
### 4.3 Polyethylen

Polyethylen zersetzt sich im Gegensatz zu Polystyrol und Polyamid 6 nicht hauptsächlich zum Monomer, sondern bei höherer Temperatur in ein breites Spektrum von aliphatischen Produkten.

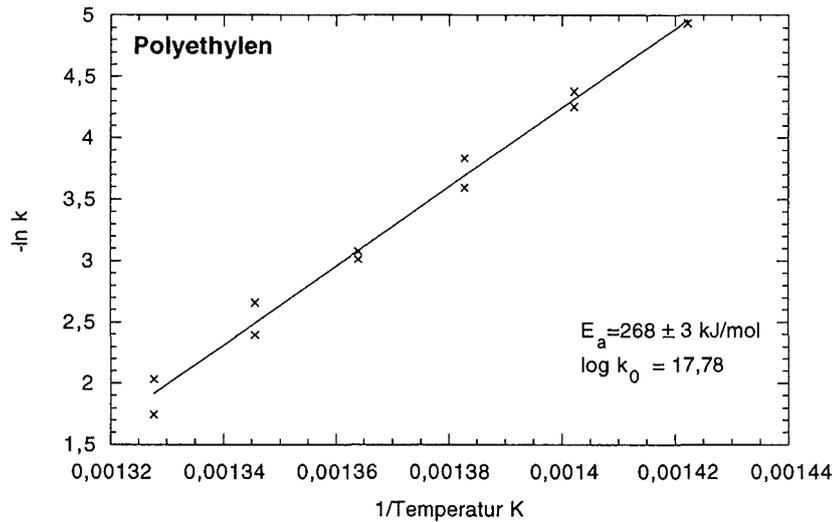
Mit der dynamischen Methode der TG-MS wird eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von 262,1 kJ/mol, eine scheinbare Reaktionsordnung  $n$  von 0,83 und ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10}k_0$  von 18 ermittelt [12].

Diese Werte können mit Hilfe der isothermen Experimente gut validiert werden. Es ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $268 \pm 3$  kJ/mol und ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10}k_0$  von  $17,78 \pm 0,01$ . Die isothermen Umwandlungsgrade und das dazugehörige Arrhenius-Diagramm sind in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt.

Bezüglich der Reaktionsordnungen ergeben die isothermen Messungen ein detaillierteres Bild. So ist festzustellen, daß die Gesamtreaktionsordnung der thermischen Zersetzung von Polyethylen temperaturabhängig ist, d.h. die scheinbare Reaktionsordnung steigt mit zunehmender Temperatur für das betrachtete Temperaturintervall von 0,8 auf 1,4, siehe Abbildung 10.



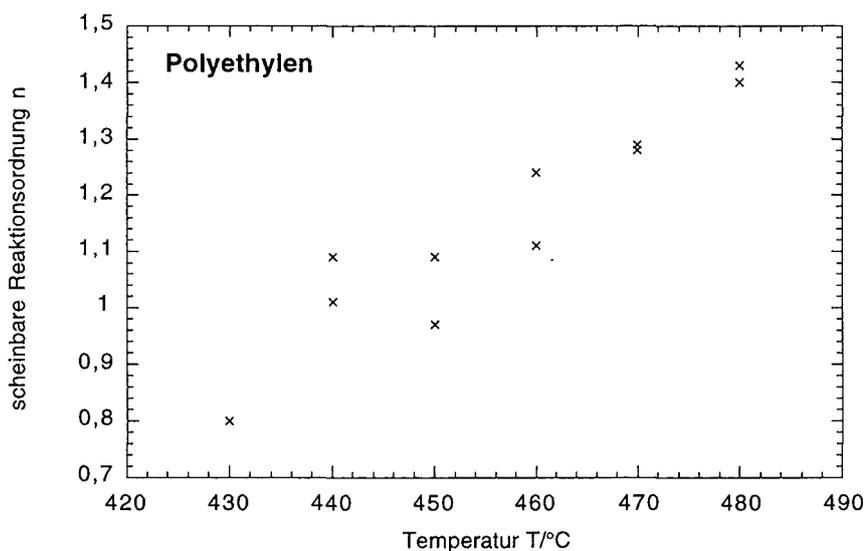
**Abb. 8:** Umwandlungsgrade für die thermische Zersetzung von Polyethylen im Kreislaufreaktor für verschiedene Temperaturen



**Abb. 9:** Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors für die thermische Zersetzung von Polyethylen

Anhand der Massenspektren läßt sich der Wechsel in der scheinbaren Reaktionsordnung mit Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die verstärkte Bildung von Alkanen mit fortschreitender Reaktion bei hoher Temperatur zurückführen, auch wenn insgesamt der Anteil an Alken im Pyrolysegas über die gesamte Reaktionszeit bei höherer Temperatur steigt. Bei niedri-

ger Temperatur verläuft die Alkan- und Alkenbildung immer mit nahezu konstantem Verhältnis mit höheren Ausbeuten an Alkanen. Bei hoher Temperatur hingegen werden zu Beginn der Reaktion und bei hohen Umsätzen mehr Alkene gebildet, bis sich dann das Verhältnis umkehrt und mehr Alkan entstehen. Dieser Alkananteil übertrifft sogar den Alkananteil bei tiefer Temperatur.



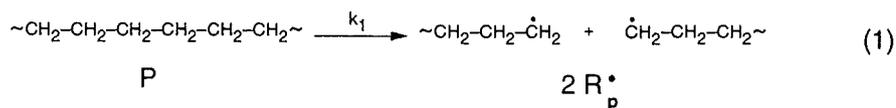
**Abb. 10:** Reaktionsordnung der thermischen Zersetzung von Polyethylen in Abhängigkeit der Temperatur

Ähnlich wie beim Reaktionsmechanismus für Polystyrol handelt es sich beim thermischen Abbau von Polyethylen um einen radikalischen Mechanismus, bei dem der Kettenträger ein primäres Radikal ist [18,19,20]. Bei dem Startschritt (1) geht man von einer zufälligen Spaltung in der Polymerkette aus [20]. Dabei entstehen zwei primäre Polymerradikale  $R_p\cdot$ . Analog der Styrolbildung kann aus diesen durch  $\beta$ -Spaltung Ethen entstehen (2). Ethen ist allerdings nur ein Nebenprodukt der Zersetzungsreaktionen. Der Ethenanteil steigt mit Zunahme der Reaktionstemperatur, bei 430 °C entstehen lediglich 4,3 Mol% Ethen [20]. Daher spielen intra- und intermolekulare Wasserstofftransfer-Reaktionen eine größere Rolle.

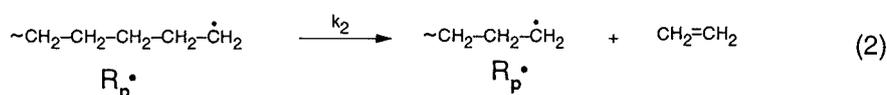
Im Reaktionsmechanismus ist stellvertretend für alle Umlagerungsreaktionen die 1,5-Umlagerung dargestellt. Die infolge der intramolekularen Wasserstofftransferreaktionen (3), bzw. Umlagerungsreaktionen, entstehenden stabileren sekundären Radikale  $R_s\cdot$  können durch  $\beta$ -Spaltung zu höheren Olefinen (4) bzw. kurzkettigen primären Radikalen (4') führen. Der Re-

aktionsweg (4) ist neben der Ethenbildung (2) die eigentliche Kettenfortpflanzungsreaktion. Die in der Reaktion (4') entstehenden kurzkettigen Radikale können sich entweder in der Reaktion (5) mit einem Wasserstoffatom aus einer Polymerkette absättigen und dadurch leicht flüchtige Alkane bilden oder durch Rekombination verbraucht werden. Für die Änderung der Gesamtreaktionsordnung mit der Temperatur ist diese bimolekulare Übertragungsreaktion (5) entscheidend.

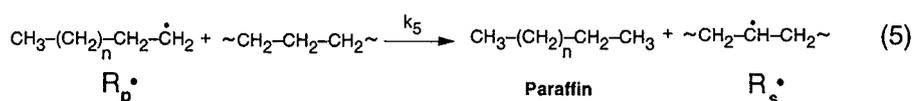
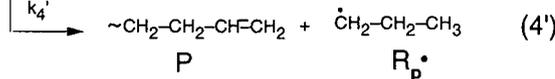
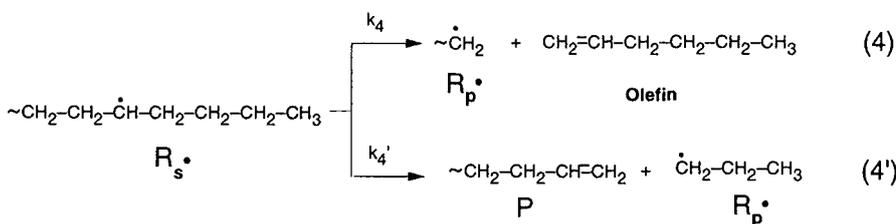
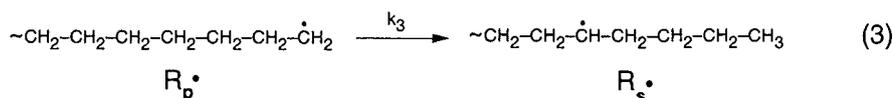
Startreaktion:



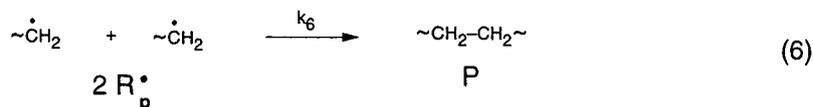
Kettenfortpflanzung:



Wasserstoff-Transfer (1,3-Umlagerung, 1,5-Umlagerung oder andere Umlagerungen):



Abbruchreaktion:



Bei hoher Temperatur werden viele Bindungsbrüche pro Polymerkette erzeugt. Dies führt infolge der schnellen Kettenfortpflanzungsreaktionen zu vielen kurzkettigen Radikalen, die sich durch Paraffinbildung absättigen. Diese bimolekulare Reaktion wird nur bei höherer Temperatur begünstigt.

Als Abbruchreaktion wird nur eine Rekombination angenommen. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination ist im Vergleich zu einer Disproportionierung fünf- bis zehnmal so hoch [19].

Bei der Ableitung des kinetischen Modells wird angenommen, daß die Abbaugeschwindigkeit des Polymers gleich der Bildungsgeschwindigkeit aller flüchtigen Komponenten ist.

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_2[R_p\cdot] + k_4[R_s\cdot] + k_5[R_p\cdot][P]$$

Unter der Annahme der Quasistationarität für das primäre Radikal  $R_p$  und das sekundäre Radikal  $R_s$  folgt:

$$[R_p\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0.5} [P]^{0.5}$$

$$[R_s\cdot] = \frac{k_3 + k_5[P]}{k_4 + k'_4} [R_p\cdot]$$

Nach Substitution der Konzentrationen von  $R_p$  und  $R_s$  erhält man für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit des Polymers folgende Beziehung:

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0.5} [P]^{0.5} + \frac{k_4 k_3}{k_4 + k'_4} \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0.5} [P]^{0.5} + \dots$$

$$\frac{k_4 k_5}{k_4 + k'_4} \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0.5} [P]^{1.5} + k_5 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0.5} [P]^{1.5}$$

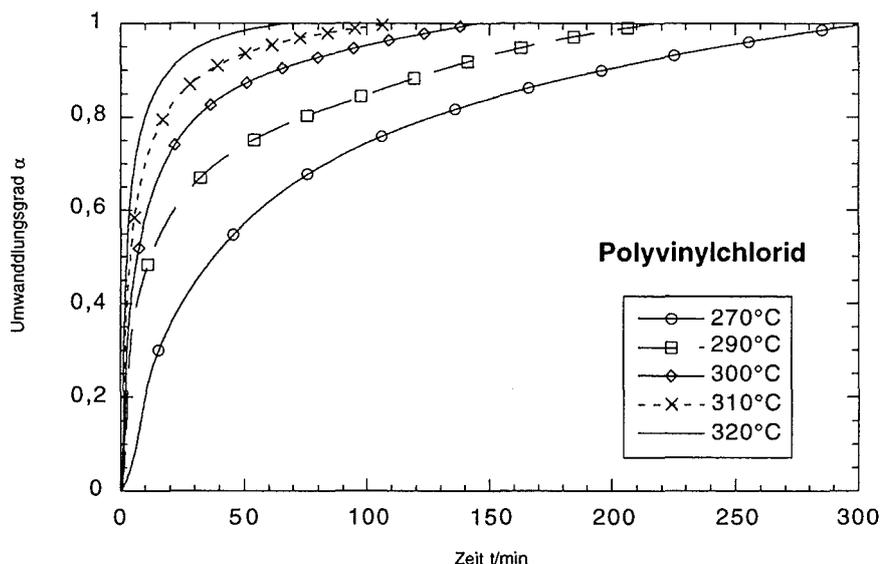
Die scheinbare Ordnung der Gesamtreaktion ist abhängig von der Gewichtung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und variiert zwischen 0,5-1,5. Die Verschiebung zur Ordnung 1,5 mit Erhöhung der Temperatur wird von der Reaktion (5), nämlich der Alkanbildung, verursacht.

#### 4.4 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid zersetzt sich in zwei Stufen. In einem niedrigen Temperaturbereich zwischen 220 °C und 350 °C findet die Dehydrochlorierung des Polyvinylchlorids statt. Die Dehydrochlorierung wird von der gleichzeitigen Bildung von aromatischen Verbindungen, überwiegend Benzol, aber auch von Naphthalin und Anthracen bzw Phenanthren, begleitet. Bei höheren Temperaturen zwischen 275 °C und 530 °C zersetzt sich der ungesättigte Rückstand der dehydrochlorierten Polyvinylchloridkette zu höheren aromatischen, teilweise alkylsubstituierten Kohlenwasserstoffen. Es verbleibt ein

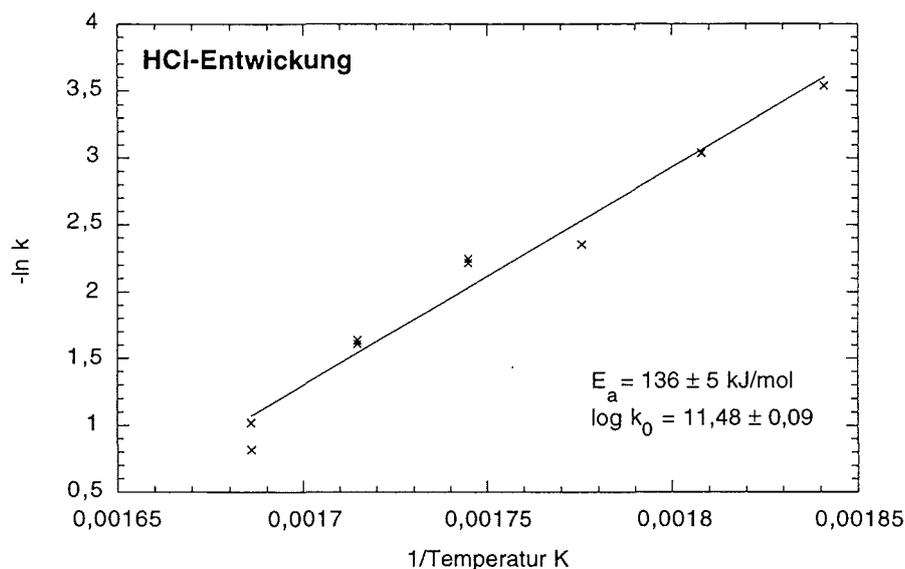
Rückstand von ca 7,5%. In der nachfolgenden Diskussion wird hauptsächlich die Dehydrochlorierung behandelt.

Aus den isothermen Experimenten im Kreislaufreaktor ergibt sich für die Dehydrochlorierung, siehe Umwandlungsgrade Abbildung 11, eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $163 \pm 3$  kJ/mol, eine scheinbare Reaktionsordnung  $n$  von 1,89 und ein dekadischer Logarithmus des präexponentiellen Faktors  $\log_{10} k_0$  von  $14,02 \pm 0,02$ .

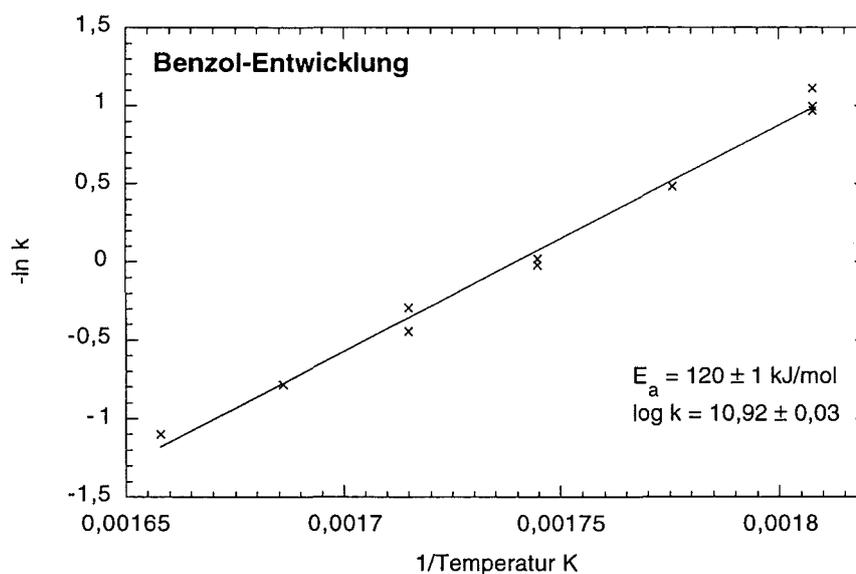


**Abb. 11:** Umwandlungsgrade für die thermische Zersetzung von Polyvinylchlorid im Kreislaufreaktor für verschiedene Temperaturen

Um den Reaktionsmechanismus der Dehydrochlorierung näher zu beleuchten, bietet sich die getrennte kinetische Auswertung der Chlorwasserstoff- und der Benzolbildung an. Dabei ergeben sich vergleichbare scheinbare Aktivierungsenergien von  $136 \pm 5$  kJ/mol für die Chlorwasserstoffbildung und  $120 \pm 1$  kJ/mol für die Benzolbildung. Ebenso verhält es sich mit den dekadischen Logarithmen der präexponentiellen Faktoren von  $11,48 \pm 0,09$  für HCl und  $10,92 \pm 0,03$  für Benzol (siehe Abbildung 12 und 13). Entscheidend aber ist der Unterschied bei den ermittelten Reaktionsordnungen. Es ergibt sich für die Chlorwasserstoffbildung eine Reaktionsordnung von 1,54 und für die Benzolentwicklung eine Reaktionsordnung von 1,98. Damit ist die Benzolbildung die wesentlich schnellere Reaktion. Die gemeinsame formal-kinetische Auswertung des Gesamtprozesses kann daher nur eine Mittelung der beiden verschiedenen schnellen Reaktionen beschreiben und die ermittelten Werte sind als rein formale Werte zu verstehen.



**Abb. 12:** Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors für die Chlorwasserstoffentwicklung

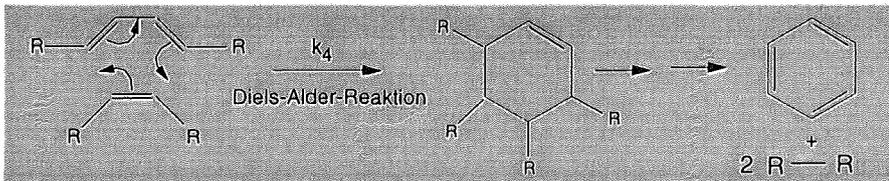
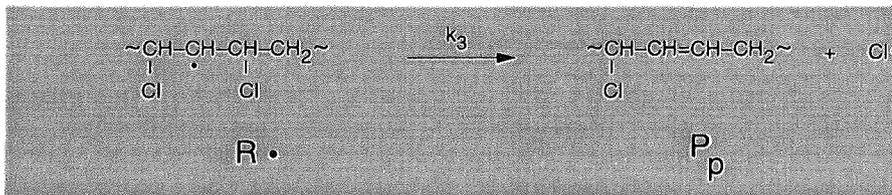
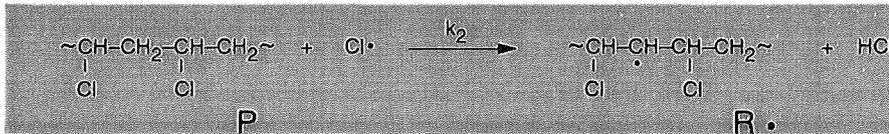
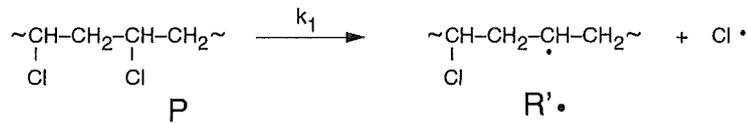


**Abb. 13:** Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors für die Benzolbildung

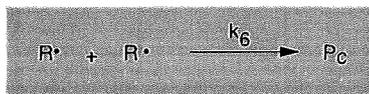
Die ermittelte Reaktionsordnung von 1,5 für die HCl-Bildung spricht für einen radikalischen Mechanismus der Dehydrochlorierung, der auf Stromberg zurückgeht [21]. Dabei werden in einem Startschritt Chlorradikale durch

homolytische Spaltung erzeugt, die sich dann durch Absättigung mit Wasserstoffatomen aus der Polymerkette zu Chlorwasserstoff umsetzen. Das radikalische Zentrum in der Polymerkette kann nun durch eine Eliminierungsreaktion wieder ein Chlorradikal freisetzen, bzw. mit einem anderen Polymerradikal rekombinieren. Dieser von Stromberg beschriebene Reaktionsmechanismus, der nur die Chlorwasserstoffbildung beschreibt, kann nun unter Berücksichtigung der ermittelten Reaktionsordnungen um die Benzolbildung erweitert werden. Hierbei dient die Eliminierungsreaktion als Vorstufe zur Aromatenbildung, die auf Grund der Reaktionsordnung von 2 als Diels-Alder Reaktion formuliert werden kann. Das erzeugte Cyclohexenderivat setzt sich nun mehrstufig in Eliminierungsreaktionen zu Benzol um.

Startreaktion:

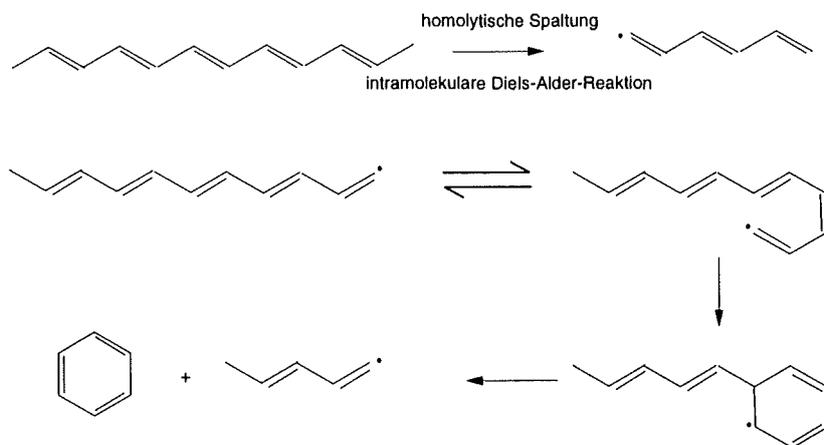


Abbruchreaktion:

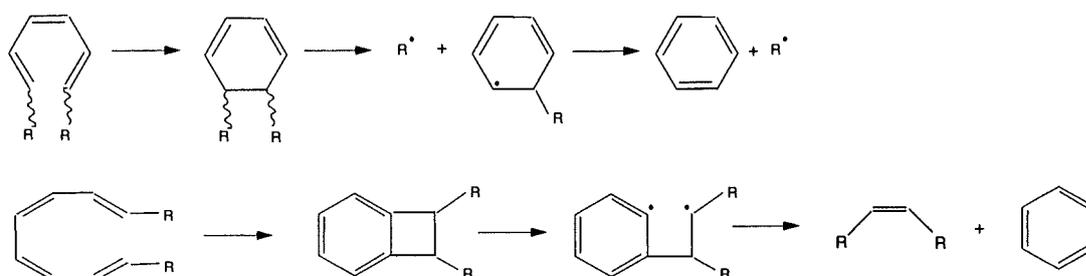


Die Aromatenbildung bei der thermischen Zersetzung von Polyvinylchlorid wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert [22,23]. Zwar diskutiert man die Diels-Alder Reaktion als molekulargewichtserhöhende Reaktion in Bezug auf crosslinking bei der Dehydrochlorierung, was durch das Anbieten eines stärkeren Dienophiels teilweise aufgehoben werden kann [24,25], insgesamt jedoch hält man die Aromatenbildung für eine unimolekulare Reaktion. Dies wird durch Experimente mit isotopenmarkiertem Polyvinylchlorid belegt, bei denen sowohl mit Deuterium [26,27] als auch mit  $^{13}\text{C}$  [28,29] markiert wurde und man nur einen sehr geringen Isotopenaustausch festgestellt hat. Allerdings wurden diese Experimente bei 550 °C bzw. 580 °C ausgeführt. Da jedoch Diels-Alder Reaktionen stark exotherme, reversible Reaktionen darstellen, ist es wahrscheinlich, daß bei diesen hohen Temperaturen das Gleichgewicht auf der Polyenseite liegt und daher andere unimolekulare Mechanismen für die Benzolbildung vorliegen, z.B. die von Montaudo [22], Starnes und Edelson [23] beschrieben.

Montaudo et al. :

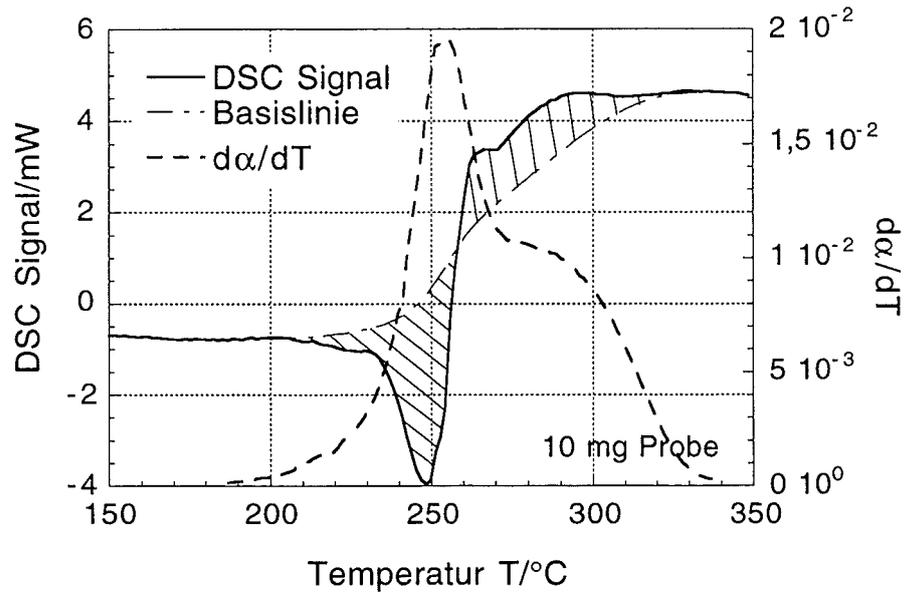


Starnes and Edelson:

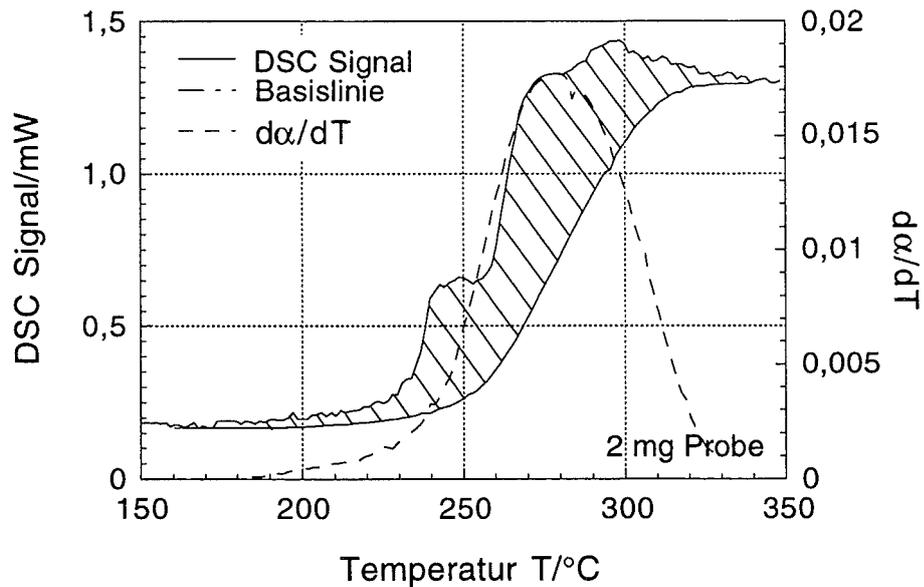


Die Experimente im Kreislaufreaktor wurden bis maximal 320 °C durchgeführt. Auch bei den dynamischen Messungen mit Hilfe der TG-MS findet die Dehydrochlorierung in einem niedrigen Temperaturbereich bis maximal 350 °C statt. Es ist daher problematisch die Ergebnisse der Isotopenmarkierung bei der mechanistischen Interpretation dieser Daten heranzuziehen. Die Untersuchungen der Isotopenmarkierung spielen jedoch in Hinblick auf Verbrennungsreaktionen eine wichtige Rolle.

Nach dem oben beschriebenen Mechanismus der Dehydrochlorierung können die Reaktionswege, die zum vernetzten Polymerrückstand und zu den Aromaten führen, an Hand der Reaktionsenthalpien unterschieden werden. Der Weg zum vernetzten Polymerrückstand ist durch den Aufbau von  $\sigma$ -Bindungen exotherm (dunkel unterlegt), während die Polyenbildung und die Umsetzung des Cyclohexenderivates zum Benzol auf Grund des Aufbaus von  $\pi$ -Bindungen endotherm (hell unterlegt) sind. Da die Benzolbildung die schnellere Reaktion ist und eher abgeschlossen ist, sollte man einen Wechsel von endothermer Reaktion zu exothermer Reaktion erwarten können. Dies wurde an Hand von DSC-Messungen nachvollzogen [9]. Für Einwaagen von 10 mg bei einer Heizrate von 2 K/min ergibt sich ein Wechsel von endothermer zu exothermer Reaktion (Abbildung 14). Die scheinbare Aktivierungsenergie und der dekadische Logarithmus des präexponentiellen Faktors, die mit Hilfe der TG-MS für eine Probe von 10 mg bestimmt wurden, sind  $E_a = 190$  kJ/mol,  $\log k_0 = 17.2$  und  $n = 1,54$  [9]. Für kleinere Einwaagen unter 2 mg Probe stellt man mit Hilfe der DSC unter gleichen Meßbedingungen eine rein exotherme Reaktion fest (Abbildung 15). Die thermogravimetrischen Daten für eine 2 mg Probe liegen mit  $E_a = 140$  kJ/mol,  $\log k_0 = 13$  und  $n = 1,5$  nahe an den Werten für die reine HCl-Entwicklung aus den Kreislaufreaktorexperimenten ( $E_a = 136 \pm 5$  kJ/mol und  $\log k_0 = 11,48 \pm 0,09$ ). Es zeigt sich, daß bei Messung mit der 10 mg Probe im Verhältnis mehr Benzol gebildet wird als bei der Messung mit 2 mg. Aus den Kreislaufreaktorexperimenten weiß man, daß, wenn die Benzolbildung und die Chlorwasserstoffentwicklung gemeinsam ausgewertet werden, die formalkinetischen Daten des Gesamtprozesses nur eine Mittelung der beiden verschieden schnellen Reaktionen beschreiben. Dies verursacht, daß die Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors ansteigen. Dies ist anscheinend auch der Grund für die höheren Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor bei den thermogravimetrischen Messungen mit einer 10 mg Probe. Bei kleinen Einwaagen bei den DSC-Experimenten ist offenbar die Bildung von Benzol und damit die bimolekulare Reaktion, aber auch die Polyenbildung, gehemmt worden, wodurch eine rein exotherme Reaktion ermittelt wird. Die damit verbundene stärkere Vernetzung des Polymerrückstandes äußert sich in einer höheren scheinbaren Aktivierungsenergie des zweiten Zersetzungsschrittes im Vergleich zur Zersetzung großer Pobenmengen [9].



**Abb. 14:** DSC-Messung für Polyvinylchlorid mit einer Probenmenge von 10 mg und einer Heizrate von 2 K/min



**Abb. 15:** DSC-Messung für Polyvinylchlorid mit einer Probenmenge von 2 mg und einer Heizrate von 2 K/min

Formuliert man das kinetische Modell aus, so muß zwischen einem endothermen und einem exothermen Mechanismus unterschieden werden. Allgemein entspricht die Abbaugeschwindigkeit des Polymeren der Bildungsgeschwindigkeit der flüchtigen Zersetzungsprodukte. Der endotherme Mechanismus

muß daher neben der Chlorwasserstoffentwicklung auch die Benzolbildung einbeziehen,

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[HCl]}{dt} + \frac{d[Benzol]}{dt},$$

während der exotherme Mechanismus nur die Bildungsreaktion des Chlorwasserstoffs berücksichtigen muß

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[HCl]}{dt}.$$

Der Ansatz für die Bildungsgeschwindigkeit von Chlorwasserstoff ist für beide Mechanismen gleich

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl\cdot][P],$$

wobei bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit des Chlorradikals die endotherme Reaktion der Polyenbildung nur bei dem endothermen Mechanismus eine Rolle spielt, bei dem exothermen aber vernachlässigt wird.

Bei isothermen Experimenten setzt die Reaktion durch die spontan einsetzende Benzolbildung mit dem endothermen Mechanismus ein und schwenkt zum exothermen Mechanismus um, sobald die Benzolentwicklung mit vorangegangener Polyenbildung abgeschlossen ist (Abbildung 16).

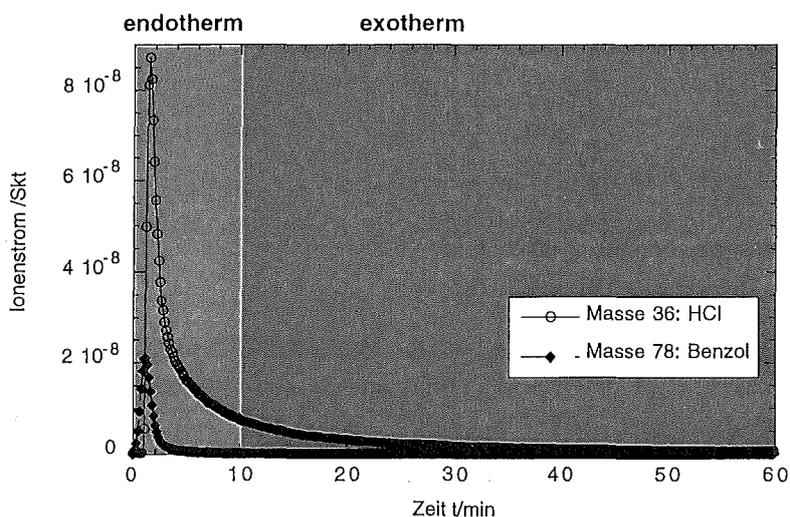


Abb. 16: Benzol- und Chlorwasserstoffbildung bei 310°C

Zunächst zum endothermen Mechanismus:

Da die Benzolbildung eine sehr schnelle Reaktion ist, kann man für die Polyenkette Quasistationarität annehmen,

$$\frac{d[P_p]}{dt} = k_3[R\cdot] - k_4 2[P_p]^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad [P_p] = \left[ \frac{k_3}{2k_4} \right]^{0.5} [R\cdot]^{0.5}$$

Dadurch entspricht die Bildungsgeschwindigkeit des Benzols dem Produkt aus  $k_3[R\cdot]$ ,

$$\frac{d[\text{Benzol}]}{dt} = k_4 2[P_p]^2 = k_3[R\cdot].$$

Nimmt man für die Chlorradikale bzw. Polymerradikale Quasistationarität an

$$\begin{aligned} \frac{d[Cl\cdot]}{dt} &= k_1[P] - k_2[Cl\cdot][P] - k_5[Cl\cdot]^2 + k_3[R\cdot] = 0 \\ \frac{d[R\cdot]}{dt} &= k_2[Cl\cdot][P] - k_3[R\cdot] = 0, \end{aligned}$$

so ergibt sich für die Chlorradikalkonzentration und die Polymerradikalkonzentration

$$[Cl\cdot] = \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{0.5} [P]^{0.5}, \quad [R\cdot] = \frac{k_2}{k_3} \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{0.5} [P]^{1.5}.$$

Somit ergibt sich für die Abbaugeschwindigkeit des Polymeren bei endothermer Reaktion

$$-\frac{dP}{dt} = 2k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{0.5} [P]^{1.5}.$$

und damit eine Gesamtreaktionsordnung von 1,5.

Für den exothermen Mechanismus ergibt sich ohne Berücksichtigung der Polyenbildung und unter Annahme der Quasistationarität für die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlorradikals

$$\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = k_1[P] - k_2[Cl\cdot][P] - k_5[Cl\cdot]^2 = 0.$$

Wenn  $k_1 \gg k_2[Cl\cdot]$ , also die Chlorradikalkonzentration unter einen Schwellenwert von  $\frac{k_1}{k_2} \gg [Cl\cdot]$  sinkt, gilt ebenfalls

$$[Cl\cdot] = \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{0.5} [P]^{0.5}.$$

Somit folgt für die Abbaugeschwindigkeit des Polymeren bei exothermer Reaktion

$$-\frac{dP}{dt} = k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{0.5} [P]^{1.5}.$$

Mit dieser Ableitung ergibt sich für die Chlorradikalkonzentration der gleiche Ansatz für den endothermen und exothermen Mechanismus. Der exotherme Mechanismus ist nur für kleine Chlorradikalkonzentrationen dominant. Wenn die Chlorradikalkonzentration unter einen bestimmten Schwellenwert gesunken ist, dann ist die Konzentration der Polymerradikale noch geringer, da sie mit dem größeren Exponenten (1,5) von der Polymerkonzentration abhängt. Daher könnte die Reaktion vom Polymerradikal zum Polyen unwesentlich werden und der Mechanismus von endotherm zum exotherm umschlagen. Insgesamt ist die Reaktionsgeschwindigkeit des exothermen Mechanismus langsamer, da der aus der Benzolbildung stammende Faktor 2 fehlt.

## 5. Zusammenfassung

Sowohl die dynamische Methode der Thermogravimetrie-Massenspektrometrie, als auch die isothermen Messungen im Kreislaufreaktor sind zur Bestimmung formalkinetischer Parameter geeignet. Dabei ist die Thermogravimetrie mit weniger Meßaufwand verbunden, da alle kinetischen Parameter mit einer Messung erhalten werden können. Die starke Korrelation zwischen Temperatur und Umsatz erfordert allerdings eine sorgfältige Analyse der Temperaturverhältnisse unter Berücksichtigung der Wärmeleitung in der Probe und des Wärmestroms zur Probe unter Einbeziehung aller stoffspezifischen Größen. Daher ist es notwendig, die formalkinetischen Daten aus den dynamischen Messungen für die verschiedenen Stoffsysteme an Hand von isothermen Messungen zu überprüfen. Trotzdem eignet sich die Thermogravimetrie als Einstiegsmethode, um neue Stoffsysteme auf ihre Zersetzungstemperaturen und Zersetzungsgebiete hin zu untersuchen und einen ersten Eindruck über die formalkinetischen Daten zu erhalten. Daran anschließend können in dem ermittelten Temperaturintervall isotherme Messungen erfolgen und die formalkinetischen Daten bestimmt werden. Diese Daten sind direkt zur Auslegung isothermer Reaktoren verwendbar, während die formalkinetischen Daten der Thermogravimetrie dahingehend überprüft werden müssen. Bei der mechanistischen Interpretation liefern die isothermen Daten oft ein detaillierteres Bild, da Wechsel im Reaktionsmechanismus z.B. Wechsel in der Reaktionsordnung, deutlich werden.

## 6. Literatur

- [1] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse, SpringerVerlag, Berlin (1989)
- [2] U. Biader Ceipidor, R. Bucci, V. Carunchio, D. Magri, *Thermochimica Acta*, **158**, 125, (1990)
- [3] U. Biader Ceipidor, R. Bucci, D. Magri, *Thermochimica Acta*, **161**, 37, (1990)
- [4] U. Biader Ceipidor, R. Bucci, D. Magri, *Thermochimica Acta*, **199**, 77 (1992)
- [5] J. Weichmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1996
- [6] Report on the workshop: Current problems of kinetic data reliability evaluated by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **110**, 101-112 (1987)
- [7] H.Bockhorn, Pyrolyse von Polyvinylchlorid und Kunststoffgemischen bei milden Bedingungen als Möglichkeit zur Auftrennung von Kunststoffabfällen, in: Jahrbuch 94 VDI Gesellschaft Energietechnik, S. 204, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1994)
- [8] R. Knümann, H. Bockhorn, *Chem. Ing. Tech.*, **66** Nr.1, 74-76 (1994)
- [9] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, S. Teepe, J. Weichmann, *Combust. Sci. and Tech.*, **116/117**, 129, (1996)
- [10] I. Lüderwald, F. Merz, M. Rothe, *Angew. Makromol. Chem.*, **67**, 193 (1978)
- [11] I. Lüderwald, H.R. Kricheldorf, *Angew. Makromol. Chem.*, **56**, 173, (1996)
- [12] R. Knümann, H. Bockhorn, *Combust. Sci. and Tech.*, **101**, 285-299, (1994)
- [13] A. Guyot, *Polymer Degradation and Stability*, **15**, 219-235 (1986)
- [14] P. Carniti, P.L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini, G.N. Audisio, *Ind. Eng. Res.*, **30**, 1624-1629 (1991)
- [15] R.S. Lehrle, R.E. Peakman, J.C. Robb, *Eur. Polym., J.*, **18**, 517, (1982)
- [16] I.C. McNeil, M. Zulfiqar, T. Kousar, *Polymer Degradation and Stability*, **28**, 131-151, (1990)
- [17] G.G. Cameron, *Makromolek. Chem.*, **100**, 255-261, (1967)
- [18] R.P. Lattimer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **31**, **14**, 203-226, (1995)
- [19] T. Kuroki, T. Sawaguchi, S. Niikuni, T. Ikemura, *Macromolecules*, **15**, 1460-1462, (1982)
- [20] M. Paabo, B.C. Levin, *Fire and Materials*, **11**, 55, (1987)
- [21] R.R. Stromberg, S. Straus, B.G. Achhammer, *J. Polym. Sci.*, **35**, 355, (1959)
- [22] G. Montaudo, C. Puglisi, *Polymer Degradation and Stability*, **33**, 229-262, (1991)
- [23] W. H. Starnes, Jr., D. Edelson, *Macromolecules*, **12**, 797, (1979)
- [24] B. Ivan, T. Kelen, F. Tüdös, in: *Degradation and Stabilization of Polymers*, Vol. 2, Hrsg.: H.H. Jellinek, H. Kachi, S.586, Elsevier, Amsterdam, (1989)
- [25] T. Kelen, B. Ivan, T.T. Nagy, B. Turcsanyi, F. Tüdös, *Polymer Bulletin*, **1**, 79-84, (1978)
- [26] M.M. O'Mara, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 649-660, (1977)
- [27] R.P. Lattimer, W.J. Kroenke, *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 1355, (1982)
- [28] R.P. Lattimer, W.J. Kroenke, *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 3633, (1982)

- [29] W. H. Starnes, Jr., L.D. Wescott, Jr., W.D. Reents, R.E. Cais, G.M. Villacorta, I.M. Plitz, L.J. Anthony, *Org. Coatings Plast.*, **46**, 556, (1982)

Die Arbeiten wurden durch die Volkswagenstiftung im Programm "Umweltverfahrenstechnik" und durch die Max-Buchner Forschungstiftung der DECHEMA finanziell unterstützt.



# Gestufte Pyrolyse als Verfahrensprinzip zur Vergasung von Kunststoffen

A. Hornung <sup>1</sup>, H. Bockhorn <sup>1</sup>, U. Hornung <sup>1</sup>, M. Kraus <sup>1</sup>,  
A. Schöneberger <sup>2</sup>, J. Weichmann <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

<sup>2</sup>Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
67663 Kaiserslautern

**Übersicht:** Die Arbeiten zur Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe dynamischer und isothermer Methoden haben gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung der Kunststoffe sehr unterschiedlich ist. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Verfahren zur chemischen Wiederverwertung von Kunststoffabfällen mittels fraktionierter Pyrolyse entwickelt. Das Ziel eines solchen Verfahrens ist die chemische Trennung eines gegebenen Kunststoffgemisches ohne weitere Vorsortierung in Schadstoffe, Wertstoffe und chemische Rohstoffe. Sofern dies in der technischen Umsetzung realisiert werden kann, ist der Aufwand der nachgeschalteten Reinigungs- und Aufarbeitungsprozesse stark reduzierbar. Das Verfahrenskonzept beinhaltet eine dreistufige Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei der Kunststoffeintrag und die Kunststoffschmelzeförderung zwischen den einzelnen Reaktoren durch Extruder erfolgt. Die zum Einsatz kommenden Pyrolysereaktoren wurden eigens für die thermische Zersetzung von viskosen und hochviskosen Kunststoffgemischen entwickelt. Ein Hauptkonstruktionsmerkmal der Reaktoren ist ein innerer Kugelumlauf. Die Kugeln werden am Reaktorboden durch eine spezielle Förderschnecke eingezogen und durch eine Heizzone hindurch nach oben transportiert, um dann wieder aufgeheizt auf das Kugelbett zu fallen. Durch diese Kugeln wird der Energieeintrag in den Reaktor optimiert und eine Durchmischung der Kunststoffschmelze erzielt. Es konnte gezeigt werden, daß das Prinzip der stufenweisen Pyrolyse von Kunststoffgemischen (Polystyrol, Polyethylen, Polyvinylchlorid bzw. Polyamid 6) im Kugelkreislaufreaktor und der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren unter Einhaltung der exakten Temperaturniveaus realisierbar ist und die Auslegung der Laboranlage hinsichtlich der Verweilzeiten und Temperaturniveaus unter diesen Bedingungen mit Hilfe der formalkinetischen Parameter aus Isothermen und dynamischen Untersuchungen möglich ist. Hierbei findet in der ersten Stufe die Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid statt, in der zweiten Stufe depolymerisieren die Polymere Polystyrol bzw. Polyamid 6 in guten Ausbeuten in ihre Monomere und in der dritten Stufe findet hauptsächlich die Umsetzung des Polyethylens statt.

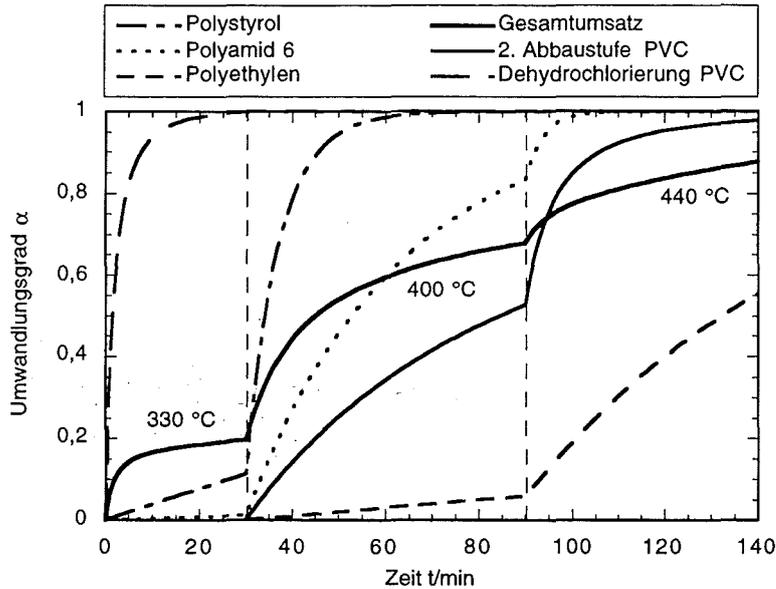
## 1. Einleitung

Die stetig steigende Kunststoffproduktion führt zu wachsenden Entsorgungsproblemen. Steigende Deponiekosten und die Verknappung der Erdölreserven haben dafür gesorgt, daß Kunststoffabfälle als ressourcenschonende Rohstoffe betrachtet werden [1]. Diese Situation erfordert, neben der thermischen Verwertung von Kunststoffabfällen, die Weiterentwicklung von mechanisch-thermischen (werkstofflichen) und chemischen (rohstofflichen) Wiederverwertungsverfahren.

Den mechanisch-thermischen Verwertungsverfahren ist in der Regel die Zerkleinerung, Klassierung und Reinigung vorgeschaltet, bevor nach der Trocknung die Verarbeitung über die Schmelze z. B. zu Granulat erfolgt. Bei diesen Verfahren spielt die Trennung von Gemischen eine besondere Rolle, da die Eigenschaften der entstehenden Produkte stark von der Zusammensetzung der Kunststoffabfälle abhängen. Für die Herstellung von Produkten mit hoher Qualität und gezielten Eigenschaften ist nur eine begrenzte Aufnahmefähigkeit für Recyclate vorhanden. Alternativ zu mechanisch-thermischen Verfahren ist die chemische Wiederverwertung zu betrachten. Chemische Wiederverwertungsverfahren sind zum einen auf die Wiedergewinnung von Monomeren gerichtet, zum anderen werden Kunststoffe in Chemierohstoffe umgewandelt.

## 2. Problemstellung

Arbeiten zur Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe dynamischer und isothermer Methoden haben gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung einzelner Kunststoffe sehr unterschiedlich ist [2,3,4,5]. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Verfahren zur chemischen Wiederverwertung von Kunststoffen und Kunststoffgemischen mittels fraktionierter Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 450 °C entwickelt [6,7,8]. Abbildung 1 zeigt ein entsprechendes aus formalkinetischen Parametern der thermischen Zersetzung von Reinkunststoffen berechnetes Szenarium. Das Verfahrenskonzept beinhaltet die dreistufige Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei der Kunststoffeintrag und die Kunststoffschmelzeförderung zwischen den einzelnen Reaktoren durch Extruder erfolgt. Die zum Einsatz kommenden Pyrolysereaktoren wurden eigens für die thermische Zersetzung von viskosen und hochviskosen Kunststoffgemischen entwickelt. Ein Hauptkonstruktionsmerkmal der Reaktoren ist ein innerer Kugelumlauflauf. Die Kugeln werden am Reaktorboden durch eine spezielle Förderschnecke eingezogen und durch eine Heizzone hindurch nach oben transportiert, um dann wieder aufgeheizt auf das Kugelbett zu fallen. Durch diese Kugeln wird der Energieeintrag in den Reaktor optimiert und eine Durchmischung der Kunststoffschmelze erzielt.



**Abb. 1:** Umsatzberechnungen für eine Mischung aus Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyethylen und Polyamid 6 für eine temperaturprogrammierte Pyrolyse bei 330 °C, 400 °C und 440 °C mit kinetischen Daten aus [5]

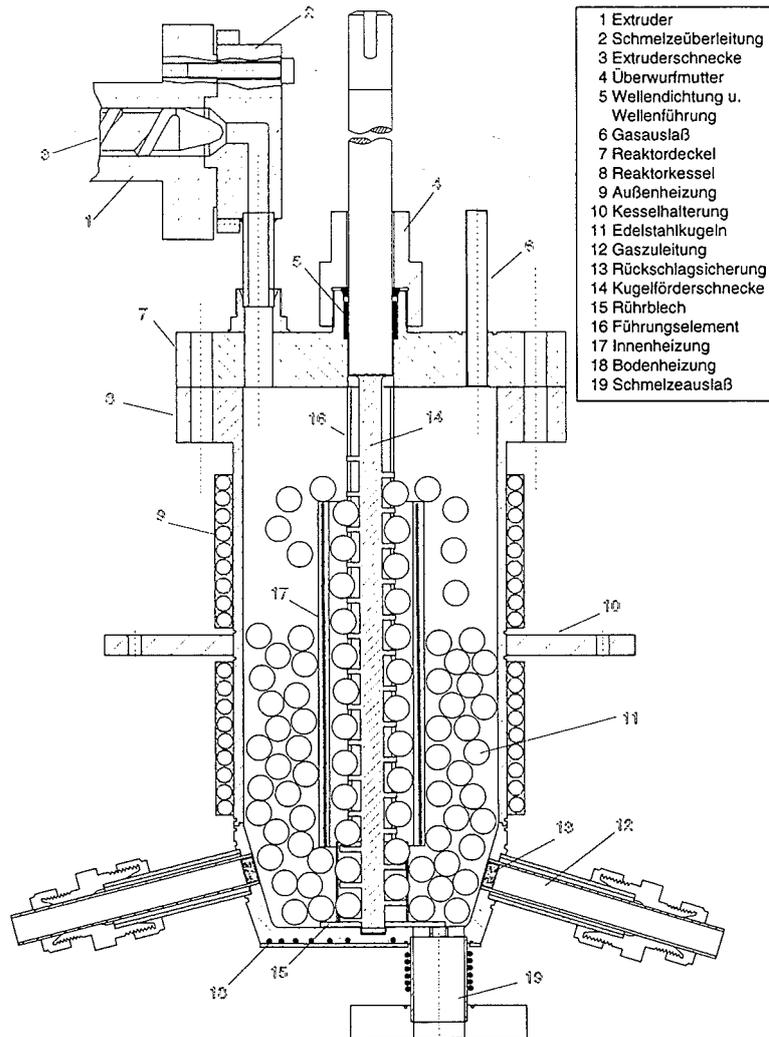
Es wird im folgenden über Experimente mit reinen Kunststoffen (Polyethylen, Polyamid 6 und Polystyrol, Polyvinylchlorid) und Kunststoffgemischen im Batch-Betrieb in einem Kugelkreislaufreaktor sowie mit Kunststoffgemischen im kontinuierlichen Betrieb mit drei Kugelkreislaufreaktoren berichtet. Die erhaltenen Pyrolyseprodukte wurden off line mittels einer gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie Anordnung analysiert. Für die untersuchten Kunststoffe sowie Kunststoffgemische konnte gezeigt werden, daß die aus den isothermen Experimenten erhaltene formale Kinetik des Abbaus auf die Laboranlage mit einem Kunststoffdurchsatz von ca. 1 kg/h übertragen werden kann. Für die in der Laboranlage eingesetzten Kunststoffgemische konnte gezeigt werden, daß das Verfahrensprinzip der gestuften Niedrigtemperaturpyrolyse realisierbar ist.

### 3 Experimentelle Methoden

#### 3.1 Der Kugelkreislaufreaktor

Der Kugelkreislaufreaktor ist ein speziell zur Umsetzung viskoser und hochviskoser Polymerschmelzen in dünnen Filmen entwickelter Reaktor. Durch die eingebaute Förderschnecke (Antrieb 370 W, Grenzmoment 50 Nm), die Kugeln bzw. Kunststoffschmelze im Kreis fördert, wird der thermische Abbau in dünnen Filmen auf der Kugeloberfläche durchgeführt.

Die Förderung erfolgt in einer Heiz- bzw. Reaktionszone (siehe Abbildung 2). Um die gleichmäßige thermische Zersetzung des Polymers im gesamten Reaktionsraum zu gewährleisten und somit den Energietransfer zu optimieren, wird die benötigte Energie mittels elektrischer Wand-, Boden-, Innenrohrheizungen und Gaserhitzern bereitgestellt. Letztere garantieren durch das eingeführte Inertgas einen schnellen Austrag der Zersetzungsprodukte, wodurch Sekundärreaktionen vermieden werden.



**Abb. 2:** Schnitzzeichnung des Kugelkreislaufreaktors

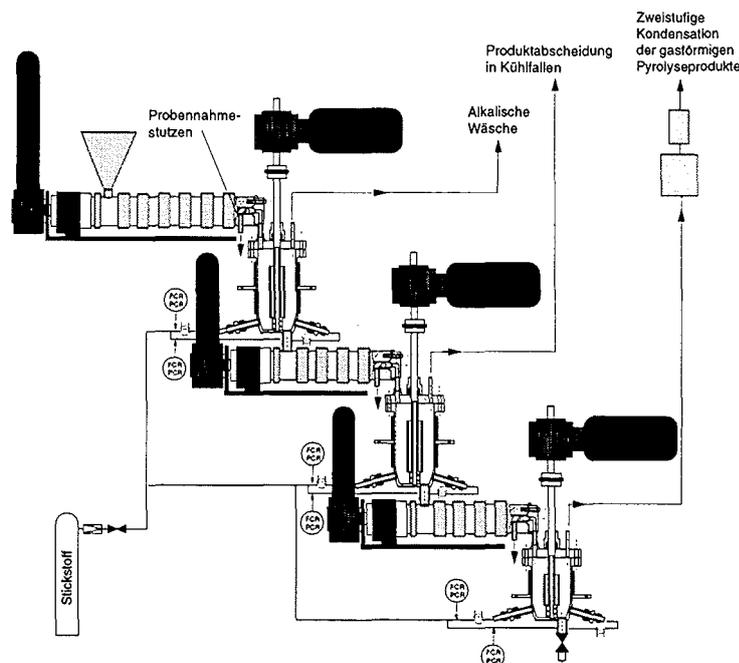
Die Polymerschmelze wird dem Reaktor über einen Extruder (19/25 D, 3:1 kernprogressiv, 1,1 kW, Brabender Duisburg) zugeführt. Hierdurch ist neben exakter Steuerung des Kunststoffeintrags die Druckdichtigkeit des Do-

siersystems gegenüber der Gasatmosphäre realisiert, das eingesetzte Kunststoffgranulat wird geschmolzen und Betriebsdruck bzw. Betriebstemperatur gebracht.

Die Pyrolysegase werden in mehreren Kühlfallen gesammelt und off line mittels GC-MS analysiert. Mit der aus den Proben resultierenden Massenbilanz und den GC-MS Analysen läßt sich auf den Umwandlungsgrad des Polymers sowie auf die Anteile der Pyrolyseprodukte schließen.

### 3.2 Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren

Auf der Grundlage der Umsatzberechnungen mit kinetischen Parametern aus Thermogravimetrie bzw. Kreislaufreaktor Experimenten wurde im Hinblick auf die fraktionierte Pyrolyse von Kunststoffgemischen, siehe Abbildung 1, eine Kaskade bestehend aus drei Kugelkreislaufreaktoren konzipiert und realisiert. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, erfolgt der Transport der Polymerschmelze zwischen den Reaktoren durch aufgeprägte Konvektion mittels Extrudern (19/20 D, 2:1 kernprogressiv, 1,1 kW, Brabender Duisburg).



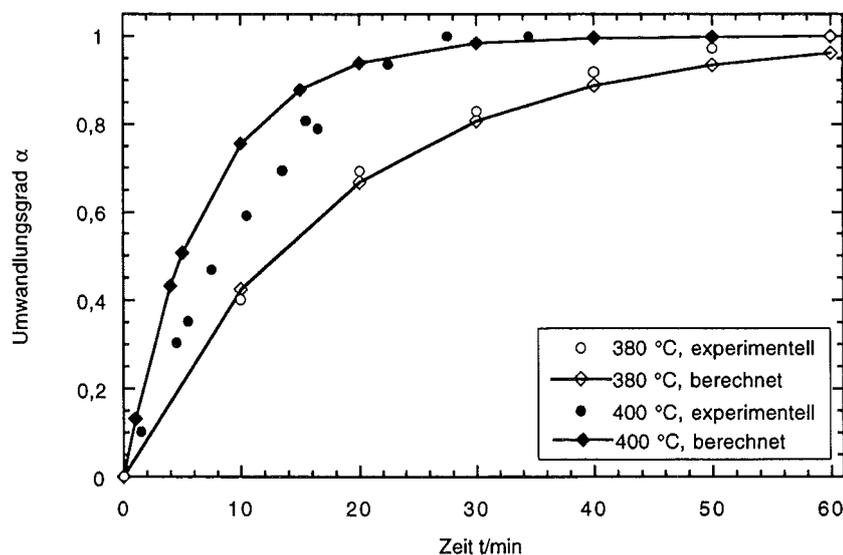
**Abb. 3:** Schema der Reaktorkaskade zur fraktionierten thermischen Zersetzung von Kunststoffgemischen

Dies garantiert definierte Verweilzeiten und Gasdichtigkeit zwischen den einzelnen Reaktoren, außerdem kann die Anlage je nach Problemstellung halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Bei der Pyrolyse von PVC-haltigen Kunststoffgemischen werden die Pyrolysegase des ersten

Reaktors in eine Waschflaschenbatterie geleitet, um den in dieser Stufe freierwerdenden Chlorwasserstoff aufzufangen, mittels Natronlauge zu neutralisieren und zu quantifizieren. Am Gasauslaß des zweiten Reaktors befinden sich mehrere Kühlfallen. Die gesammelten Proben werden gewogen und offline mittels GC-MS analysiert. Der am Gasauslaß des dritten Reaktors befindliche Kühler dient zur Kondensation der dort entstehenden Pyrolysegase. Mit Hilfe einer Probeentnahmevorrichtung an den Extrudern bzw. einem Ablaßventil am dritten Reaktor können zu jedem Zeitpunkt Schmelzproben entnommen werden und diese, sofern Polyvinylchlorid mitzersetzt wurde, nach der Wickbold-Methode auf den Chlorgehalt untersucht werden.

#### 4. Ergebnisse aus diskontinuierlichen Versuchen in einem Kugelkreislaufreaktor im Vergleich mit Messungen im Mikromaßstab

Mit Hilfe von diskontinuierlichen Versuchen im Kilogramm-Maßstab im Kugelkreislaufreaktor konnte die Übertragbarkeit der Umwandlungsgeschwindigkeiten aus isothermen Experimenten im Kreislaufreaktor und nicht isothermen thermogravimetrischen Experimenten im Mikromaßstab auf den Labormaßstab gezeigt werden. Die Abbildung 4 verdeutlicht dies am Beispiel der thermischen Zersetzung von Polystyrol bei 380 °C und 400 °C im Kugelkreislaufreaktor und Kreislaufreaktor.



**Abb. 4:** Thermische Zersetzung von Polystyrol bei 380 und 400 °C, experimentelle und berechnete Umwandlungsgrade (Formalkinetische Parameter aus Kreislaufreaktorexperimenten:  $E_a = 172$  kJ/mol,  $\lg k_0 = 12,5$ ,  $n = 1,04$ )

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Zusammensetzung des Pyrolysegases für diese Versuche. Es ist deutlich zu erkennen, daß die gewählten Reaktionstemperaturen keinen sichtbaren Einfluß auf das Verhältnis Styrolmonomer, -dimer und -trimer haben. Der Anteil an Monomer liegt bei ca. 65 %, unabhängig vom Umsatz der Reaktion.

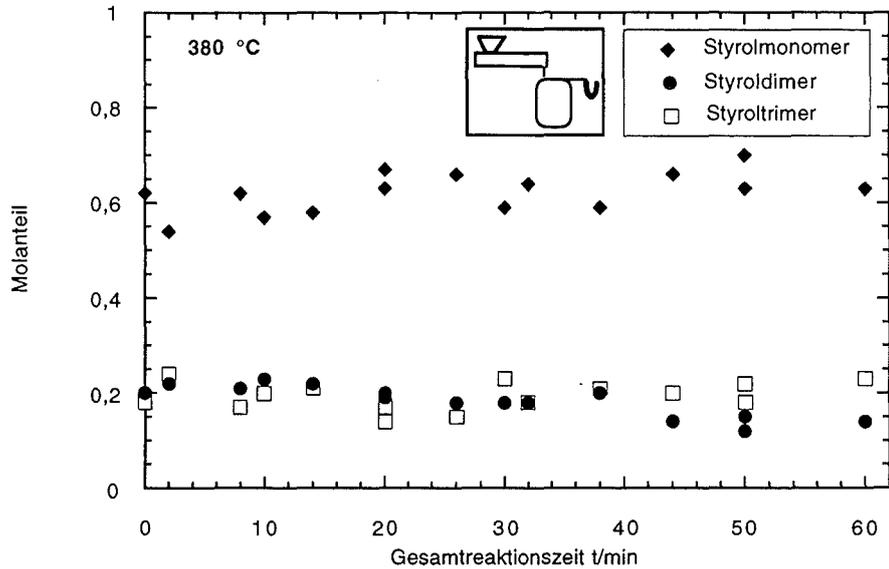


Abb. 5: Zusammensetzung der Pyrolysegase der thermischen Zersetzung von Polystyrol bei 380 °C

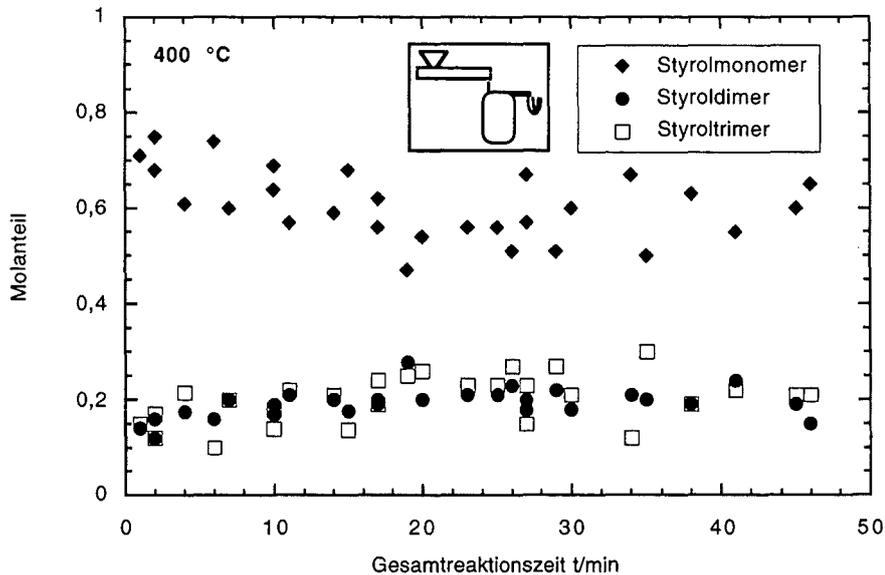
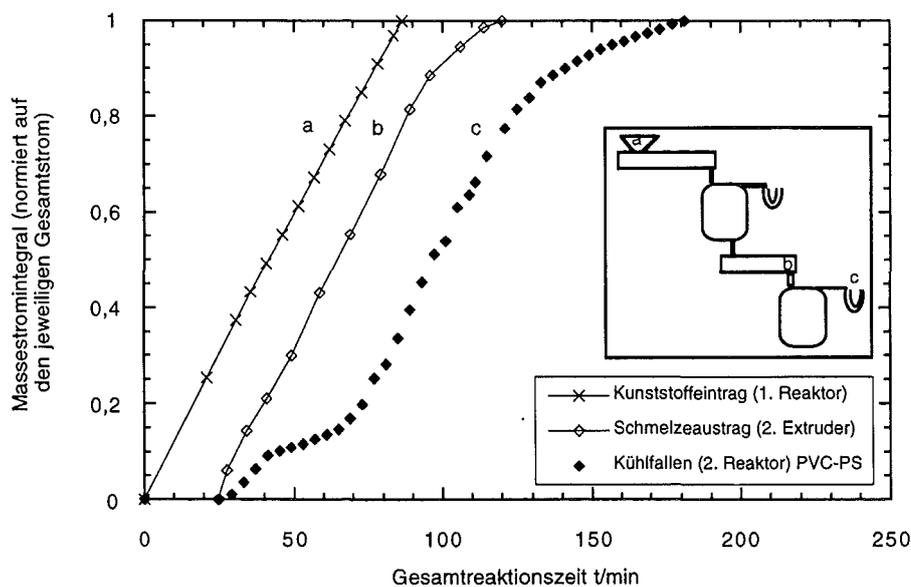


Abb. 6: Zusammensetzung der Pyrolysegase der thermischen Zersetzung von Polystyrol bei 400 °C

## 5. Kontinuierlicher Betrieb der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren

In der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren wurden im kontinuierlichen Betrieb (1 kg/h) Experimente mit Kunststoffgemischen aus Polystyrol, Polyethylen und Polyvinylchlorid und/bzw. Polyamid 6 durchgeführt. Als Betriebstemperaturen wurden für den ersten Reaktor 330 °C, für den zweiten Reaktor 380 °C und für den dritten Reaktor 440 °C gewählt. Vor Beginn des Betriebes wurde reines Polystyrol vorgelegt.

Aus dem Vergleich der Ströme Kunststoffeintrag, Schmelzeaustrag und Pyrolysegas geht die Anlaufzeit bis zum stationären Betrieb des zweiten Reaktors der Kaskade hervor. 20 min nach Vorlage des reinen Polystyrols - und Beginn der Förderung des Kunststoffgemisches in den ersten Reaktor - tritt Schmelze aus dem zweiten Extruder aus, welche mit 6 g/min kontinuierlich in den zweiten Reaktor gefördert wird. Nach weiteren 50 min ist der Umsatz im zweiten Reaktor stationär, siehe Abbildung 7. Die letzte Probennahme erfolgt 60 min nach dem letzten Schmelzeeintrag und einer Gesamtreaktionszeit von 180 min. Dies entspricht der Zeit für den vollständigen Umsatz von Polystyrol im diskontinuierlichen Versuch bei 380 °C, siehe Abbildung 4.

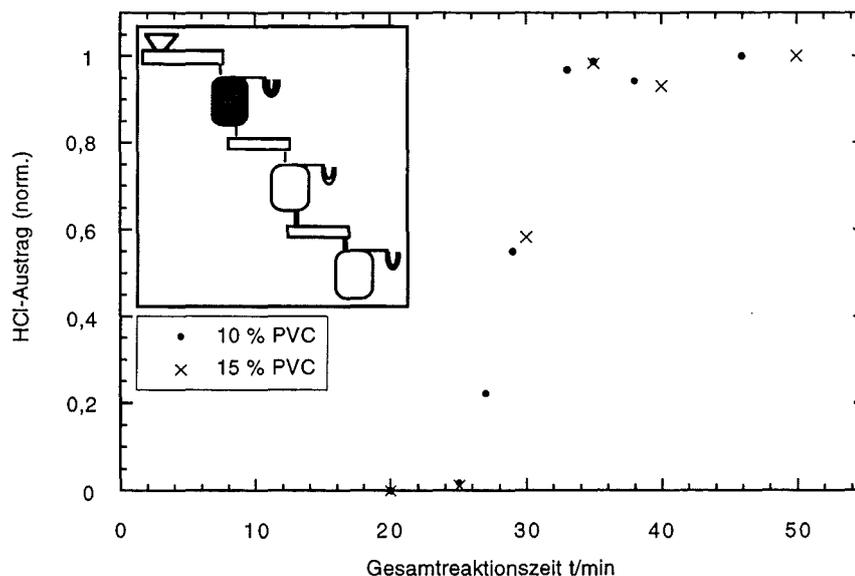


**Abb. 7:** Kunststoffeintrag, Schmelzeaustrag und Pyrolysegasmenge als Funktion der Zeit bei der Pyrolyse eines Gemisches aus Polystyrol und Polyvinylchlorid (9:1)

### 5.1 Dehydrochlorierung und Gesamtchlorbilanz

Von großem Interesse ist die quantitative Dehydrochlorierung des eingetragenen Polyvinylchlorids im ersten Reaktor und der Austrag des Chlorwasserstoffes ohne Kontamination des zweiten Reaktors. Die Überprüfung der Gasphase erfolgte mit den Indikatoren Bromthymolblau und Lakmus. Zur Kontrolle der verbleibenden Rückstände in den Reaktoren sowie der Pyrolyse der zweiten und dritten Kaskadenstufe wurden Proben entnommen und der Chlorgehalt nach der Wickbold-Methode bestimmt. Hierbei wird die Probe unter Inertgas vollständig pyrolysiert und die Pyrolysegase anschließend in einer Knallgasflamme verbrannt. Der sich bildende Chlorwasserstoff wird in einer alkalischen Waschlösung neutralisiert und diese Lösung potentiometrisch auf den Chlorgehalt untersucht. Die Nachweisgrenze liegt hierbei bei ca. 0,003 Gew.-% Chlor.

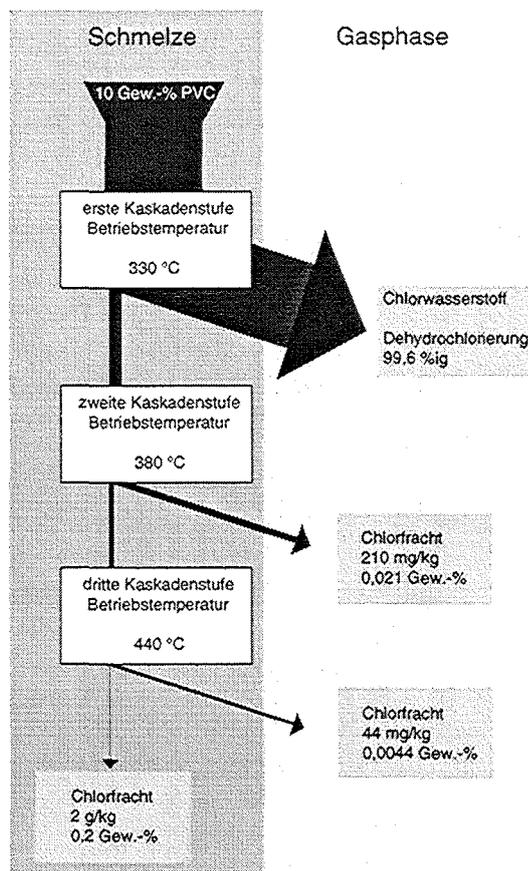
Im kontinuierlichen Betrieb der Anlage mit Gemischen aus Polyvinylchlorid und Polystyrol sowie Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polyethylen (500 g/h) wird nur im ersten Reaktor Chlorwasserstoff freigesetzt. Nach 20 min Gesamtreaktionszeit wird das Kunststoffgemisch eingetragen, der Chlorwasserstoffaustrag ist 15 min später, also ab 35 min Gesamtreaktionszeit stationär, siehe Abbildung 8.



**Abb. 8:** Chlorwasserstoff-Austrag aus der ersten Reaktorkaskadenstufe für zwei Kunststoffgemische mit 10 bzw. 15 Gew.-% PVC, Reaktionstemperatur 330°C

Der im ersten Reaktor entstehende "Rückstand" des dehalogenierten Polyvinylchlorids wird vollständig von der Schmelze in den zweiten Reaktor transportiert. Nach Beendigung der Reaktion im zweiten Reaktor verbleibt hier der aus dem ersten Reaktor abtransportierte Rückstand oder dieser

wird im Kaskadenbetrieb mit drei Reaktoren in den dritten Reaktor abgeführt. Für diesen Rückstand wurde ein Restchlorgehalt von 0,2 Gew.-% ermittelt. Dieser Restchlorgehalt ist deutlich höher als der im Rahmen von thermogravimetrischen Untersuchungen ermittelte (weniger als 9 ppb Chlor) [3]. Die zur Erörterung dieses Problems durchgeführten Experimente finden sich im folgenden Abschnitt "Ergänzende Untersuchungen zur Dehydrochlorierung von PVC".



**Abb. 9:** Gesamtchlorbilanz für den kontinuierlichen Betrieb der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren; Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyethylen 1:6:3

Im Betrieb mit einem Kunststoffgemisch, welches 10 Gew.-% PVC ohne Zuschlagstoffe enthält, wurde im Pyrolysegas der zweiten Kaskadenstufe ein Chlorgehalt von 0,021 Gew.-% ermittelt und im Pyrolysegas der dritten Kaskadenstufe ein Chlorgehalt von 0,0044 Gew.-%. In die Kaskade werden unter diesen Bedingungen 57 g Chlor pro kg Edukt eingetragen, im Rückstand beträgt der Chloranteil 2 g/kg, im Pyrolysat der zweiten Kaskadenstufe beträgt der Chloranteil ca. 200 mg/kg und im Pyrolysat der dritten Kaskadenstufe beträgt der Chloranteil lediglich 44 mg/kg, vergleiche Abb. 9. Aus diesen Chlorfrachten und den zu berücksichtigenden Massenströmen errechnet

sich ein Umsatz für die Dehydrochlorierungsreaktion von Polyvinylchlorid von mindestens 99,6 %. Dies entspricht dem Umwandlungsgrad ( $t = 30$  min) aus isothermen Experimenten im Kreislaufreaktor (98,74 %), siehe Abb.1 und den Resultaten aus den PVC-Pyrolyseversuchen im Pyrolyseofen (330 °C), vergleiche Abb.11.

## 5.2 Ergänzende Untersuchungen zur Dehydrochlorierung von PVC

Ein Vorteil der Niedrigtemperaturpyrolyse ist die Realisierung einer hohen Trennschärfe zwischen Schadstoffen, Wertstoffen und chemische Basisrohstoffe. Gerade hinsichtlich der Schadstoffe ist es wichtig, möglichst wenige Einschränkungen durch verfahrenstechnische Randbedingungen hinzunehmen. Zur Klärung der Diskrepanz zwischen dem Chlorgehalt von Pyrolyserückständen aus Reaktorkaskadenversuchen (0,2 Gew.-%) und thermogravimetrischen Experimenten (9 ppb) bedurfte es daher begleitender Untersuchungen zum Chlorgehalt von Pyrolyserückständen der Zersetzung von Polyvinylchlorid.

Diese Versuche wurden in einem Pyrolyseofen durchgeführt und der Chlorgehalt der erhaltenen Rückstände mit Hilfe der Wickbold-Methode und anschließender Potentiometrie bestimmt.

Durch die gewählten Heizraten, Reaktionszeiten und Endtemperaturen konnten analog zu den Versuchen in der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren bzw. thermogravimetrischen Untersuchungen verschiedene Prozeßbedingungen eingestellt werden, wie z. B. hoher bzw. geringer Wärmestrom während der Aufheizphase, Verweilzeit der Probe und Reaktionstemperatur.

Zur Pyrolyse wird ein Edelstahl-Probenschiffchen mit einer Einwaage von ca. 2 g in einem heliumgespülten (50 ml/min) Quarzglasrohr, welches sich im Keramikofen befindet, positioniert. Als Heizraten wurden 2 bzw. 10 K/min gewählt, bei Endtemperaturen von 270, 330, 390 bzw. 440 °C und Reaktionszeiten bei diesen Temperaturen von 15 bzw. 30 min.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind den Abbildungen 10 und 11 zu entnehmen. Deutlich ist die starke Reduktion des Chlorgehaltes im Pyrolyserückstand bei 330 °C zu erkennen (Abb. 10), wobei unabhängig von der Heizrate und der Reaktionszeit ein Restchlorgehalt von ca. 0,4 - 0,6 Gew.-% ermittelt wird. Dieser Wert ist durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf minimal 0,15 Gew.-% zu erniedrigen. Die so ermittelten Restchlorgehalte stimmen mit den Ergebnissen der Analyse der Rückstände aus den Kugelkreislaufreaktoren überein, wobei bei diesen eine "Verdünnung" des Rückstandes durch PVC-fremde Polymere nicht auszuschließen ist.

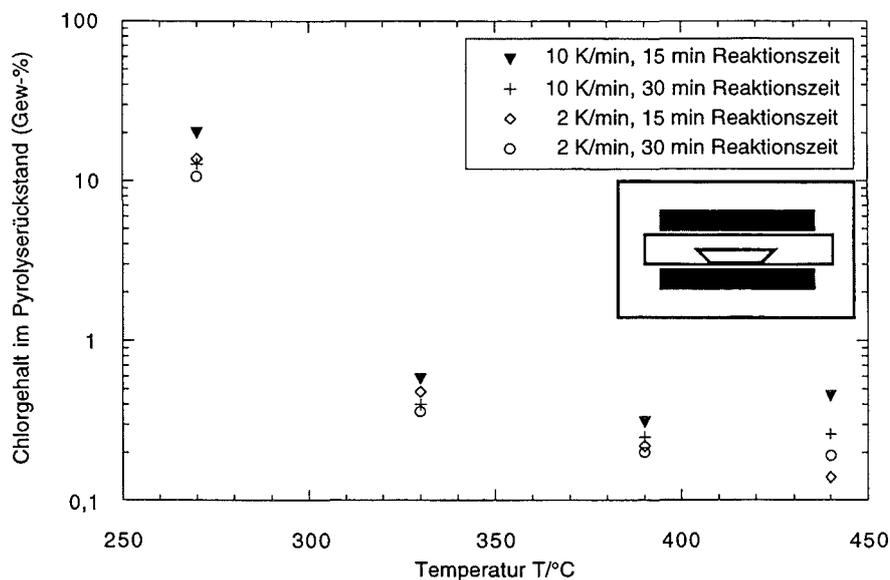
Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes in Pyrolyserückständen aus thermogravimetrischen Messungen [3] wurde derart verfahren, daß die Rückstände erst dann dem System entnommen wurden, wenn über die On-line-Massenspektrometrie kein Chlorwasserstoff mehr analysiert werden konnte, und

somit zwischen Erreichen der Endtemperatur und Probenentnahme 2 - 3 Stunden vergingen [3]. Sofern Chlor im Rückstand nicht immobil vorliegt, sondern als Chlorwasserstoff oder chlorierte organische Verbindung austreten kann, erklärt dies den niedrigeren Restchlorgehalt in Proben aus thermogravimetrischen Untersuchungen.

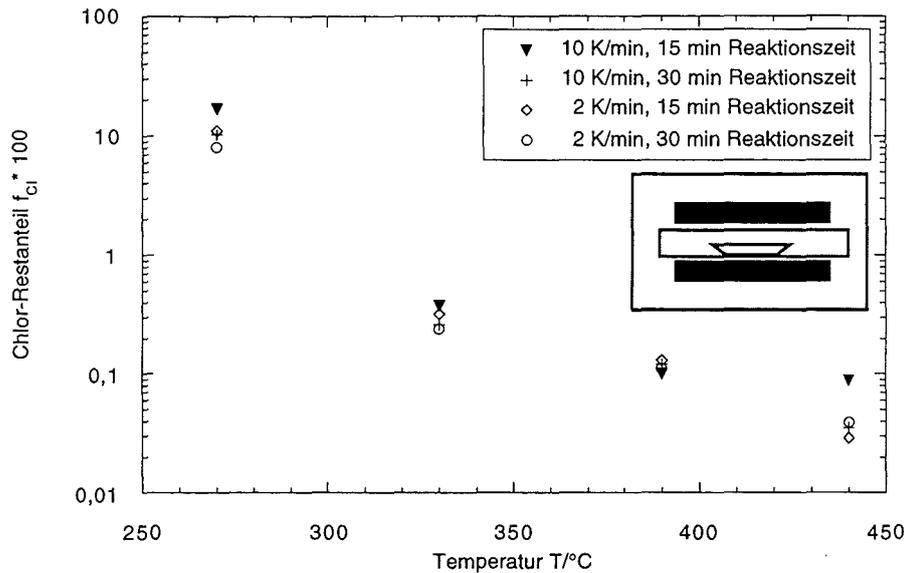
In Abbildung 11 ist der Chlor-Restanteil (Masse Chlor im Rückstand normiert auf die Masse Chlor der Probe) der Rückstände als Funktion der Reaktionstemperatur für verschiedene Heizraten und Reaktionszeiten aufgetragen. Der Chlor-Restanteil fällt deutlich mit zunehmender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit bis auf 0,0003 ab.

Im Kaskadenbetrieb konnte außerdem nach der ersten Stufe kein Chlorwasserstoff detektiert werden. Somit liegt es nahe, daß ausschließlich chlorierte organische Verbindungen zusammen mit den Pyrolysegasen die zweite und dritte Kaskadenstufen verlassen.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß Chlor im Pyrolyserückstand nicht immobil gebunden ist und erklären die Diskrepanz zwischen den Chlorrestgehalten der Pyrolyserückstände bei diesen Versuchen und jenen aus thermogravimetrischen Untersuchungen.



**Abb. 10:** Chlorgehalt im Pyrolyserückstand in Abhängigkeit der Pyrolyseendtemperatur für verschiedene Heizraten und Reaktionszeiten, Spülstrom: Helium (50 ml/min)



**Abb. 11:** Chlor-Restanteil ( $m_{t,Cl}/m_{0,Cl}$ ) in Abhängigkeit der Pyrolyseendtemperatur für verschiedene Heizraten und Reaktionszeiten, Spülstrom: Helium (50 ml/min)

### 5.3 Wertstoffgewinnung in der zweiten Kaskadenstufe

In der zweiten Kaskadenstufe findet bei den untersuchten ternären Mischungen die Rückgewinnung der Monomere aus Polystyrol und Polyamid 6, statt. Die Betriebsbedingungen müssen dabei derart gewählt werden, daß sich im Gemisch befindliches Polyethylen noch nicht zersetzt bzw keine gasförmigen Pyrolyseprodukte freisetzt. Die Abbildungen 12 und 13 zeigen die charakteristischen Haupt- und Nebenprodukte der thermischen Zersetzung zweier ternärer Gemische. Zum einen handelt es sich um ein Gemisch aus Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polyethylen (1:6:3, Gemisch 1), zum anderen um ein Gemisch aus Polystyrol, Polyamid 6 und Polyethylen (3:1:1, Gemisch 2). Aus den Abbildungen 12 und 13 geht deutlich die Veränderung der Produktzusammensetzung durch den Mischbetrieb mit Polyamid 6 hervor.

Bei der thermischen Zersetzung des Gemisches 1 werden als Hauptpyrolyseprodukte Styrol, Styrol-dimer und Styrol-trimer, als Nebenprodukte 2-Phenylpropen und Ethylbenzol erhalten, siehe Abbildung 12. Während des stationären Betriebes des zweiten Reaktors bleiben die Molanteile an Styrolmonomer (58 %), und -trimer (3 - 4 %) nahezu konstant. Der Anteil an Ethylbenzol beträgt bis zu 35 % und der an 2-Phenylpropen ca. 3 - 4 %. Der Anteil an Styroltrimer ist verschwindend gering. Hinsichtlich der Gewinnung des Monomeren Styrol ist diese Bilanz positiv, da der Gesamtanteil an Styrol und Ethylbenzol ca. 93 % beträgt.

Während der gesamten Reaktionszeit sind keine Produkte des Polyethylenabbaus zu detektieren. Dies entspricht den Vorausberechnungen, vergleiche Abbildung 1.

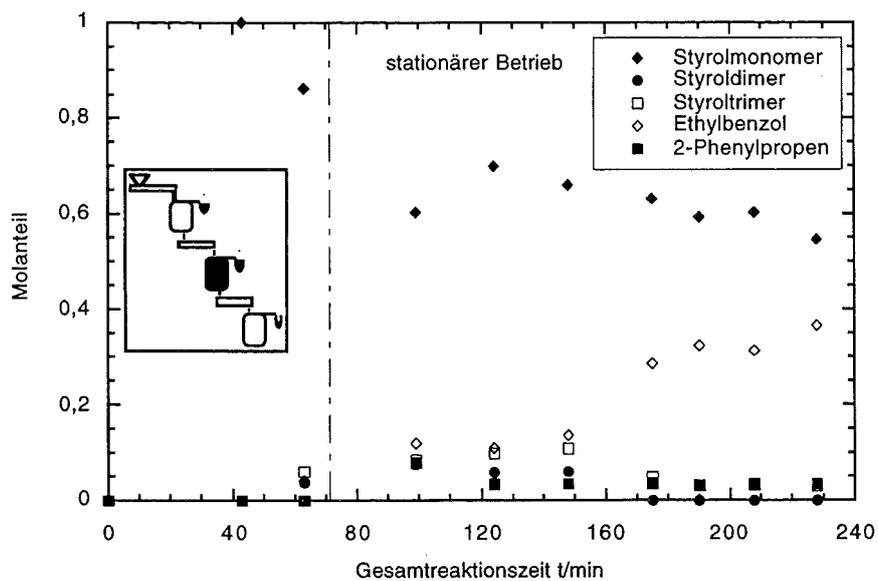
Ein verändertes Produktspektrum erhält man bei der thermischen Zersetzung des Gemisches 2, siehe Abbildung 13.

Neben  $\epsilon$ -Caprolactam (18 %), dem Hauptzersetzungsprodukt des Polyamid 6 und Styrol (37 %) als Hauptzersetzungsprodukt des Polystyrols beinhaltet das Produktgemisch nur geringe Mengen an Ethylbenzol. Das Pyrolyseprodukt 1,3-Diphenylpropan tritt mit einem Anteil von bis zu 10 % auf. Der Anteil an Styroldimer und -trimer steigt auf 25 bzw. 15 % an.

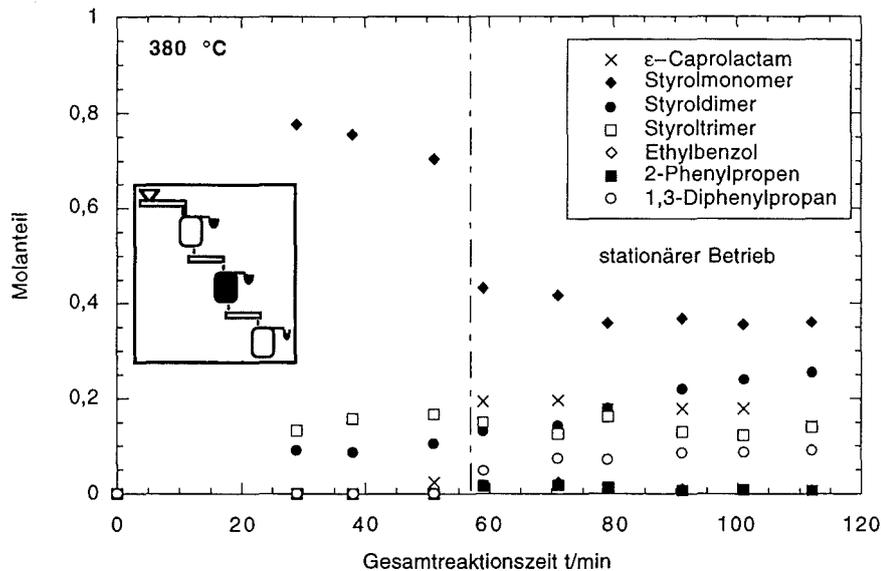
Der Anteil an  $\epsilon$ -Caprolactam übertrifft die Vorausberechnungen [9].

Auffällig ist, daß im Gemischbetrieb mit Polyamid 6 die Ausbeute an Styrolmonomer stark abnimmt und anstelle dessen sehr viel Dimer und Trimer gebildet wird. Eine mechanistische Diskussion dieses Verhaltens aufgrund von Wechselwirkungen der einzelnen Kunststoffe in der Schmelze findet sich in [9].

Auch bei dieser Versuchsreihe werden selbst nach 2 bis 4 Stunden Betriebszeit keine gasförmigen Pyrolyseprodukte des Polyethylenabbaus detektiert.



**Abb. 12:** Produkte der Pyrolyse eines Gemisches aus Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polyethylen (1:6:3), zweite Kaskadenstufe, 380 °C



**Abb. 13:** Produkte der Pyrolyse eines Gemisches aus Polystyrol, Polyamid 6 und Polyethylen (3:1:1), zweite Kaskadenstufe, 380 °C

#### 5.4 Gewinnung chemischer Rohstoffe in der dritten Kaskadenstufe

Die dritte Kaskadenstufe dient hauptsächlich der Pyrolyse des eingetragenen Polyethylens auf einem Temperaturniveau von 440 °C. Je nach Zusammensetzung der Ausgangsmischung und der Betriebsbedingungen in den ersten beiden Stufen werden ebenfalls veränderliche Mengen an Polystyrol, Polyamid 6 bzw. im Betrieb mit Polyvinylchlorid der dehydrochlorierte Rückstand eingetragen. Das eingetragene Polystyrol und Polyamid 6 werden jeweils zu den typischen Produkten pyrolysiert.

Die Analyse der Pyrolysegase der thermischen Zersetzung eines Gemisches aus Polystyrol, Polyamid 6 und Polyethylen (Zusammensetzung des Einsatzgemisches 3:1:1) ergibt für die eingestellten Prozeßbedingungen (zweiter Extruder 20 U/min, dritter Extruder 5 U/min) einen Anteil der Polyethylenpyrolysate (Aliphatische Kohlenwasserstoffe von  $C_5$  bis  $C_{35}$ ) von ca. 58 Gew.-%, siehe Abbildung 14. Dies entspricht einer Anreicherung des Polyethylens im Gesamtstrom um den Faktor 2,9. Das Polyethylen wird nahezu im Verhältnis 1:1 in Paraffine und Olefine gespalten.

Der Polyethylenanteil und das mittlere Molekulargewicht des Polyethylenpyrolysates ist über die Verweilzeit der Kunststoffschmelze in der zweiten Kaskadenstufe durch Erhöhung oder Erniedrigung der Drehzahl des dritten Extruders steuerbar [9].

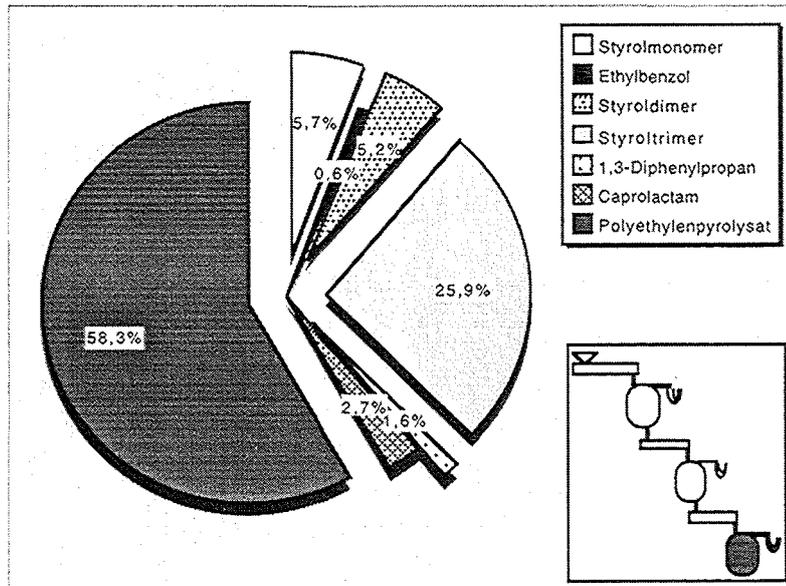


Abb. 14: Zusammensetzung der Gasphase aus der dritten Kaskadenstufe; kontinuierlicher Betrieb, 440 °C; Ausgangsgemisch: Polystyrol, Polyethylen, Polyamid 6 (3:1:1); zweiter Extruder 20 U/min, dritter Extruder 5 U/min

## 6. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß das Prinzip der stufenweise Pyrolyse von Kunststoffgemischen (Polystyrol, Polyethylen, Polyvinylchlorid bzw. Polyamid 6) in einer Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren realisierbar ist. Die Auslegung der Laboranlage hinsichtlich der Verweilzeiten und Temperaturen ist mit Hilfe der formalkinetischen Parameter aus dynamischen und isothermen Untersuchungen möglich. Bei der Umsetzung in den Labormaßstab ist auf die Einhaltung der exakten Reaktionstemperaturen zu achten.

Bei Anwesenheit von Polyvinylchlorid im Polymerengemisch ist keine Vorbehandlung oder Vorsortierung notwendig. Chlorwasserstoff wird auf niedrigem Temperaturniveau im ersten Reaktor nahezu quantitativ freigesetzt und abgeführt. Aus der Gesamtchlorbilanz ergibt sich für die Dehydrochlorierung ein Umsatz von 99,6 %. Dieses Ergebnis entspricht den Resultaten aus Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten von reinem PVC.

Literaturbekannte Verfahren, die prozeßbedingt zur Erniedrigung der Viskosität der Schmelze mit Zusatz von Schweröl arbeiten müssen, erreichen nur eine 50 - 70 %ige Dechlorierung, da Folgereaktionen Chlor binden [10]. Weiterhin zeigt der Betrieb der Reaktorkaskade aus Kugelkreislaufreaktoren, daß bei einer Chlorfracht von 10 - 15 Gew.-% des Einsatzgutes die Dehydrochlorierung auch ohne Hydrierstufen im Prozeß möglich ist. Für

die Pyrolysegase der dritten Kaskadenstufe mit einem Polyethylenpyrolysaanteil von ca. 58 Gew.-% ergibt sich ein Restchlorgehalt von 0,0044 Gew.-% (bei 10 Gew.-% Chlor im Einsatzgut). Die Dehydrochlorierung in der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren ist auch bei Gemischen mit bis zu 15 Gew.-% PVC im Einsatzgut möglich. Dies wird in keinem anderen kommerziellen oder in der Pilotphase befindlichen Verwertungsverfahren realisiert [10-14].

Die zweite Reaktionsstufe dient zur Zersetzung von Polystyrol bzw. Polyamid 6. Bei der Zersetzung von Polystyrol und Polyamid 6 wird überwiegend Monomer erhalten. In dieser Stufe wird im Gemischbetrieb mit Polyvinylchlorid kein Chlorwasserstoff freigesetzt. Das eingebrachte Polyethylen verläßt diese Stufe ohne Freisetzung gasförmiger Pyrolyseprodukte.

Je nach Betriebsweise erfolgt die Anreicherung des Polyethylens in der Schmelze, welche in der dritten Kaskadestufe in eine Vielzahl an Paraffinen und Olefinen zersetzt wird.

Wie am Beispiel des hochvernetzten Rückstandes aus der Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid gezeigt werden konnte, werden "inerte Materialien" bis zum letzten Reaktor transportiert, aus welchem sie zusammen mit der Schmelze entfernt werden können.

## 6. Literatur

- [1] E. Plafmann, G. Schock: Ökologische Bewertung von Verwertungsverfahren für Kunststoffverpackungen aus dem dualen System, in: DGMK-Tagungsbericht 9603, S. 113, ISBN3-931850-02-1, (1996)
- [2] H. Bockhorn: Pyrolyse von Polyvinylchlorid und Kunststoffgemischen bei milden Bedingungen als Möglichkeit zur Auftrennung von Kunststoffabfällen, in: Jahrbuch 94 VDI Gesellschaft Energietechnik, S. 204, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1994)
- [3] R. Knümann, H. Bockhorn, Combust. Sci. and Tech., **101**, 285-299 (1994)
- [4] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, S. Teepe, J. Weichmann, Combust. Sci. and Tech., **116/117**, 129, (1996)
- [5] U. Hornung, Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten thermischer Zersetzungsreaktionen mit Hilfe eines Kreislaufreaktors, 2. Statusseminar des Schwerpunktes der Volkswagen-Stiftung "Umwelt-Verfahrenstechnik", DECHEMA, Frankfurt, (1996)
- [6] A. Hornung, U. Hornung, H. Bockhorn, Gestufte Pyrolyse als Verfahrensprinzip zur chemischen Auftrennung von Kunststoffgemischen, DECHEMA Jahrestagung Wiesbaden (1995)
- [7] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, S. Teepe, J. Weichmann, Gasification of Plastics, Combustion Meeting 1995, S. A-2, The Italian Section of the Combustion Institute, Neapel (1995)

A. Hornung et al.

- [8] A. Hornung, U. Hornung, H. Bockhorn, A. Schöneberger, J. Weichmann: Gestufte Pyrolyse als Verfahrensprinzip zur chemischen Auftrennung von Kunststoffgemischen, in: DGMK-Tagungsbericht 9603, ISBN 3-931850-02-1, S. 291, (1996)
- [9] A. Hornung, Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung
- [10] U. Setzer, K. Hedden: Thermochemische Vorbehandlung von Kunststoffen zur Konditionierung für die rohstoffliche Verwertung, in: DGMK-Tagungsbericht 9603, ISBN 3-931850-02-1, S. 329, (1996)
- [11] K. Niemann: Verwertung von Altkunststoffen durch Hydrierung, in: DGMK-Tagungsbericht 9603, ISBN 3-931850-02-1, S. 35, (1996)
- [12] J. Schneider, W. Seifert, B. Buttker: Verwertung von Sekundärrohstoffen durch Vergasungstechnik im Verwertungszentrum Schwarze Pumpe, in: DGMK-Tagungsbericht 9603, ISBN 3-931850-02-1, S. 45, (1996)
- [13] J. Janz: Kunststoffverwertung im Hochofen - Ein Beitrag zum ökologischen und ökonomischen Recycling von Altkunststoffen, in: DGMK-Tagungsbericht 9603, ISBN 3-931850-02-1, S. 83, (1996)
- [14] W. Kaminsky in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A 21, S. 57, Verlag Chemie, Weinheim (1992)

Die Arbeiten wurden durch die Volkswagenstiftung im Programm "Umweltverfahrenstechnik", die Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation und die Brabender OHG (Duisburg) finanziell unterstützt.

# Entwurf einer Anlage zur Pyrolyse eines Modellbrennstoffs

Elisabeth Schröder

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik  
Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe

## 1 Einleitung

Obwohl in den vergangenen Jahren viele Anstrengungen unternommen wurden, die Müllprobleme zu lösen, ist eine Zunahme des Hausmülls zu verzeichnen. Zwar läßt sich ein Teil der Müllmenge rezyklieren, trotzdem steigt die Absolutmenge der zu Müll gewordenen Produkte an. Die Müllentsorgung ist dabei zu einem weltweiten Problem geworden, bedingt durch den in vielen Ländern gestiegenen Lebensstandard und der dadurch gestiegenen Menge an produzierten Gütern.

Die Deponierung des Hausmülls ist langfristig nicht als die geeignete Methode der Müllentsorgung zu betrachten, da Zersetzungs- und Eluierprozesse zu einer schleichenden Kontaminierung des Grundwassers mit toxischen Stoffen führen und deshalb eine umfangreiche Abdichtung der Müllhalden gegen Sickerwasser notwendig ist. Zwar ist eine Abdichtung technisch möglich, so daß die Grundwasserverschmutzung weitgehend eingedämmt werden kann, allerdings entweichen ein Teil der Zersetzungsprodukte gasförmig und führen dadurch zu erhöhten Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre.

Angesichts dieser Problematik und der Tatsache, daß Deponieflächen nicht unbegrenzt zur Verfügung stehen, wurde nach neuen Wegen zur Müllbehandlung gesucht. Umfangreiche Forschungsarbeiten zur energetischen Nutzung des Hausmülls durch Verbrennung oder Pyrolyse wurden in den vergangenen Jahren angestellt. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Erzeugung umweltneutraler Endprodukte, sowohl was die festen als auch die gas- und flüssigseitigen Reststoffe angeht. Diese Anstrengungen führten zu großen und sehr kostspieligen Anlagen zur Abgasreinigung, da die mit Umgebungsluft geführte Müllverbrennung aufgrund des hohen Stickstoffanteils der Verbrennungsluft große Abgasströme hervorruft.

Neuere Überlegungen zur Rückführung der Abgase als inerten Bestandteil und der Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff sowie Ansätze zur Ent- und Vergasung des Mülls anstelle der Verbrennung sollen zur Reduktion des zu reinigenden Abgasstroms und damit zur Kostensenkung führen. Weitere Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Fragestellung inwieweit bereits beim Ablauf der Festbettverbrennung durch optimale Verbrennungsführung die Bildung von Schadstoffen vermieden, bzw. vermindert werden kann, so daß es ohne apparativen Aufwand möglich ist, die Grenzwerte

zur Luftreinhaltung einzuhalten.

All diese Ansätze erfordern ein besseres Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge, die bei der thermischen Behandlung von Feststoffen ablaufen. Hierzu zählen sowohl die stoffliche Umsetzung der Einzelpartikel, als auch die Strömungsführung der Verbrennungsluft, die Kenntnis der erforderlichen Verweilzeiten von Gas und Feststoff und schließlich der Partikeltransport. Leider sind in der Literatur nur wenig experimentelle Daten und nur vereinzelt mathematische Modelle zu finden. Aus diesem Grund stellt dieser Artikel eine Versuchsanlage vor, mit der es möglich sein soll, wissenschaftliche Erkenntnis über die Aufheizungs-, Trocknungs-, Entgasungs- und Vergasungsprozesse in Feststoffschüttungen zu gewinnen.

## 2 Motivation

Bei der Verbrennung von Müll in einer Müllverbrennungsanlage werden eine Vielzahl von Prozessen, wie z.B. das Aufheizen der Partikel, die Pyrolyse, die Vergasung und schließlich die homogene und heterogene Verbrennung des Feststoffs durchlaufen [1], [2]. Obwohl diese Prozesse in einer Müllverbrennungsanlage in verschiedenen Zonen stattfinden, laufen sie doch zeitlich simultan ab und beeinflussen sich gegenseitig. Während die heterogene Verbrennung an die Verbrennungszone des Festbetts gekoppelt ist, erstreckt sich die homogene Verbrennung über den Gasraum oberhalb des Bettes. Sie wird durch die gasförmigen Produkte, die während der Verdampfung, der Pyrolyse und der Vergasung entstehen, gespeist. Um die Gasphasenverbrennung besser kontrollieren zu können, z.B. hinsichtlich der Zugabe von Sekundärluft oder der Verweilzeit, ist es notwendig, die genannten Prozesse besser zu verstehen. Hierzu zählen die Kenntnis der gebildeten Gasmenge, die Aufheizrate und die Temperaturen des Feststoffs, sowie die Zusammensetzung der Produktgase. All dies beeinflusst die Güte des Verbrennungsprozesses und damit verbunden die Schadstoffentstehung bei der Müllverbrennung. Aus den genannten Gründen ist es sinnvoll, diese Teilprozesse voneinander zu trennen und Modelle zu deren Beschreibung zu entwickeln. Es versteht sich von selbst, daß experimentelle Voraussetzungen geschaffen werden müssen, diese Teilprozesse zu untersuchen und die Modelle damit zu validieren. Eine Möglichkeit der experimentellen Untersuchung der Festbettpyrolyse wird im folgenden beschrieben.

## 3 Phänomenologische Beschreibung der Teilprozesse

Während der Aufheizung eines Feststoffes in einem reaktiven Gas wie bspw. Luft, Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$  durchläuft das Material nacheinander verschiedene Stufen der Umsetzung [3], [4], [5]. Zuerst entweichen das physikalisch gebundene Wasser sowie an der Feststoffoberfläche adsorbierte Gasmoleküle. Oberhalb von 200 - 250 °C werden von den Kohlenwasserstoffketten des Feststoffmaterials Seitenketten abgespalten, welche den Feststoff gasförmig verlassen. Die weitere Temperaturerhöhung des Feststoffes führt zum Cracken der Kohlenwasserstoffketten. Die Folge davon ist eine intensive Gasbildung. Die Abspaltungs- und Crackprozesse finden dabei unter dem Ausschluß von Sauerstoff statt, d.h. in sauerstoffarmen Zonen des Festbetts. Die Phase der intensiven

Gasbildung unter Sauerstoffabschluß wird als Pyrolyse bezeichnet.

In Anwesenheit von geringen Mengen Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln werden die gasförmigen Pyrolyseprodukte und der bei der Pyrolyse entstandene Restkoks teiloxidiert. Diesen Schritt der thermischen Umsetzung bezeichnet man als Vergasung. Im Gegensatz zur homogenen oder heterogenen Verbrennung wird hierbei keine vollständige Oxidation erzielt, so daß der Gasanteil immer noch sehr heizwertreich ist. Erst bei überstöchiometrischem Sauerstoffanteil und Temperaturen oberhalb der Zündtemperatur der Gasmischung kann die homogene Verbrennung stattfinden. Sind alle gasförmigen Komponenten umgesetzt, so kann der Restkohlenstoff heterogen verbrannt werden.

In Abbildung 1 sind die bei der Pyrolyse entstehenden typischen Produkte angegeben. Die Hauptkomponenten des Vergasungsvorgangs sind im wesentlichen CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O.

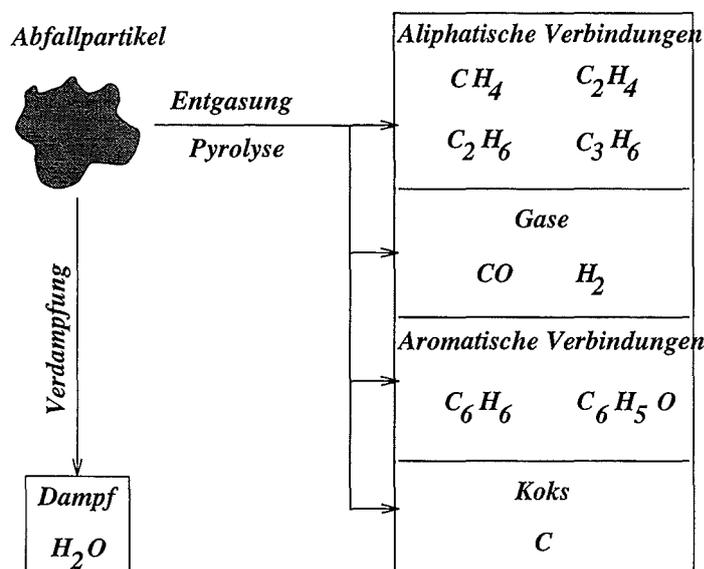


Abbildung 1: Pyrolyseprodukte eines Müllpartikels.

## 4 Referenzbrennstoff

Detaillierte, reproduzierbare Experimente zur Müllpyrolyse, erfordern einen einfachen, in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften bekannten Ausgangsstoff. Hinsichtlich der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf realen Müll muss dieser Ausgangsstoff wesentliche Eigenschaften des Mülls wiedergeben. Hierzu zählen der Energieinhalt (Heizwert), das C/H-Verhältnis sowie der Wasseranteil und der Anteil an brennbaren Stoffen. Basierend auf den Hauptkomponenten des Hausmülls entsprechend der Bundesdeutschen Hausmüllanalyse 1985, wird im folgenden eine Feststoffschüttung als Referenzbrennstoff mit folgender Zusammensetzung vorgeschlagen:

30 Gew.% Wasser

30 Gew.%	Blähschiefer als Inertanteil
34.4 Gew.%	Buchenholz als Biomasse
5.6 Gew.%	Polypropylen

Diese Feststoffschüttung wird vor jedem Experiment zusammengestellt und die Ergebnisse auf Reproduzierbarkeit geprüft. Es ist selbstverständlich daß die chemischen Eigenschaften der Einzelkomponenten bekannt sein müssen, um zu einer aussagekräftigen Modellbildung zu gelangen.

## 5 Experimenteller Aufbau

Im folgenden wird der Aufbau einer Versuchsanlage vorgestellt, die zur Durchführung von Pyrolyseexperimenten mit dem oben beschriebenen Referenzbrennstoff konzipiert wurde [6]. Abbildung 2 gibt das Fließschema der Versuchsanlage wieder.

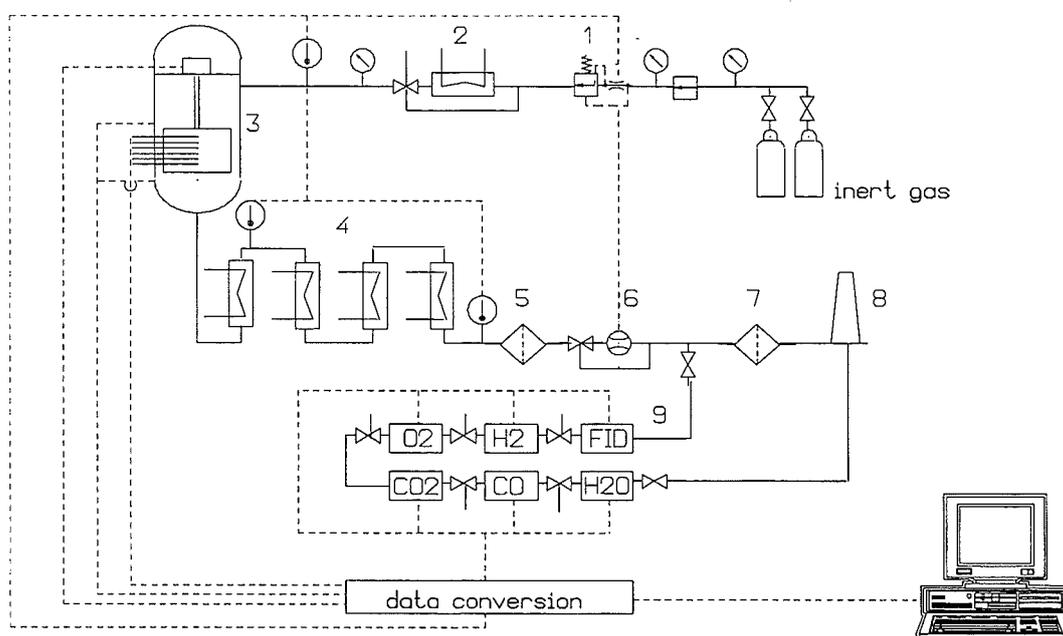


Abbildung 2: Flußdiagramm.

Das Kernstück der Anlage bildet der Pyrolysereaktor [3] der im nachfolgenden Kapitel ausführlicher beschrieben wird. In diesen Reaktor wird eine abgewogene Menge der Feststoffmischung eingebracht. Diese Schüttung wird durch einen Gasstrom erhitzt, der aus Argon oder Stickstoff als Inertkomponente besteht. Ein Regelventil [1] sorgt für einen konstanten Massenstrom des Inertgases. Der elektrische Gaserhitzer [2] erwärmt das Inertgas auf die gewünschte Versuchstemperatur bevor es in den Reaktor eintritt. Am unteren Ende des Reaktors verläßt das Inertgas zusammen mit den gasförmigen Zersetzungsprodukten den Behälter. Die Beheizung der Abgasstrecke gewährleistet, daß an dieser Stelle keine Kondensation der hochsiedenden Pyrolyseprodukte stattfindet. Im Gaskühler [4] wird der Abgasstrom auf ca. 50 °C abgekühlt, wobei die dabei anfallenden Kondensate gesammelt und nach Versuchsende auf ihre Zusammensetzung

untersucht werden. Nach einer Filtereinheit [5] wird der Massenstrom des Restgases bestimmt [6] und dessen Zusammensetzung mittels Gasanalysegeräte ermittelt. Ein Aktivkohlenfilter [7] entfernt die verbleibenden Kohlenwasserstoffe bevor das Abgas in den Kamin gelangt. Die Temperatur des Inertgases wird vor dem Einströmen in das Festbett gemessen und dient als Regelgröße für den elektrischen Gaserhitzer. Der Volumenstrom des Inertgases wird zwischen 10 und 20  $\text{m}_N^3/\text{h}$  variiert, die Feststoffeinwaage liegt im Bereich von 3 kg Feststoff. Änderung in der Betthöhe, dem Volumenstrom des Inertgases und dessen Eintrittstemperatur sind hierbei die wichtigsten Versuchsparameter.

## 6 Pyrolysereaktor

Die Funktionsweise des Pyrolysereaktors wird aus Abb. 3 ersichtlich.

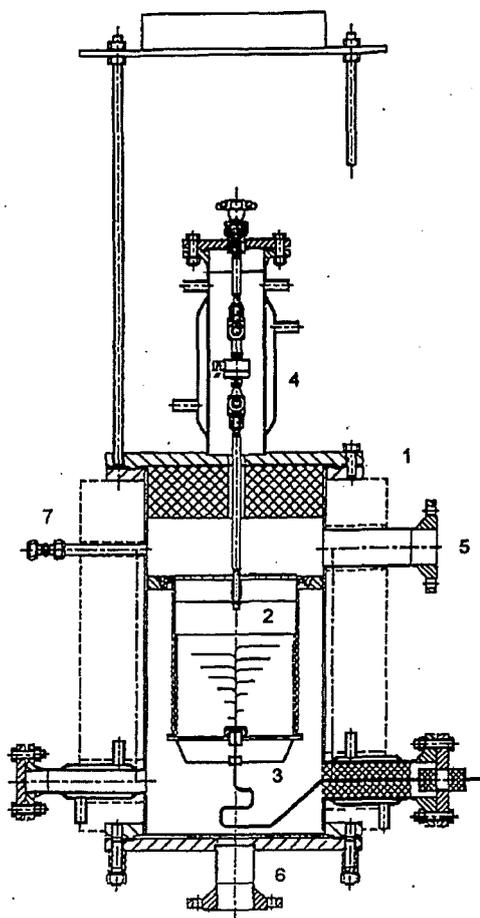


Abbildung 3: Pyrolysereaktor.

Der Reaktor besteht aus einem hochwarmfesten, zylindrischen Stahlmantel mit einem Innendurchmesser von 350 mm und einer Höhe von 740 mm. Der Gaseinlaß ist seitlich [5] angebracht, der Gasauslaß [6] befindet sich am Boden des Behälters. Im Innern ist ein Probekorb [2] an einer Metallstange aufgehängt, die wiederum mit einer Wägezelle

im wassergekühlten Flanschteil [4] verbunden ist. Der Deckel des Probenbehälters ist mit Bohrungen versehen um den Gasstrom über den Querschnitt zu ver gleichmäßigen. Ebenso enthält auch der Korbboden Bohrungen, die das Gas wieder aus dem Probenbehälter ausströmen lassen. Eine Auffangwanne [3], die am Behälterboden angebracht ist, verhindert, daß flüssige Bestandteile abtropfen bevor sie vollständig zersetzt sind. Oberhalb und unterhalb des Probenbehälters sind Druckmessbohrungen an der Reaktorwand angebracht, um den Druckverlust der Schüttung zu messen.

Während des Versuchsablaufs liegt der Probenkorb an einem am Reaktormantel angebrachten Flanschring auf und dichtet den Spalt zwischen Probenkorb und Reaktormantel ab. Zu bestimmten Zeiten wird die Wägezelle samt Probenkorb mittels eines Stellmotors oberhalb des gekühlten Flanschteils [4] angehoben und das Gewicht des Probenkorbes über die Wägezelle aufgenommen.

Thermoelemente im Innern der Schüttung messen das Temperaturprofil in vertikaler und in radialer Richtung. Mit Hilfe eines Schwimmkörpers, der an einer Welle oberhalb des Probenbehälters verbunden ist, wird über die Erfassung der Umdrehungen der Welle kontinuierlich die Höhe der Schüttung gemessen. Aus den Temperatur-, Volumenstrom-, Differenzdruck- und Schichthöhendaten wird auf die Porosität der Schüttung geschlossen.

## 7 Ausblick

Die Versuchsanlage befindet sich zum jetzigen Zeitpunkt im Aufbau, so daß Versuchsergebnisse noch nicht vorliegen. Es werden folgende Versuchsparameter variiert, um die Gesetzmäßigkeiten der physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Müllpyrolyse zu bestimmen.

- Schichthöhe:  
Die Variation der Schichthöhe führt zu einer Veränderung der Aufheizrate, was wiederum großen Einfluß auf den gesamten Pyrolyseprozeß hat.
- Eintrittstemperatur des Inertgases:  
Ebenso wie die Betthöhe bestimmt die Eintrittstemperatur des Inertgases die Aufheizrate.
- Untersuchung der Einzelkomponenten:  
Neben der Referenzmischung ist die Pyrolyse der Einzelkomponenten zu untersuchen und mit den Meßergebnissen aus der Mischung zu vergleichen.
- Einfluß des Wassergehalts:  
Wasserdampf kann als reaktives Gas wirken und das Produktspektrum der Pyrolyse erheblich beeinflussen. Aus diesem Grund ist zu prüfen, welchen Einfluß die Veränderung des Wassergehalts der Schüttung auf den Pyrolyseprozeß hat.

In einzelnen werden folgende Größen als Funktion der Zeit gemessen:

- Axiale Aufheizung des Festbetts:  
Die Aufheizrate des Festbetts wird durch die Temperaturmessung im Innern der Schüttung ermittelt. Sie wird bestimmt durch die Wärmetransportbedingungen in der Schüttung.
- Gewichtsverlust des Festbetts:  
Durch die Ermittlung des Masseverlusts kann auf den zeitlichen Verlauf der Gasbildung geschlossen werden.
- Massenstrom der schwerflüchtigen Komponenten:  
Die Kondensatmenge läßt sich aus den Resultaten der Gewichtsmessung und der Massenstrommessung bestimmen.

Nach Ende des Versuchs werden außerdem folgende Produkte untersucht:

- Die schwerflüchtigen Kondensate
- Der im Reaktor verbleibende Reststoff.

Die hier vorgestellten Untersuchungen sind notwendig, das Wissen um die Pyrolyse von Hausmüll zu erweitern und die mathematische Modellierung der Festbettverbrennung voranzutreiben.

## Literatur

- [1] Peters B. Numerical simulation of devolatilization and combustion of waste material in packed beds. Technical report, Forschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht-Nr. 5385, 1994.
- [2] B. Peters. A detailed model for devolatilisation and combustion of waste material in packed beds. In *3rd European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Lisbon, 18-21 April 1995*, 1995.
- [3] Kaminski W. Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen in der Wirbelschicht zur Wertstoffrückgewinnung in einem Technikumsreaktor. Post-doctoral thesis, Univ. Hamburg, 1981.
- [4] Thome-Kozmienski K.J. *Pyrolyse von Abfällen*. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 1985.
- [5] Berghoff R. *Zur Pyrolyse häuslicher Abfälle*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1981.
- [6] Schröder E. Stand des Entwurfs der Pyrolyseanlage PANTHA. Technical report, Forschungszentrum Karlsruhe, 1996.



### **III. Themenbereich Anlagen und Meßtechnik**



# Anwendungsorientierte Forschung zur Abfallverbrennung

A. Merz, J. Vehlow, ITC-TAB

## 1: Einleitung

Forschung, die sich mit Umweltauswirkungen menschlicher Aktivitäten beschäftigt, also auch Forschung auf den Gebieten Abfallentsorgung und Abfallverbrennung, hat zum Ziel, technische Lösungen zur Bewältigung aktueller Probleme zu entwickeln oder aber die Auswirkungen einzelner Maßnahmen aufzudecken. Erschwerend wirkt sich dabei die schnellen Veränderungen unterworfenen Ausgangslage aus. Technische Weiterentwicklungen im Produktionsbereich – z.B. Einführung neuer Produkte und damit Veränderung von Konsumgewohnheiten – wie auch gesellschaftliche Umbrüche oder politische Vorgaben können in relativ kurzen Zeiten völlig neue Anforderungen entstehen lassen. Eine derartige Ausgangssituation hat zur Konsequenz, daß erkannte Probleme in überschaubaren Zeiten gelöst werden müssen. Um

dieser Forderung nachzukommen, ist es einerseits notwendig, das Problemfeld sorgfältig zu analysieren, andererseits geeignete Wege zur Implementierung angepaßter technischer Lösungen zu finden.

Das ITC-TAB beschäftigt sich seit mehr als einer Dekade mit der Abfallverbrennung und versucht dabei, alle relevanten Aspekte (Abfallqualität, Verbrennungsprozeß, Emission, Reststoffe) zu bearbeiten. Wesentliche Grundpfeiler dieses Programms sind der Verbrennungsprozeß selbst mit einer derzeitigen Konzentrierung auf die Auswirkungen verschiedener Brennraumgeometrien und Feuerführungen auf die Qualität der Reststoffe. Ein weiteres wichtiges Forschungsfeld ist die Zerstörung organischer Verbindungen, vor allem polychlorierter Dibenzop-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF), durch oxidierende Additive direkt hinter dem Abhitze-

kessel. Ein dritter Schwerpunkt ist der Frage gewidmet, in welchem Maße einzelne Abfallfraktionen, besonders Kunststoffe, den Verbrennungsprozeß beeinflussen, bzw. in welchem Maße Abfälle, die nicht aus Haushalten kommen, ohne schädliche Auswirkungen in Hausmüllverbrennungsanlagen mit verbrannt werden können. Das erste und das dritte Thema werden im wesentlichen in der Testanlage zur Müllverbrennung TAMARA (s. Abb. 1) des Forschungszentrums Karlsruhe untersucht [1], im Falle des zweiten waren auch Untersuchungen an einer Großanlage notwendig.

Bei allen Programmen war von Anfang an klar, daß sie nur dann erfolgreich anzugehen sind, wenn die entsprechende Industrie zur Mitarbeit gewonnen werden kann. Im ersten und zweiten Vorhaben ist dieses aus 2 Gründen notwendig:

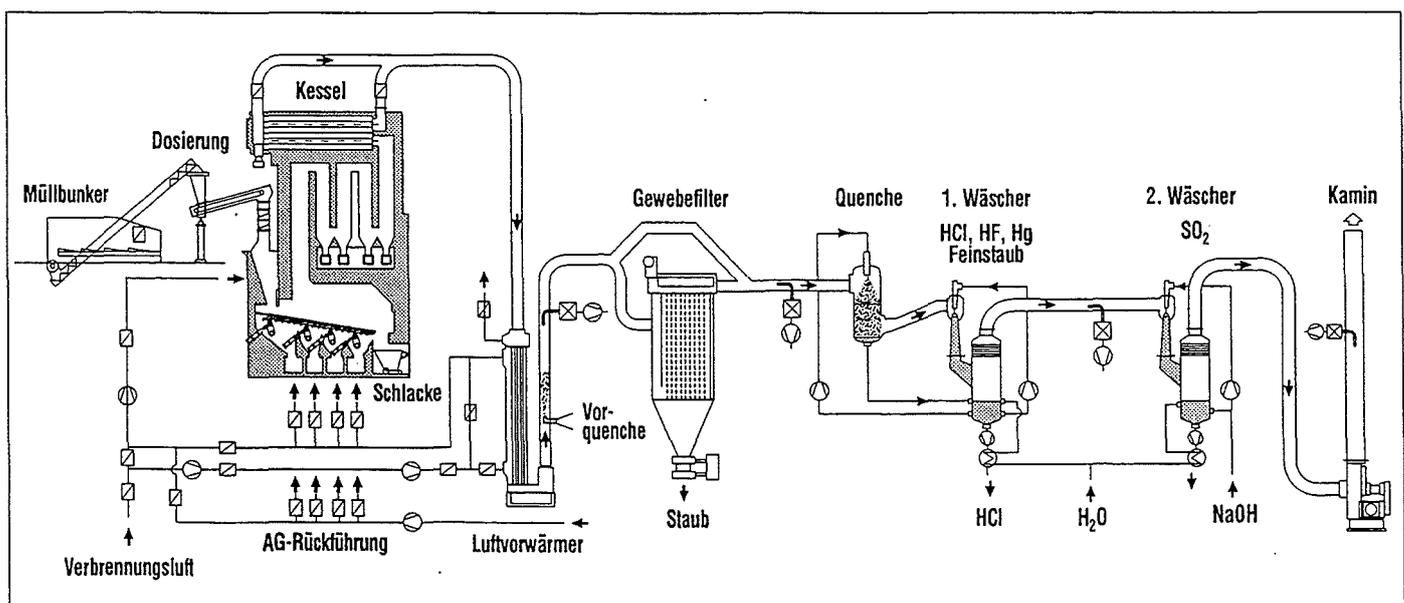


Abb. 1: Verfahrensfliessbild der Testanlage zur Müllverbrennung TAMARA.

- zum einen, um entsprechende technische Maßnahmen (Neugestaltung des TAMARA-Brennraums, Aufbau eines Bypasses an der Großanlage) realisieren zu können,

- zum anderen, um einen Transfer der Erkenntnisse in die Großtechnik sicherzustellen.

Das dritte Thema kann nur dann entscheidungsfördernde Ergebnisse liefern,

- wenn die entsprechenden Grunddaten zur Marktsituation und Zusammensetzung einzelner Kunststoffsorten verfügbar sind, und

- wenn spezielle Kunststoffmenüs in den erforderlichen Mengen für die Versuche bereitgestellt werden.

Es ist leicht einsehbar, daß die angesprochene Industrie wie auch die Art ihrer Beteiligung in den Programmen unterschiedlichen Anforderungen genügen müssen. Sowohl für die Untersuchungen zur Optimierung des Verbren-

nungsprozesses als auch für die zur PCDD/F-Zerstörung ist die Einschaltung eines Anlagenbauers unverzichtbar. Am Ende dieser Forschungen soll eine Verfahrensentwicklung stehen, die von der beteiligten Firma zu vermarkten ist. Derartige Projekte lassen sich im Forschungszentrum am besten im Rahmen eines Technologie-Transfer-Vorhabens durchführen. Art und Durchführung dieser Entwicklungen werden in Abschnitt 2 und 3 beschrieben.

Die Untersuchung der Auswirkungen einzelner Abfallfraktionen auf die Abfallverbrennung zielt weniger auf technische Lösungen. Die Ergebnisse sollen vielmehr eine rationale Entscheidungsbasis für verschiedene Entsorgungswege und deren Einsatzgrenzen liefern. Betroffen sind von solchen Festlegungen einzelne Industriebranchen, die im Rahmen der Produzentenhaftung mehr und mehr für die Entsorgung ihrer eigenen Produkte verantwortlich gemacht werden.

Diese Tendenz zeigt sich nicht nur in Deutschland, sondern zunehmend in allen europäischen Ländern. Solche Arbeiten sind wesentlich kurzfristiger als die zuerst angesprochenen und beschäftigen sich mit unterschiedlichen Matrices, bei denen unterschiedliche Industriebranchen involviert sind. Zur Durchführung eines derart angelegten Forschungsprogramms bietet sich im Forschungszentrum Karlsruhe der Abschluß von F+E-Kooperationen an. Als industrielle Kooperationspartner in den später kurz beschriebenen Aktivitäten traten verschiedene Industrieverbände auf, mit denen jeweils 6 bis 12 Monate dauernde Programme definiert und bearbeitet wurden.

## 2. Verbrennungsprozeß

### 2.1 Forschungsziel und Lösungsweg

Eine in der Fachwelt oft kontrovers geführte Diskussion, welche Verbrennungstechnologie für Abfälle auf Rostsystemen die vorteilhaftere im Hinblick auf die erzeugten Reststoffe und die freigesetzten Schadgase ist, beschreibt die Ausgangslage für ein TT-Vorhaben mit dem Anlagenbauer EVT, Stuttgart.

Zielsetzung dieses Vorhabens ist die Entwicklung eines fortschrittlichen Ofenkonzepts auf der Wissensbasis von TAMARA, in der sämtliche in der großtechnischen Praxis bekannten strömungsmechanischen Betriebsweisen, – Führung der aus dem Verbrennungsgutbett freigesetzten Rauchgase im Gegen-, Mittel- oder Gleichstrom zur Festbettbewegung – realisiert, experimentell

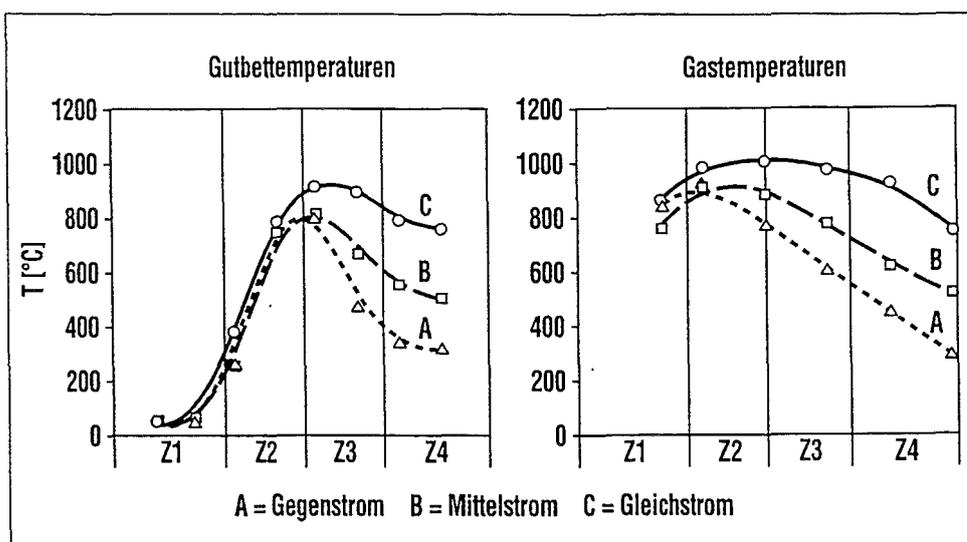


Abb. 2: Axiale Temperaturprofile (Z1 – Z4 Rostzonen).

überprüft und letztlich optimiert werden können.

TAMARA als die für derartige Untersuchungen geeignete Forschungsanlage mußte hierzu im Bereich des Feuerraums und unter Einbeziehung des Vorschubrostsystems vollständig neu geplant und umgebaut werden. Die Geometrie des Feuerraums kann nunmehr zur Einstellung o.g. Betriebsweisen durch Ein-/Ausbau keramischer Platten modifiziert werden. Der in 4 Zonen geteilte EVT-Vorschubrost mit individuell einstellbaren Rostbewegungen und Primärluftzuführungen ist mit dem Konzept großtechnischer Müllverbrennungsanlagen identisch (s. Abb. 1). Bereiche der Seitenwandauskleidungen sind luftgekühlt. Im Feuerraum und im Verbrennungsrost wurden insgesamt 44 Temperaturmeßstellen eingerichtet. Probenahmen aus dem Verbrennungsraum sind in 5 Positionen möglich.

## 2.2 Versuchsprogramm, Versuchsergebnisse

In den Jahren 1993 bis 1995 wurden zu dieser Thematik in einer Vielzahl von Meßkampagnen Untersuchungen zum Verbrennungsprozeß bei Variation geometrischer und betriebstechnischer Einstellgrößen durchgeführt [2]. Der eingesetzte Brennstoff war stets eine Mischung aus 75 Gew.% Restmüll und 25 Gew.% BRAM mit einem mittleren Brennwert  $H_0$  von 13 MJ/kg und einer durchschnittlichen Feuchte von 30 Gew.%, woraus sich ein Heizwert von  $H_u = 7,6$  MJ/kg ableitet.

Umfangreiche analytische Produktuntersuchungen der anfallenden Reststoffe Schlacke und

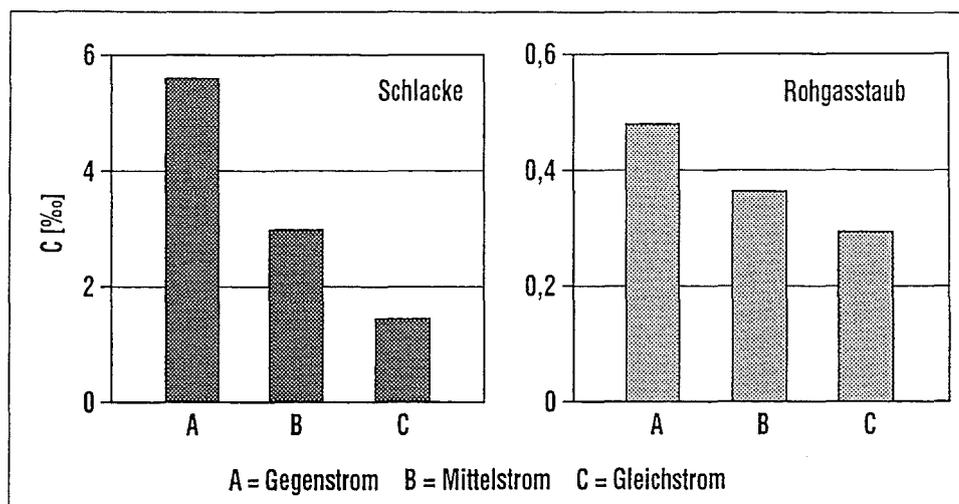


Abb. 3: Restkohlenstoffgehalt bei Gegen-(A), Mittel-(B), Gleichstrombetrieb (C).

Flugstaub folgten den Experimenten. Elutionstests und mineralogische Bewertungen der Schlacke, sowie elementspezifische Bilanzierungsrechnungen vervollständigten den Umfang des TT-Vorhabens. Die wesentlichen Bewertungskriterien dieser Untersuchungen waren die Ausbrandeffizienz der Schlacken und der Flugstäube, d.h. das Restkohlenstoffinventar in diesen Produkten, sowie die Zusammensetzung und die Inertisierung der bezogen auf den Mülleintrag zu ca. 30 Gew.% anfallenden Schlacke [3].

Der unmittelbare Prozeßvergleich zwischen Gegen-, Mittel- und Gleichstrombetrieb zeigte signifikante Unterschiede in den gemessenen Temperaturprofilen sowohl im Brennstoffbett als auch im darüberliegenden Gasraum auf (Abb. 2).

Die unterschiedliche Führung des aus dem Brennstoffbett freigesetzten Rauchgases, in dem durch Gasphasen – und durch heterogene Reaktionen, z.B. Ruß-

umsatz, zusätzliche Energie freigesetzt wird, bewirkt, daß sich die axialen Temperaturprofile im Gutbett in den für den Sinterprozeß der Schlacke wichtigen Rostzonen Z3 und Z4 deutlich unterscheiden. Eine anzustrebende lange Sinterphase mit Schlackentemperaturen  $\geq 800^\circ\text{C}$  wird, bedingt durch eine lange Strahlungseinwirkung des 900 bis  $1000^\circ\text{C}$  heißen Gaskörpers, in der Gleichstromfahrweise (C) am besten erreicht. Die unterschiedliche Strömungsführung hat auch, wie Abbildung 3 zeigt, erhebliche Auswirkung auf das verbleibende Restkohlenstoffinventar in den festen Rückständen Schlacke und Rohgasstaub. Je länger der Gaskörper auf das durch den Vorschubrost transportierte und vermischte Festbett einwirkt, um so besser gelingt der Kohlenstoffumsatz. Gleiches gilt allerdings auf einem deutlich niedrigeren Niveau für die Staubfracht im Rohgas.

Der für eine Schlackeablagerung nach Deponieklasse I vorge-

schriebene TOC-Grenzwert von 10‰ kann für alle 3 Betriebsweisen (A, B, C) problemlos eingehalten werden, wobei die Gleichstromverbrennung absolute Spitzenwerte liefert.

Das dort vorliegende hohe Temperaturniveau in Verbindung mit langen Sinterphasen bewirkt, wie mineralogische Schlackeuntersuchungen ergaben, daß die neu gebildete Glasphase dominiert und Karbonate nicht mehr vorliegen. Allerdings scheint die höhere Alkalität dieser Schlacke die Schwermetallmobilität zu begünstigen, wobei zu berücksichtigen ist, daß an TAMARA der Schlackenabzug trocken erfolgt im Gegensatz zu einer Naßbehandlung an großtechnischen Anlagen. Ein unmittelbarer methodischer Vergleich wird derzeit durchgeführt.

### 3. Chemisch-oxidative PCDD/F-Zerstörung bei der Gewebefilterentstaubung

#### 3.1 Untersuchungskonzept auf der Basis orientierender Vorversuche

Primärseitig, d. h. auf dem Abkühlweg des Rauchgases zwischen 500 bis 200° C, gebildete Dioxine und Furane können durch Zugabe chemischer Oxidantien zerstört werden. Erste orientierende Experimente hierzu wurden 1989 an TAMARA im Bypass unter Zugabe des Additivs  $H_2O_2$  in den Hauptgasstrom durchgeführt. Aus den 1990 publizierten Ergebnissen [4] geht hervor, daß Zerstörungsgrade zwischen 60% und 99% erreicht werden können.

Das TAMARA-spezifische hierbei ist, daß infolge des hocheffizienten Kohlenstoffausbrandes der Staubpartikel (s. Abb. 3) und damit minimaler Adsorptionsoberflächen Dioxine und Furane nahezu quantitativ (> 95%) gasförmig vorliegen. Als Ort der Zerstörung wurde der bei der Staubabscheidung auf einem Planfilter sich gebildete und ständig durchströmte Filterkuchen, speziell die katalytische Wirkung verschiedener Staubinhaltsstoffe, lokalisiert.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurde 1991 mit dem Industriepartner Noell, Würzburg ein TT-Vorhaben vereinbart mit der Zielsetzung, die chemisch-oxidative PCDD/F-Zerstörung in Verbindung mit der Rauchgasentstaubung in Gewebefiltern, die unmittelbar hinter dem Abhitzeessel angeordnet sind, zu entwickeln. Grundgedanke dieses Vorhabens war die Vorstellung, primärseitig in der Abkühlphase des Rauchgases gebildete Dioxine und Furane in der ersten Stufe der Abgasreinigung zu zerstören um einerseits eine Verschleppung und Verzweigung in verschiedene Reststoffströme zu vermeiden und andererseits letztlich aufwendige Feinreinigungsstufen einzusparen [5].

Für das Vorhaben wurden zwei Experimentieranlagen vorgesehen:

- die Noell/KRC-Pilotanlage am MHKW Würzburg sowie
- die Versuchsanlage TAMARA am Standort FZK.

Die erstgenannte Pilotanlage ist eine im Bypass mit einem max. Durchsatz von 5500 Nm<sup>3</sup>/h betriebene komplette Rauchgasreinigungsstrecke mit mehreren trocken bzw. naß arbeitenden Reini-

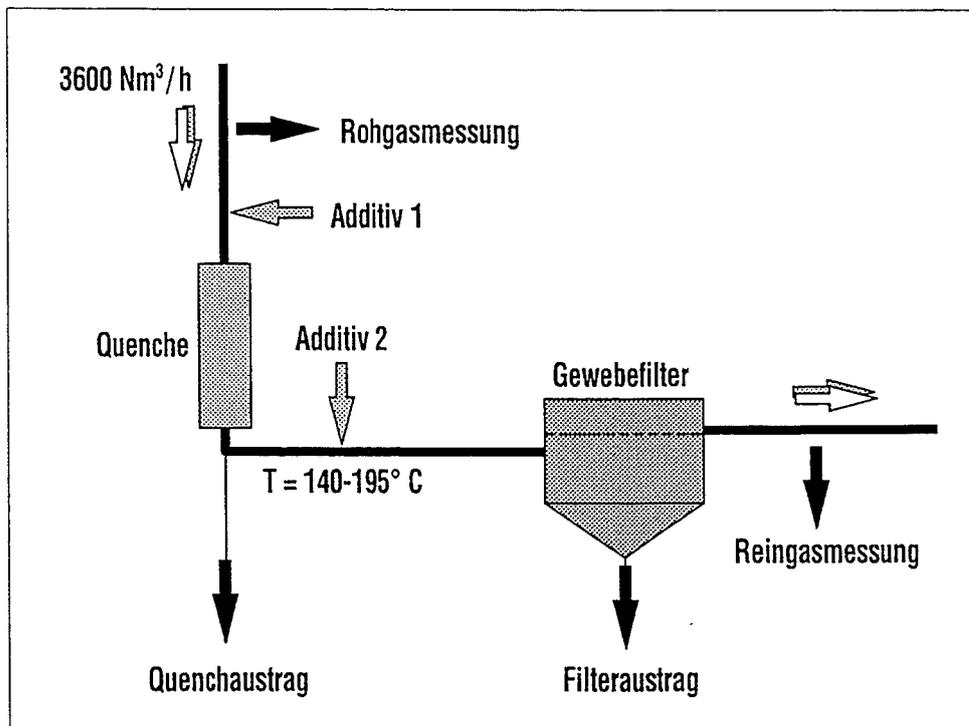


Abb. 4: Versuchsanordnung an der Noell/KRC-Pilotanlage.

gungsstufen. Deren erste Stufe ist ein Gewebefilter, dem eine Quenche zur Temperatureinstellung vorgeschaltet ist. Die Pilotanlage wird aus dem Abgasstrom des großtechnischen MHKW beschickt.

Die TAMARA-Versuchsanlage mußte im Rahmen dieses TT-Vorhabens mit einem Gewebefilter ausgerüstet werden, was mit erheblichen Umbaumaßnahmen im Rauchgasreinigungsteil verbunden war.

Der experimentelle Vergleich zwischen diesen beiden Versuchsstrecken war zwingend notwendig, weil im ersten Fall ein nach dem Stand der Großtechnik erzeugtes Abgas vorlag, in dem die Dioxine und Furane zu ca. 50% an den Flugstaubpartikeln adsorbiert waren und dieser Staub ca. 1 Gew. % Kohlenstoff enthielt.

Im zweiten Fall liegen die Dioxine und Furane praktisch vollständig gasförmig infolge des intensiven Ausbrands im TAMARA-Feuerraum vor, ein für die künftige Abfallverbrennungsgroßtechnik anzustrebendes Entwicklungsziel.

### 3.2 Versuchsergebnisse

Abbildung 4 zeigt die Versuchsanordnung an der Noell/KRC-Pilotanlage. Der dem MHKW entnommene Rohgasstrom von 3600 Nm<sup>3</sup>/h wurde zur Einstellung bestimmter Prozeßbedingungen gequenchet. Die Zugabe von Additiven, z.B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in das Rohgas konnte an zwei Positionen erfolgen. Für die Bilanzierungsmessungen mußten sämtliche Ein- und Ausgangsströme beprobungstechnisch erfaßt werden. Zwei Langzeitprobenahmesysteme (LPS) dienten der simultanen und repräsentativen Erfas-

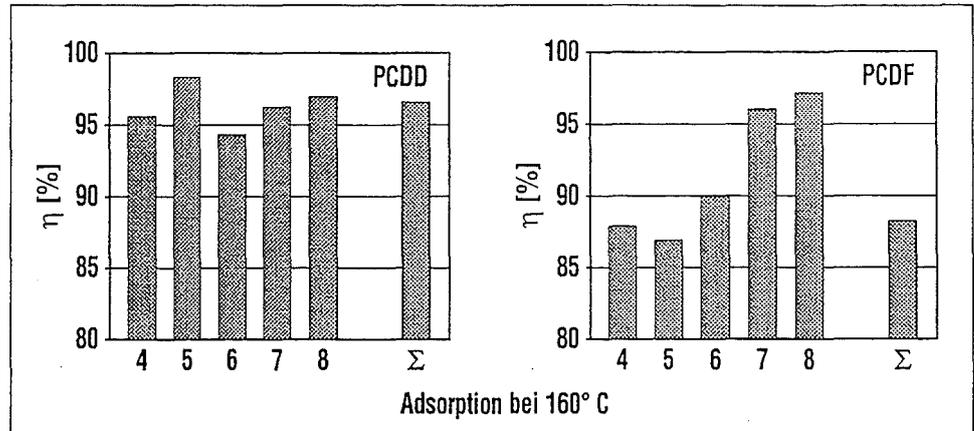


Abb. 5: Adsorptionsgrad  $\eta$  für PCDD und PCDF.

sung der Rohgas- und Reingasinhaltstoffe [6].

Die Versuchsprogramme der von 1991 bis 1993 durchgeführten Meßkampagnen waren so angelegt, daß jeweils Basisexperimente mit nachgeschalteten Additivexperimenten verglichen werden konnten.

Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß bedingt durch die Adsorptionswirkung der C-haltigen Filterkuchenstäube eine erhebliche PCDD- und PCDF-Abscheidung gelingt. Der Adsorptionsgrad  $\eta$  (s. Abb. 5) liegt bei einer Filtrationstemperatur von 160°C für die Summenwerte PCDD bei 97% bzw. bei 88% für PCDF. Eine chemisch-oxidative Zerstörung ist nicht signifikant. Die Adsorption dominiert und nimmt mit sinkender Temperatur zu (Abb. 6). Reingaswerte von 1 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 160°C können durch Absenken der Prozeßtemperatur auf 140°C noch erheblich verbessert werden; Werte um 0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup> sind dann realistisch. Dieses Ergebnis, Adsorption an Stäuben anstatt Zerstörung, kann als Teilerfolg gewertet werden. Rauch-

gasreinigungskonzepte für großtechnische Anlagen mit vergleichbaren Ausbrandleistungen könnten nach diesem Prinzip die PCDD/PCDF-Schadstoffmenge bereits in der ersten Filtrationsstufe auf Konzentrationen < 1 ng TE/Nm<sup>3</sup> reduzieren. Für den im abgeschiedenen Filterstaub akkumulierten Schadstoff muß ein geeigneter Entsorgungsweg bzw. ein thermisches Behandlungsverfahren wie z. B. im 3R-Verfahren vorgesehen [7] verfügbar sein.

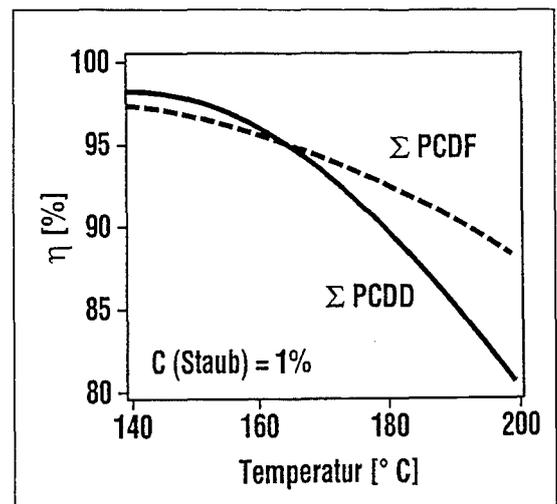


Abb. 6: Adsorptionsgrad  $\eta$  als Funktion der Temperatur (Mittelwerte).

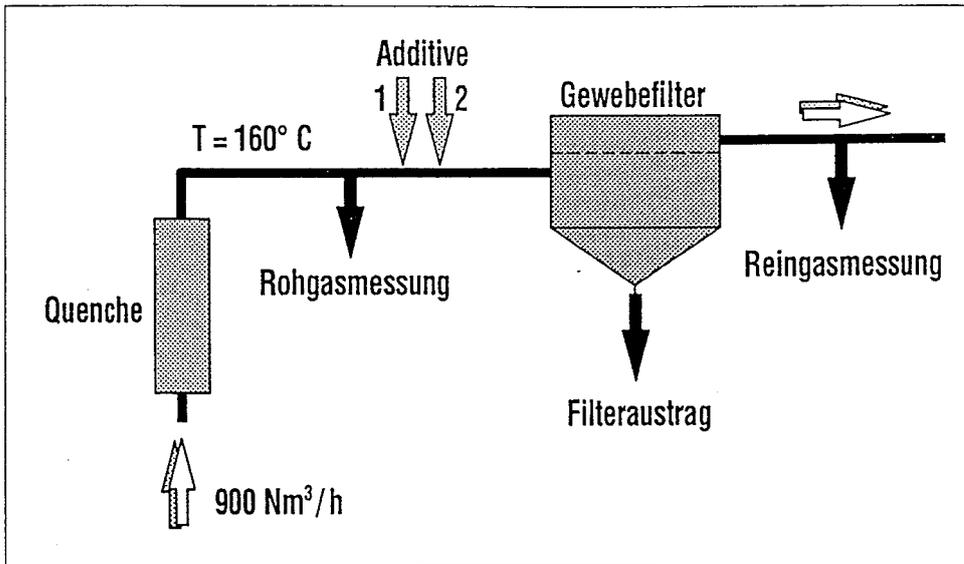


Abb. 7: Versuchsanordnung an der Testanlage TAMARA.

Die Versuchsanordnung für die entsprechenden Experimente an TAMARA ist in Abbildung 7 dargestellt. Der volle Abgasstrom von 900 Nm<sup>3</sup>/h wurde in einer dem Gewebefilter vorgeschalteten Quenche von ca. 230°C (hinter Luftvorwärmer, s. Abb. 1) auf 160°C abgekühlt.

Die Vorgehensweise mit Basisexperiment und nachfolgendem Additivexperiment entsprach der an der Noell/KRC-Anlage.

Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen war der eindeutige, durch Massenstrombilanzen abgestützte Nachweis einer erheblichen chemisch-oxidativen PCDD/F-Zerstörung. Sie beträgt, wie in Abbildung 8 dargestellt, bei einer Filtrationstemperatur von 160°C 92% für PCDD und 94% für PCDF. Der adsorptive aus den Basisexperimenten bestimmte Anteil ist vernachlässigbar. Bedingt durch die sehr viel effizien-

tere Verbrennung in TAMARA liegt die Schadstoffkonzentration (TE/Nm<sup>3</sup>-Wert) verglichen mit der der großtechnischen Anlage lediglich bei 20%, sodaß bei 160°C Prozeßtemperatur bereits ein Reingaswert von 0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup> erreicht werden kann.

Mit den Untersuchungen an zwei Testanlagen konnte gezeigt werden, daß die Ausbrandeffizienz und damit auch das Restkohlenstoffinventar in den Flugstäuben darüber entscheidet, ob die primärseitig gebildeten Dioxine und Furane auf dem Weg der Entstaubung mit Gewebefiltern ausschließlich durch Adsorption, durch chemisch-oxidative Zerstörung oder durch die Wirkung beider Mechanismen aus dem Abgasstrom entfernt werden können. In der technischen Entwicklung großer MVA wird dem hohen Kohlenstoffausbrand besonders auch unter dem Gesichtspunkt verwertbarer bzw. deponierfähiger Schlackeprodukte ein hoher Stellenwert eingeräumt. Eine großtechnische Erprobung des Verfahrens ist an einer neu im Bau befindlichen Verbrennungslinie eines MHKW geplant.

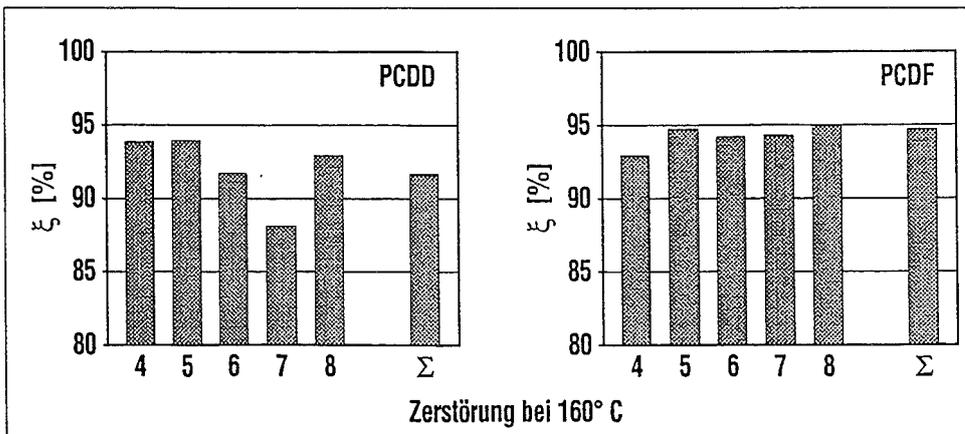


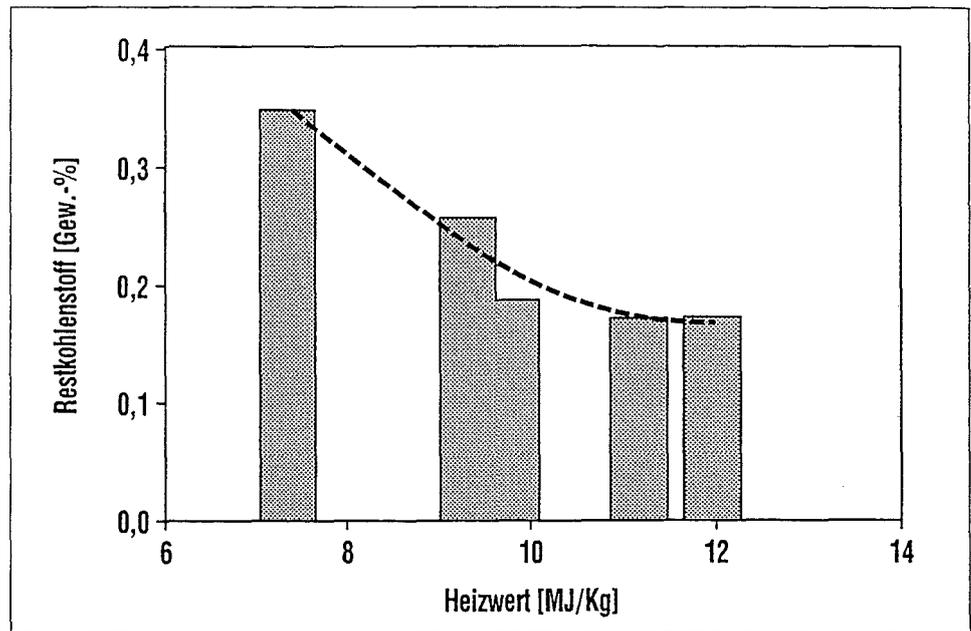
Abb. 8: Zerstörungsgrad  $\xi$  für PCDD und PCDF.

#### 4. Kunststoffe in der Abfallverbrennung

##### 4.1 Forschungsziele und Methoden

Die Entsorgung der im Haushaltsmüll typischerweise zu findenden gemischten Kunststoffabfälle (ca. 6 – 10 Gew. %) stellt ein Problem dar, das durch die derzeitigen Vorgaben und Anstrengungen zur stofflichen Nutzung nur unzureichend und unter ökonomisch nicht vertretbaren Randbedingun-

gen zu lösen ist. Ein Verbleib der Kunststoffe im Abfall und dessen Verbrennung wird in der Öffentlichkeit weitgehend abgelehnt mit dem Hinweis auf entstehende Schadstoffe und Beeinträchtigungen der Emissionsqualität. Von besonderer Brisanz ist dabei das Thema "PVC und Dioxine". Daneben wird eine erhöhte Freisetzung von Schwermetallen diskutiert. Beiden Fragen wurde in einem umfangreichen Forschungsprogramm nachgegangen, das in Kooperation mit der "Association of Plastic Manufacturers in Europe" (APME) in mehreren Meßkampagnen an TAMARA durchgeführt wurde.



**Abb. 9: Restkohlenstoffgehalt der Rostasche als Funktion des Heizwerts des Brennstoffs.**

Eine weitere Kunststofffraktion, deren Verbrennungsverhalten in Müllverbrennungsanlagen bislang nicht untersucht wurde, sind Kunststoffschäume, die im Bauwesen zur Wärmeisolierung eingesetzt werden. Diese Hartschäume bestehen entweder aus extrudiertem Polystyrol (XPS-Schäume) oder aber aus Polyurethan (PUR-Schäume). In früheren Jahren wurden sie mit vollhalogenierten Fluor-Chlor-Kohlen-Wasserstoffen (FCKW) geschäumt, die als ozonschichtschädigende Substanzen in der Zwischenzeit in Deutschland aus dem Verkehr gezogen wurden. Heute werden an ihrer Stelle häufig teilhalogenierte Verbindungen, sog. HFCKW zum Schäumen verwendet. Auf Grund sicherheitstechnischer Regelungen enthalten alle Isolierschäume flammhemmende Zusätze, die aus organischen Brom-Verbindungen unter Zusatz von Schwermetallsalzen (häufig Antimon-Verbindungen) bestehen. Aus gesetzlichen Gründen können solche Stoffe in Zukunft nicht

mehr auf einer Deponie abgelagert werden.

Ziel unserer Untersuchungen war es, herauszuarbeiten, ob und in welchem Maße dezentral anfallende Schäume in Hausmüllverbrennungsanlagen ohne schädliche Auswirkungen auf das Brennverhalten, die Emissions- und die Reststoffqualität entsorgt werden können. Kooperationspartner für diese Versuche waren wieder die APME und zusätzlich die "European Extruded Polystyrene Insulation Board Association" EXIBA) und die "European Isocyanate Producers Association (ISOPA) zu.

Die Durchführung der verschiedenen TAMARA-Programme folgte im wesentlichen dem gleichen Schema. TAMARA wurde in einer für Großanlagen typischen Art gefahren. Die Gastemperaturen wurden auf 850 – 1050°C eingestellt, der Sauerstoffgehalt im

Rauchgas betrug ca. 10%. Die einwöchigen Meßkampagnen begannen und endeten immer mit Referenzversuchen ohne Kunststoffzugabe. Der Kunststoff wurde über spezielle Dosiersysteme (bei den Schäumen von Hand) kontrolliert hinter der Dosierbandwaage aufgegeben. Die Koverbrennungsversuche wurden stets so gestaltet, daß der Gesamtdurchsatz in dem Maße, in dem sich der Brennwert der Brennstoffmischung durch die Kunststoffzugabe erhöhte, verringert wurde.

Die Versuchsdauer betrug jeweils 4 Stunden. Nach Parameteränderungen wurde die Anlage gewöhnlich für ca. 10 – 12 Stunden ins Gleichgewicht gefahren. Während der Versuchszeit wurden sämtliche Eingangs- und Ausgangsströme repräsentativ beprobt. Von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die Bildung

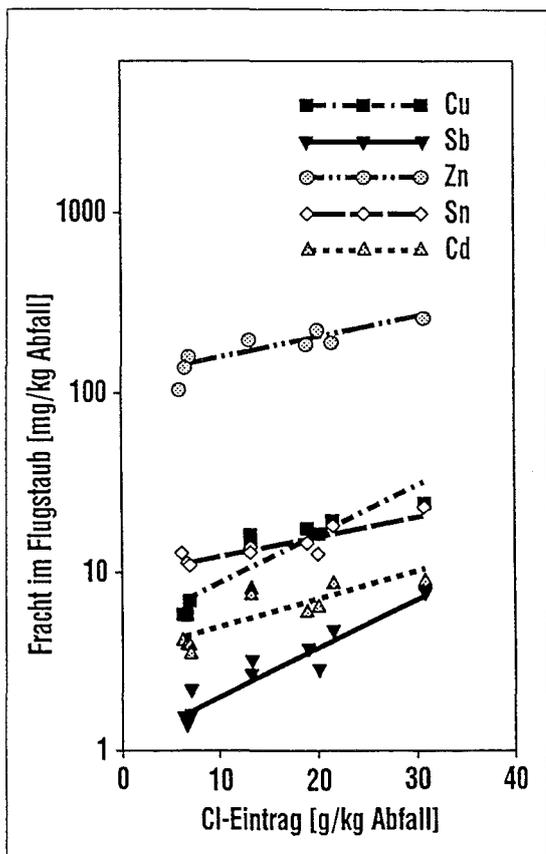


Abb. 10: Freisetzung von Schwermetallen in den Flugstaub als Funktion des Chloreintrags über den Brennstoff.

schwerflüchtiger chlorierter organischer Verbindungen ist dabei die Beprobung und Analyse des Rauchgases direkt nach dem Abhitzeessel. Zur Beprobung wurde das im Institut entwickelte Langzeitprobenahmesystem (LPS) eingesetzt [6]. Die Analytik der PCDD/F wurde im allgemeinen von der Arbeitsgruppe Dr. Stieglitz/Dr. Jay des ITC-CPV übernommen. Bei den Verbrennungsversuchen mit Isolierschäumen wurden zusätzlich Rohgasbeprobungen von anderen Arbeitsgruppen (Dr. Brenner, BASF) und kommerziellen Analytiklabors (GfA, Münster und ITU, Berlin)

durchgeführt, die ebenfalls die chlorierten und zusätzlich die bromhaltigen Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane analysierten.

Der maßgebliche Parameter zur Kontrolle der Verbrennungsgüte war der Ausbrand in allen Feststoffströmen. Die komplette Bilanzierung aller Eingangs- und Ausgangsströme der TAMARA lieferte ein Bild der Verteilung einzelner Elemente.

#### 4.2 Koverbrennung gemischter Kunststoffabfälle

Der typische europäische Kunststoffabfall setzt sich zu ca.  $\frac{2}{3}$  aus einer Leichtfraktion mit 85% Polyethylen (PE) und 15% Polypropylen (PP) sowie zu  $\frac{1}{3}$  aus einer Schwerfraktion mit 50% Polyethylenterephthalat (PET), 30% Polystyrol (PS) und 20% Polyvinylchlorid (PVC) zusammen. Solche Mischungen wurden in Dosierungen von 7,5 und 15 Gew.% dem Referenzbrennstoff von TAMARA zugegeben. Dadurch wurden der Heizwert von 7,3 auf 12 MJ/kg und der Chloreintrag von knapp 0,6 auf 30 g/kg erhöht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im folgenden kurz dargestellt [8].

Ein wesentlicher Befund war, daß die Erhöhung des Brennwertes sich in einer Verbesserung des globalen Ausbrandes niederschlägt. Abbildung 9 zeigt dies besonders eindrucksvoll für den Restkohlenstoffgehalt in den Rostaschen.

Der erhöhte Chloreintrag bewirkte eine verstärkte Freisetzung thermisch mobiler Schwermetalle wie Zink, Cadmium oder Blei aus dem Gutbett. Dieser Effekt ist ebenfalls positiv zu bewerten, da

die mobilisierbaren Spezies dieser Metalle in den Rostaschen wasserlöslich sind und daher deren Verwertungspotential einschränken können. In der Gasphase, nach der Filtrierung der Stäube, konnten hingegen außer Quecksilber praktisch keine Schwermetalle mehr nachgewiesen werden. Die Abbildung 10 zeigt den Mobilisierungseffekt für 5 Schwermetalle bei konstanter Verbrennungstemperatur von 1050°C.

Eine signifikante zusätzliche Bildung von PCDD/PCDF in Rohgas konnte nicht nachgewiesen, aufgrund der Streuung der Meßergebnisse aber auch nicht sicher ausgeschlossen werden. Die Versuchsergebnisse ließen sich in Richtung auf eine Tendenz zu erhöhter Bildung dieser Verbindungen durch hohe Kupfergehalte in den Flugaschen interpretieren.

Um die Rolle von PVC und Kupfer in den Kunststoffen näher zu untersuchen, wurden in einem Nachfolgeprogramm mit speziell hergestellten Kunststofffraktionen zum einen der PVC-Gehalt gegenüber der typischen Zusammensetzung verdoppelt, zum zweiten der Kupfergehalt drastisch angehoben. Dies geschah einmal durch Zugabe einer anorganischen Kupferverbindung, desweiteren durch ein organisches Kupfersalz, das in die PE-Fraktion eingeschmolzen war, und schließlich durch Kupferstaub, eingeschmolzen in PVC. Die Versuche bestätigten die Ergebnisse der ersten Kampagne bezüglich Ausbrand und Schwermetallmobilisierung, ergaben aber keinerlei Hinweis auf eine erhöhte Bildung von PCDD/PCDF oder

anderen chlorierte organische Verbindungen im Rauchgas.

Als Schlußfolgerung aus beiden Versuchskampagnen läßt sich ableiten:

- Kunststoffe im Abfall erhöhen den Heizwert und verbessern damit den Ausbrand,

- sie treiben flüchtige Schwermetalle aus den Rostaschen in die Flugstäube und

- sie haben bei kontrollierter Verbrennung keine signifikante Auswirkung auf die Bildung chlororganischer Verbindungen.

Vor diesem Hintergrund sollte genau überlegt werden, ob eine stoffliche Verwertung gemischter Kunststoffabfälle aus dem Haushaltsbereich sinnvoll ist.

### 4.3 Isolierschäume aus dem Bauwesen

#### Generelle Befunde

Flammgeschützte Isolierschäume fallen derzeit nur in vernachlässigbar geringen Mengen an, werden aber in Zukunft häufiger zur Entsorgung anstehen. Sind große Mengen solcher heizwertreicher Schäume zu entsorgen, so muß dafür ein spezieller Weg gefunden werden. Erfahrungen aus einem früheren Versuchsprogramm zur Mitverbrennung von PUR-Schäumen aus Haushaltskühlschränken in TAMARA und in einer großtechnischen Verbrennungsanlage lassen aber vermuten, daß geringere Mengen (bis ca. 3 Gew.%) problemlos in Hausmüllverbrennungsanlagen mit entsorgt werden können [9,10]. Dabei kann als sicher gelten, daß weder die Verbrennung reinen XPS-, noch reinen PUR-Schaumes bemerkenswerte Auswirkungen auf die Verbren-

nung, die Reststoffqualität oder die Immission hat. Unsere Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die thermische Zerstörung der (H)FCKW und den Einfluß des Broms auf die Bildung chlorierter bzw. bromhaltiger Dioxine und Furane. Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse dieses Programms kurz zusammengestellt [11].

#### FCKW-Zerstörung

In den genannten Versuchen zur Verbrennung von PUR aus Kühlschränken war festgestellt worden, daß das dort eingesetzte FCKW 11 (Monofluortrichlormethan) bei Temperaturen über 800°C im Brennraum praktisch vollständig zerstört wird. Die Isolierstoffe aus dem Bauwesen, vor allem ältere XPS-Schäume, können mit FCKW 12 geschäumt sein, dem Difluordichlormethan. Diese Verbindung hat etwa das gleiche Ozonzerstörungspotential wie FCKW 11, sollte aufgrund seiner physikochemischen Daten aber thermisch stabiler sein. In neuen Schäumen werden nur noch teilhalogenierte FCKW eingesetzt wie das HFCKW 22 (Difluormonochlormethan) oder das HFCKW 142b (1.1.-Difluor-1-Chlorethan). Beide Verbindungen weisen eine erheblich geringere Stabilität als die früher verwendeten Gase auf.

Die theoretischen Vorhersagen konnten durch die Experimente in TAMARA voll bestätigt werden. Die teilhalogenierten FCKW im Rauchgas werden praktisch vollständig zerstört. Die in Abbildung 11 angegebenen Werte basieren auf den Nachweisgrenzen von ca. 1 – 3 µg/Nm<sup>3</sup>. Die thermische Zerstörung im Brennraum erreicht aber auch für FCKW 12

beeindruckende Werte. So werden bei einer Verbrennungstemperatur von 900°C, die als typische untere Betriebstemperatur in einer modernen Verbrennungsanlage angesehen werden kann, bereits mehr als 99,9% zerstört.

Die bei der Zersetzung der (H)FCKW freiwerdende Flußsäure gelangt zu ca. 50% in das Rohgas, dessen Gehalt damit von typisch 5 – 10 auf Werte von 80 – 100 mg/Nm<sup>3</sup> angehoben wurde. Die zweistufige nasse Rauchgasreinigung der TAMARA konnte dieses Niveau leicht auf Werte in der Größenordnung von 0,1 mg/Nm<sup>3</sup> abreinigen, was nur noch

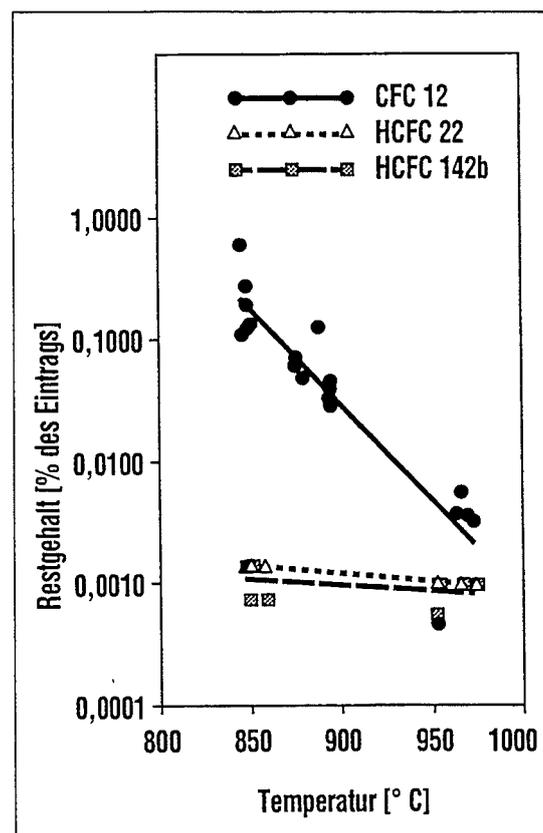


Abb.11: Restgehalte von (h)FCKW im Rohgas der TAMARA bei der Verbrennung von Kunststoffschlüssen als Funktion der Temperatur im Brennraum.

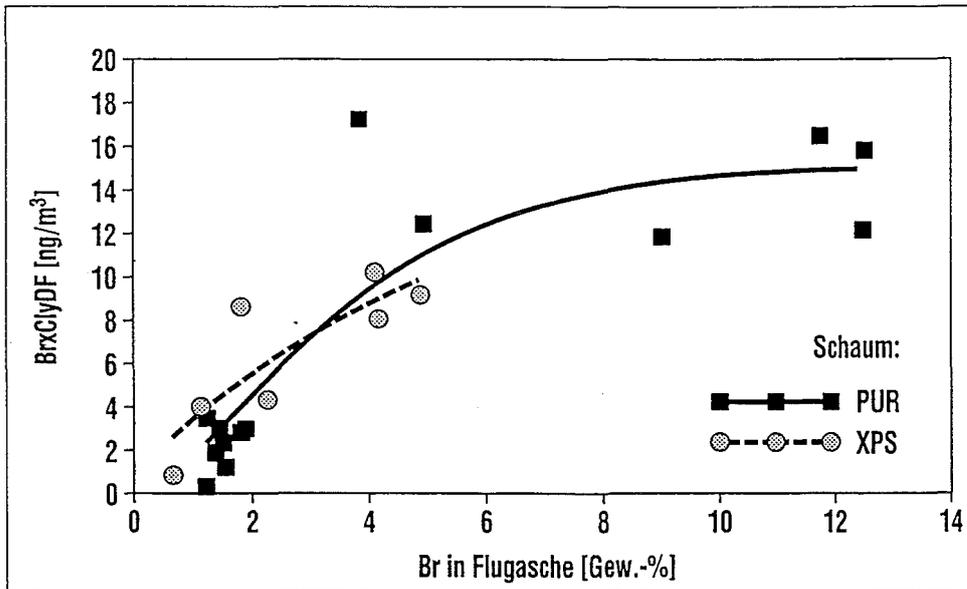


Abb. 12: Summenkonzentration aller bromhaltiger Dibenzofurane als Funktion des Bromidgehalts im Flugstaub.

10% des in der 17. BImSchV vorgesehenen HF-Grenzwertes entspricht.

#### *Polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane*

In der Literatur wurde über Experimente aus einer Großanlage berichtet, bei der die Zugabe organischer Bromverbindungen zu Hausmüll erhöhte Gehalte chlorierter Dioxine und Furane im Rohgas zur Folge hatte [12]. Eine kritische Analyse der berichteten Ergebnisse läßt aber die Vermutung aufkommen, daß die Befunde nicht signifikant aus der üblichen Streubreite von PCDD/PCDF-Messungen im Rohgas herausragen.

Die Koverbrennung beider Schäume in TAMARA ergab keinerlei Hinweise, daß die Bromgehalte Einfluß auf die Bildung organischer Verbindungen hatten.

Anders verhält es sich aber mit den bromhaltigen Dibenzo-p-Dio-

xinen und Dibenzofuranen. Aus der Literatur konnte entnommen werden, daß solche Verbindungen in Hausmüllverbrennungsanlagen nur in sehr geringem Maße auftreten [13]. Die analytischen Schwierigkeiten bei den bromhaltigen Dioxinen und Furanen liegen begründet in der großen Zahl der Isomere, die eine chromatographische Auftrennung in Einzelpeaks teilweise verhindert, dem Fehlen allgemein anerkannter Aufbereitungs- und Analysenvorschriften und nicht zuletzt in dem Mangel von zertifizierten Standards.

Auch in TAMARA wurden bei der Verbrennung des Referenzmülls nur geringe Mengen von wenigen ng/Nm<sup>3</sup> an bromhaltigen Dioxinen und Furanen gefunden. Den wesentlichen Anteil von über 90% steuerten dabei Homologe mit einem Bromatom und mehreren Chloratomen bei. Homologe mit zwei Bromatomen oder voll-

ständig bromierte Verbindungen waren äußerst selten, gemischt halogenierte mit mehr als 2 Bromatomen wurden nicht detektiert.

Bei der Mitverbrennung der Isolierschäume wurde der Bromeintrag in TAMARA bis zu einem Faktor von 6 erhöht. Dadurch erhöhte sich sowohl die HBr-Konzentration im Rohgas (ohne jede Beeinträchtigung der Immissionskonzentration) als auch der Bromidgehalt der Filterstäube erheblich. Der höhere Bromgehalt hatte eine generelle Erhöhung der Konzentration bromhaltiger Dioxine und Furane zur Folge, wobei die Furane überwogen und jeweils mehr als 90% der Gesamtkonzentration durch Verbindungen beigetragen wurde, die nur ein Bromatom enthalten. Die Befunde für die Furane aus beiden Kampagnen sind in Abbildung 12 zusammengestellt. Dabei ist die Masse der bei einer Verbrennung von 1 kg Brennstoff gebildeten Verbindungen als Funktion des Bromidgehaltes in den Flugstäuben aufgetragen.

Setzt man voraus, daß die gemischt halogenierten Dioxine und Furane auf gleichem Wege wie die rein chlorierten gebildet werden [14,15], so darf man folgern, daß im Bereich niedriger Konzentrationen eine Korrelation zwischen Bromeintrag und gebildeter bromierter Organica besteht. Ab Bromidkonzentrationen von ca. 5 Gew. % scheint das Potential zur Bildung bromorganischer Verbindungen erschöpft zu sein. Offensichtlich limitieren andere Parameter, z. B. der sehr geringe Restkohlenstoffgehalt, den Fortgang der Reaktion.

Es kann angenommen werden, daß die bromhaltigen Dioxine

und Furane in erster Näherung die gleiche Toxizität aufweisen wie die chlorierten Verbindungen. Das Gesamtniveau an halogenierten Verbindungen wird für die Dioxine durch erhöhten Bromeintrag um ca. 20%, für die Furane um ca. 50% angehoben. Die Gesamtmengen an halogenierten Dioxinen und Furanen bleiben damit im wesentlichen in dem Streubereich, der für die chlorierten Dioxine und Furane an TAMARA typisch ist. Bei gutem Ausbrand sollten diese Verhältnisse auch auf Großanlagen übertragbar sein und es ist der Schluß zu ziehen, daß die Erhöhung der Dioxin- und Furan-Niveaus durch zusätzliche Bildung bromhaltiger Spezies keinerlei Einfluß auf die Emission aus Hausmüllverbrennungsanlagen hat.

Die Bewertung aller Ergebnisse resultiert in der Aussage, daß die Mitverbrennung von wenigen Gew.% an FCKW-haltigen und flammgeschützten Isolierschäumen aus dem Bauwesen in einer modernen Hausmüllverbrennungsanlage einen geeigneten Entsorgungsweg für solche Abfälle darstellt. Diese Strategie wirft keine technischen Probleme auf, nützt den Energieinhalt des Kunststoffmaterials und hat keinerlei erkennbare umweltrelevanten Auswirkungen, weder auf die Emissions-, noch auf die Reststoffqualität.

#### Literaturhinweise

- [ 1] Merz, A., Vogg, H.  
Abfallwirtschafts-Journal 1  
(1989) 11, 111
- [ 2] Merz, A., Hunsinger, H.,  
Vogg, H., Heinz, G.  
Proceedings 3rd European  
Conf. on Industrial Furnaces  
and Boilers,  
11 – 21.4.1995, Lisbon-Portugal
- [ 3] Hunsinger, H., Merz, A.,  
Vogg, H.  
GVC-Symposium Abfallwirt-  
schaft,  
Würzburg, 17. – 19.10.1984,  
Preprints 185
- [ 4] Vogg, H., Hunsinger, H., Stie-  
glitz, L.  
Chem. Eng. Technol. 13 (1990)  
221
- [ 5] Vogg, H., Hunsinger, H.  
KfK 5000, März 1992, 23,  
ISSN 0303-4003
- [ 6] Vogg, H., Merz, A.  
Proceedings of the 1991 Incine-  
ration Conference  
13.- – 17.5.1991, Knoxville,  
TN, USA
- [ 7] Vogg, H.  
CIT 60 (1984) 247
- [ 8] Vehlow, J., Rittmeyer, C.,  
Vogg, H., Mark, F., Kayen, H.  
(1994) GVC-Symposium Abfall-  
wirtschaft, Würzburg, 17. –  
19.10.1984, Preprints 203
- [ 9] Rittmeyer, C., Vehlow, J.  
(1993) Chemosphere, 26, 2129
- [10] Rittmeyer, C., Kaese, P., Veh-  
low, J., Vilöhr, W.  
(1994) Chemosphere, 28, 1455
- [11] Vehlow, J., Mark, F. E.,  
APME-Report (im Druck)
- [12] Lahl, U., Wilken, M., Webe, A.  
(1991) Müll und Abfall 23, 83
- [13] Öberg, T., Bergström, J.  
(1990) Organohalogen Com-  
pounds, 2, 339
- [14] Vogg, H., Stieglitz, L.  
(1986) Chemosphere, 15, 1373
- [15] Stieglitz, L., Vogg, H.  
(1987) Chemosphere, 16, 1917



# Experimentieranlagen zur thermischen Abfallbehandlung

Albert Merz

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe

Für die Bearbeitung von F+E - Aufgaben zur Thermischen Behandlung von Abfallstoffen werden im Institut für Technische Chemie insgesamt 3 Versuchsanlagen betrieben. Für eine weitere Anlage werden z.Z. die Planungsunterlagen erarbeitet.

Zwei der verfügbaren Anlagen sind Laboraufbauten mit sehr unterschiedlichen Aufgabenbereichen.

In der Testanlage KLEAA werden Abbrandexperimente im Batchbetrieb mit abfalltypischen Brennstoffmengen von ca. 3 kg durchgeführt mit der Zielsetzung, den Verbrennungsprozess (Abläufe im Gutbett und zeitliche Freisetzung von Schadgasen) zu untersuchen.

In der mit kontinuierlicher Brennstoffeinspeisung arbeitenden Versuchsanlage GUSTAV sollen ab 1996 Experimente zur Kinetik der heterogenen Verbrennung, zur Pyrolyse und Vergasung durchgeführt werden. In der zweistufigen Einrichtung mit variabler erster Verbrennungskomponente (Rohröfen, Wirbelschichtreaktor, u.a.) sind ebenfalls Vorarbeiten zum THERESA-Versuchsprogramm und die Erprobung neuer Verfahrensschritte geplant.

Im halbtechnischen Maßstab (thermische Leistung 0,5 MW) wird im ITC seit 1986 die Pilot-Müllverbrennungsanlage TAMARA mit einem Vorschubrostsystem betrieben. Die bisher durchgeführten und weiter verfolgten F+E - Arbeiten (s.a. Vortrag J. Vehlow) befassen sich mit dem Gesamtkomplex der thermischen Behandlung kommunaler Abfälle, dem Verbrennungsprozess, der Abgasreinigung, der Rückstandsverwertung und der Abwasserbehandlung. Ein wesentlicher Gesichtspunkt dieser Arbeiten ist die ökonomische und ökologische Prozeßoptimierung u.a. durch gezielte Head-End -Technikentwicklungen.

Ein in der Planungsphase befindliches Projekt des FZK ist die bereits im technischen Maßstab (thermische Leistung 2 MW) ausgelegte Versuchsanlage THERESA, ein Drehrohröfen mit nachgeschalteter Nachbrennkammer und kompletter Rauchgasreinigung für die thermische Behandlung spezieller Abfälle. In Hinblick auf eine Prozeßoptimierung und -automatisierung, sowie die Modellierung sollen relevante Aufgabenstellungen zum Wärme- und Stofftransport, zur Reaktionskinetik und zur Strömungsmechanik bearbeitet werden, wobei spezielle Abfallmengen bekannter Zusammensetzung zum Einsatz kommen. Die Anlage soll 1999 in Betrieb gehen.

**Experimentieranlagen zur thermischen Abfallbehandlung**  
im Institut für Technische Chemie

**Laboranlagen**

**KLEAA**  
diskontinuierlich

**GUSTAV**  
kontinuierlich

**(halb-)technische Anlagen**

**TAMARA**  
Rostfeuerungs-technik

**THERESA**  
Drehrohrtechnik

# KLEAA

Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens von Abfall

System: Batchverbrennung auf dem Rost

Standort: Institut für Technische Chemie  
Bereich Thermische Abfallbehandlung

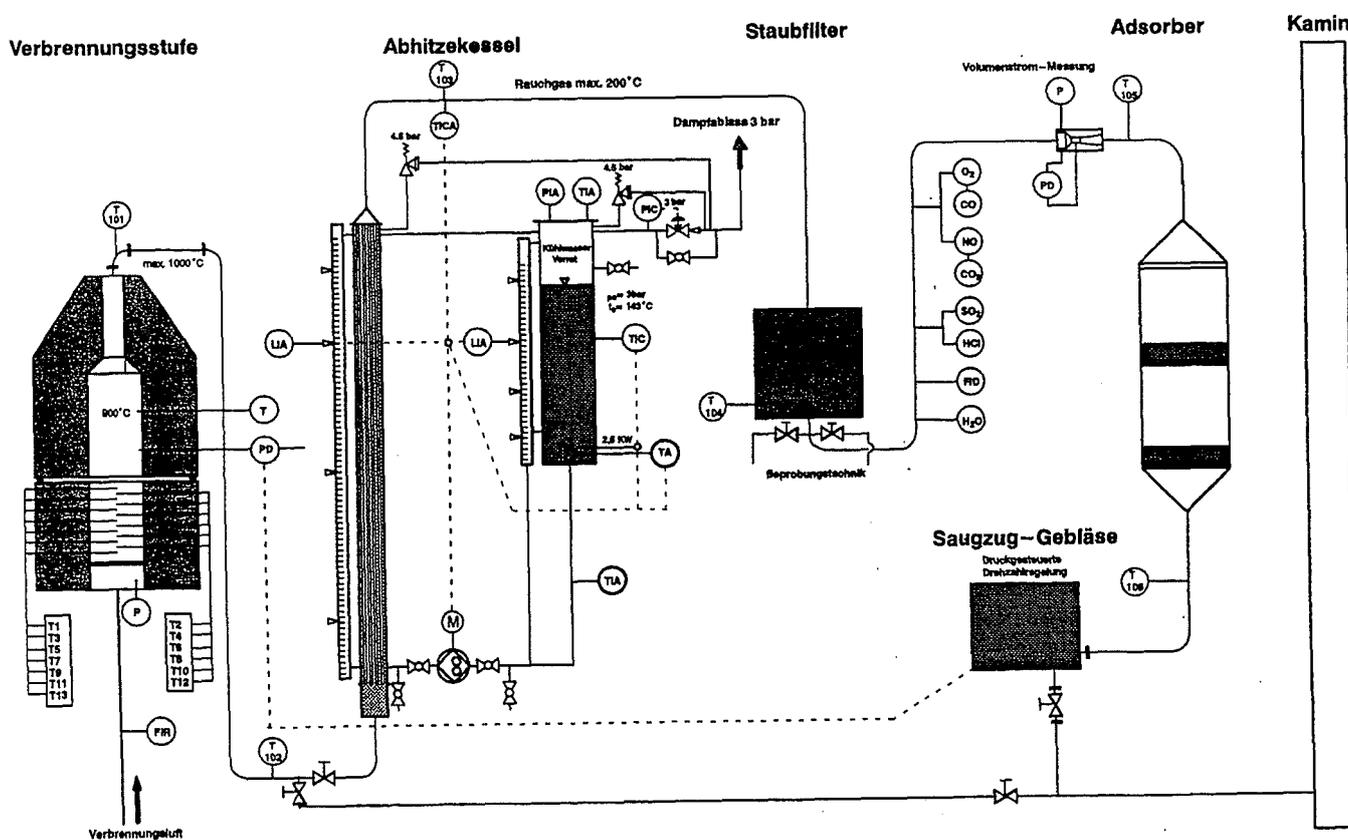
Konzeption, Planung und Erstellung der Verbrennungsstufe 1992/93  
der Rauchgasreinigung 1995/96

Abbrandexperimente mit Holzbrennstoffen ab 1994

mit Abfallmenues bekannter Zusammensetzung ab 1996

Einbindung in ein HGF – Verbundprogramm

## Fließschema KLEAA

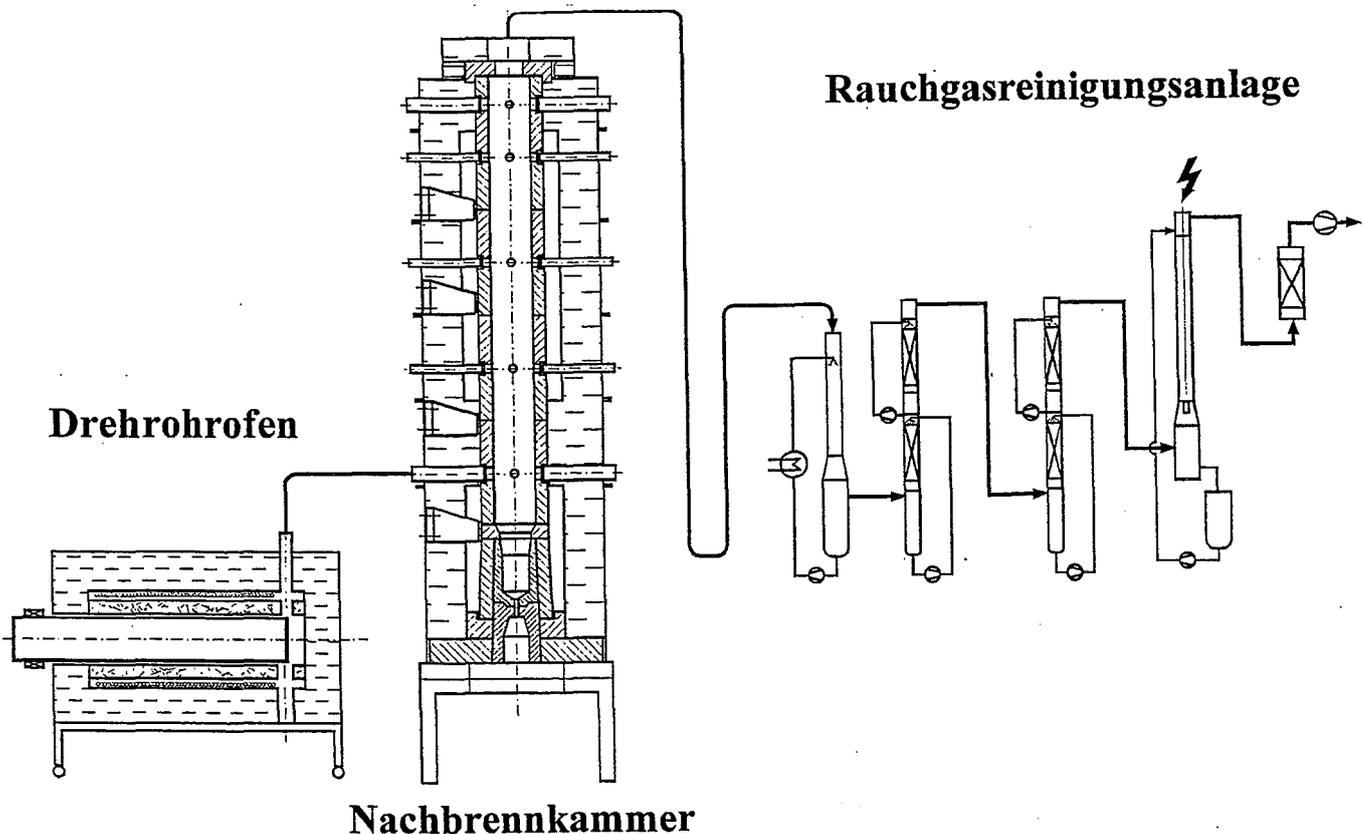


Thermische Leistung ca. 10 KW bei Luftverbrennung  
ca. 25 KW(max) bei O<sub>2</sub>-Anreicherung  
Rauchgasvolumenstrom max. 20 Nm<sup>3</sup>/h

Verbrennungsstufe 1: Einsatz fester Abfallstoffe  
wahlweise als Rohrofen (elektr. beheizt)  
als Wirbelschicht u. a.

Verbrennungsstufe 2: Nachbrennkammer (elektr. beheizt)  
wahlweise in Verbindung mit Stufe 1  
bzw. reiner Gasbrennerbetrieb

Abgasluftkühler mit vorgeschaltetem Zyklonstaubabscheider  
Abgas-Naßbehandlung in Quenche, Kolonnenwäscher,  
Naßelektrofilter, Koksfilter



## **GUSTAV**

**Grundlegende Untersuchungen zur Thermischen Abfallverwertung**

**System: Modulares Konzept mit variabler Verbrennungsstufe 1**

**Standort: Institut für Technische Chemie**  
**Bereich Chemisch–Physikalische Verfahren**

**Konzeption, Planung und Erstellung 1994 – 1996**

**Inbetriebnahme 1996**

### **Technisch–wissenschaftliche Zielsetzung**

#### **Untersuchungen von Brennstoffeigenschaften**

- **Kinetik der heterogenen Verbrennung**
- **Pyrolyse und Vergasungsprozesse**
- **Vorarbeiten zum THERESA–Versuchsprogramm**
- **Verbrennung mit O<sub>2</sub>–Anreicherung**
- **Erprobung neuer Verfahrensschritte**

#### **Brennstoffe**

**Abfalltypische Modellbrennstoffe bekannter Zusammensetzung**

**z. B. Koks / Inertstoffmischung**

## **TAMARA**

**Test Anlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung,  
Rückstandsverwertung und Abwasserbehandlung**

**System: Rostfeuerungstechnik**

**Standort: Institut für Technische Chemie  
Bereich Thermische Abfallbehandlung**

**Konzeption, Planung und Erstellung 1983 – 1985**

**Beginn der F+E – Arbeiten 1986**

**Neukonzeption mit variabler Feuerraumgeometrie 1993**

**Anlagenkonzept – Verbrennungsprozess / Wärmenutzung**

**Brennraum: Thermische Leistung 0.5 MW**

**Vorschubrost mit 4 Primärluftzonen**

**Durchsatz 200 kg Abfall/h**

**variable Feuerraumgeometrie für Gegen-, Mittel-  
und Gleichstrombetrieb**

**Abhitzeessel: 2 stufiger Röhrenwärmetauscher für max. 1000 Nm<sup>3</sup>/h**

**variable Rauchgastemperatur (400 – 260 °C)**

**mechanische Inline-Kesselreinigung**

**außenliegender Luftvorwärmer**

## TAMARA

### Anlagenkonzept – Abgasbehandlung

<b>Gewebefilter:</b>	<b>effiziente Staubabscheidung (&gt;99,9%) Filterfläche 2*40 m<sup>2</sup> Filtrationstemperatur variabel (160–220 °C) Installation für Adsorbensrezirkulation periodische Pulsjet–Abreinigung</b>
<b>Wäscher 1: (sauer, pH&lt;1)</b>	<b>Quenche für Abgassättigung mit Frischwasser Venturiwäscher für HCl–,HF–,Hg–Absorption</b>
<b>Wäscher 2: (neutral, pH≥7)</b>	<b>Venturiwäscher für SO<sub>2</sub>–Absorption NaOH–Additiv für pH–Einstellung</b>
<b>Bypass–Stufen:</b>	<b>Füllkörper–Glaskolonnen hinter Gewebefilter Komponenten für Restreinigung (Kohlebettfilter, Niedertemperatur–SCR)</b>

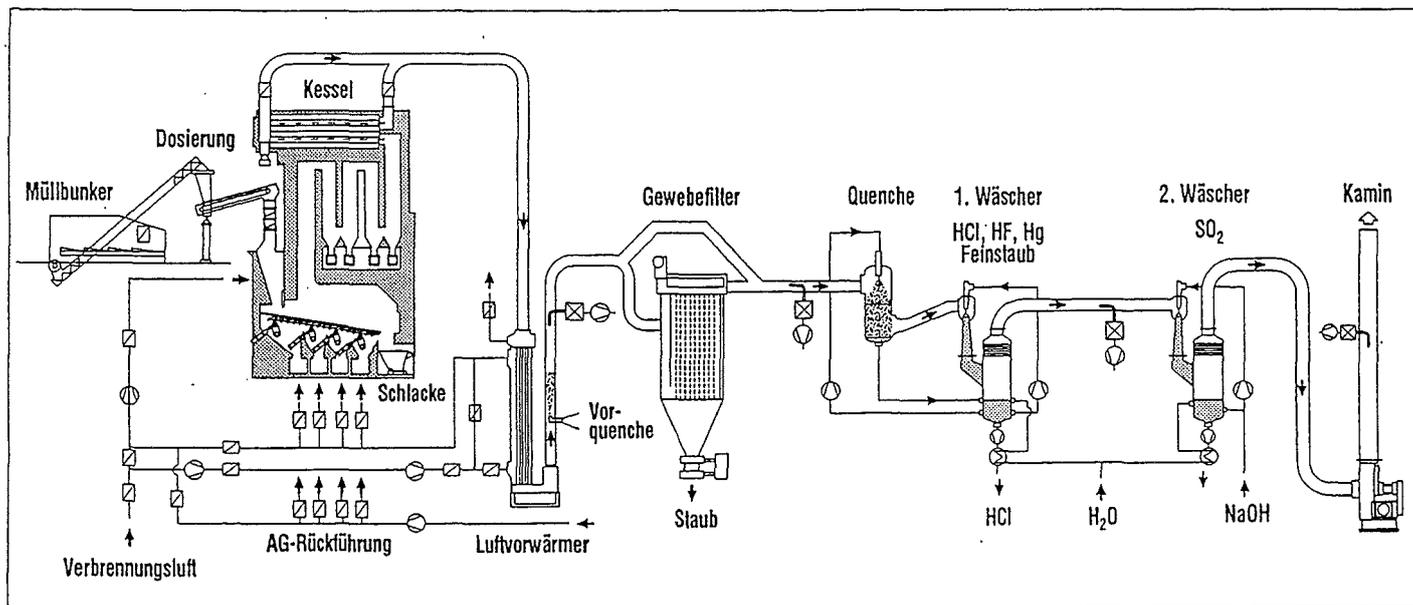
### Brennstoffe

#### Standard–Abfallbrennstoff:

**75% Restmüll, zerkleinert und gesiebt (<60 mm)  
25% BRAM–Pellets  
Brennwert  $H_o=13.0$  MJ/kg (tr)  
Heizwert  $H_u= 7.6$  MJ/kg (f)  
Wassergehalt 30%  
C/H = 7.3**

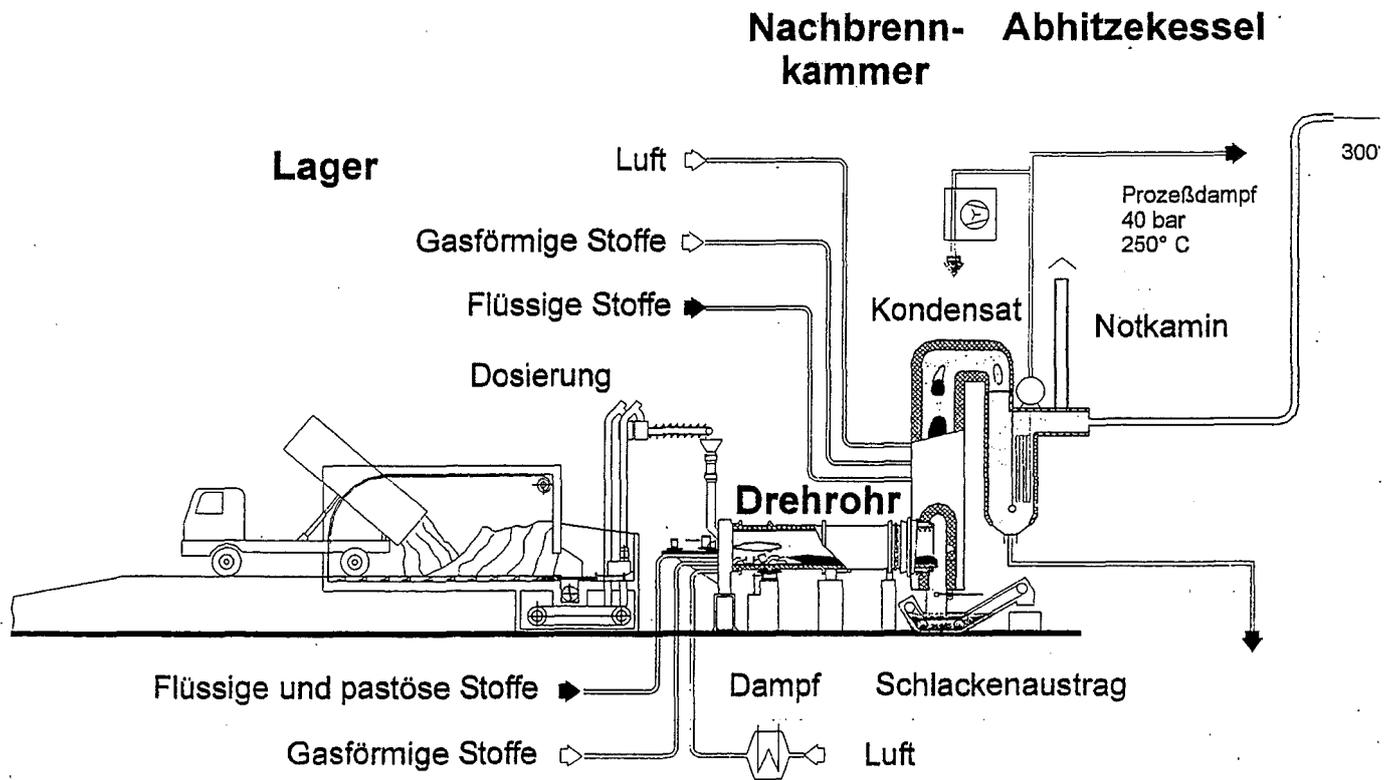
#### Zusätzliche Brennstoffkomponenten für spezielle Untersuchungen:

**Kunststoffmischungen (PE, PP, PVC, PS, PET)  
FCKW geschäumtes PUR  
Metalle (z.B. Hg–Lösung)**

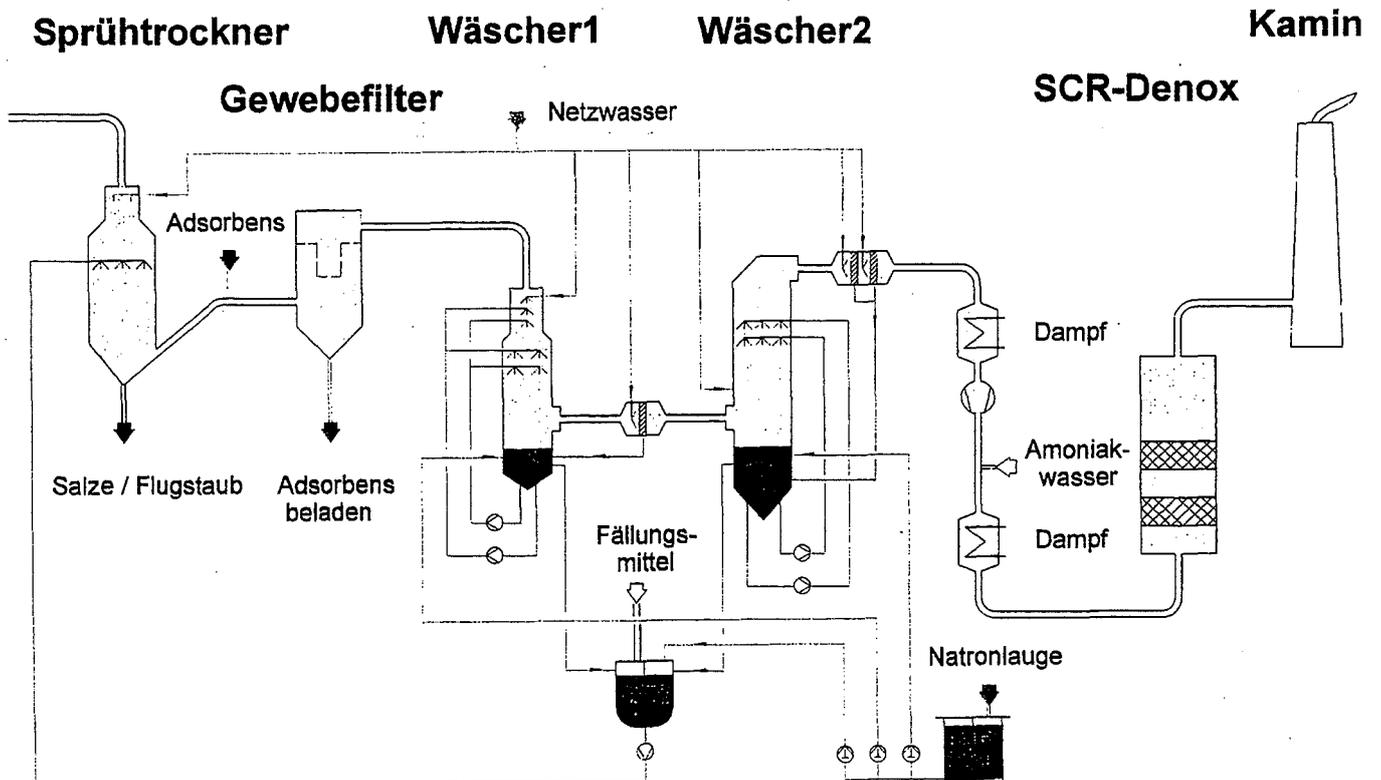


Verfahrensfließbild der Testanlage zur Müllverbrennung TAMARA.

# Theresa - Heißer Teil



# Theresa - Rauchgasreinigung





# Abbrandverhalten von Holz und Holzwerkstoffen in der Versuchsanlage KLEAA

U. Richers, R. Walter, H. Meichelböck  
Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-TAB

Obwohl die Verbrennung von Abfällen eine seit vielen Jahren großtechnisch angewendete Technik ist, fehlen bisher exakte Informationen über das Abbrandverhalten fester Abfallstoffe. Mit der Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens von Abfall (KLEAA) werden Erkenntnisse über den Feststoffabbrand erarbeitet, die dann ein besseres Verständnis der Vorgänge im Feuerraum einer Abfallverbrennungsanlage ermöglichen. Es wird über die Ergebnisse aus den ersten Versuchsreihen berichtet, in denen verschiedene Holzbrennstoffe, teilweise in Kombination mit Inertmaterialien, eingesetzt wurden. Stoffliche und betriebstechnische Einflüsse auf die Zündgeschwindigkeit im Gutbett und auf NO-Konzentrationen im Abgas werden vorgestellt und erläutert.

## Einleitung

Die großtechnische Verbrennung von festen Abfällen erfolgt in der Regel mit Rostanlagen. Im Blickpunkt standen bei diesen Anlagen in der Vergangenheit die Emissionen und damit die Methoden zur Rauchgasreinigung. Dagegen weiß man über das Abbrandverhalten fester Abfälle, das im wesentlichen durch die Brennstoffeigenschaften und die Verbrennungsparameter bestimmt wird, sehr wenig. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu der gut untersuchten Kohleverbrennung.

Tabelle 1: Brennstoffeigenschaften und Verbrennungsparameter

<b>Brennstoffeigenschaften:</b>	<b>Verbrennungsparameter:</b>
Heizwert	Verbrennungsluftmenge
Zusammensetzung	Zusammensetzung der Verbrennungsluft
Anteil flüchtiger Bestandteile Zündtemperatur	Feuchte und Temperatur der Verbrennungsluft
Korngröße und -form	Verteilung der Verbrennungsluft (Primär- / Sekundärluft)
Inertgehalt	Feuerraumgeometrie u. Rostkonstruktion
Feuchte und -verteilung	Rostbeladung
Oberflächeneigenschaften (Lack)	Verweilzeiten

In Hinblick auf eine Optimierung von Abfallverbrennungsanlagen sind genauere Informationen über die Prozesse auf dem Verbrennungsrost in Abhängigkeit der Brennstoffeigenschaften und der Verbrennungsparameter erforderlich. Allerdings können in

Rostfeuerungsanlagen die genannten Einflußgrößen nicht beliebig variiert werden. Außerdem laufen auf dem Verbrennungsrost viele Prozesse parallel ab, so daß eine meßtechnische Erfassung nicht möglich ist. Für genaue Untersuchungen wurde am Forschungszentrum Karlsruhe die Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abrandverhaltens von Abfall (KLEAA) aufgebaut [1].

## Versuchsanlage und Brennstoffe

Das Konzept dieser Anlage beruht auf einer Batch-Verbrennung auf dem Rost. Die wichtigsten Bauteile der KLEAA sind das Ofenoberteil mit der Nachbrennzone und das Ofenunterteil mit dem Brennraum und ein Verfahrensweg.

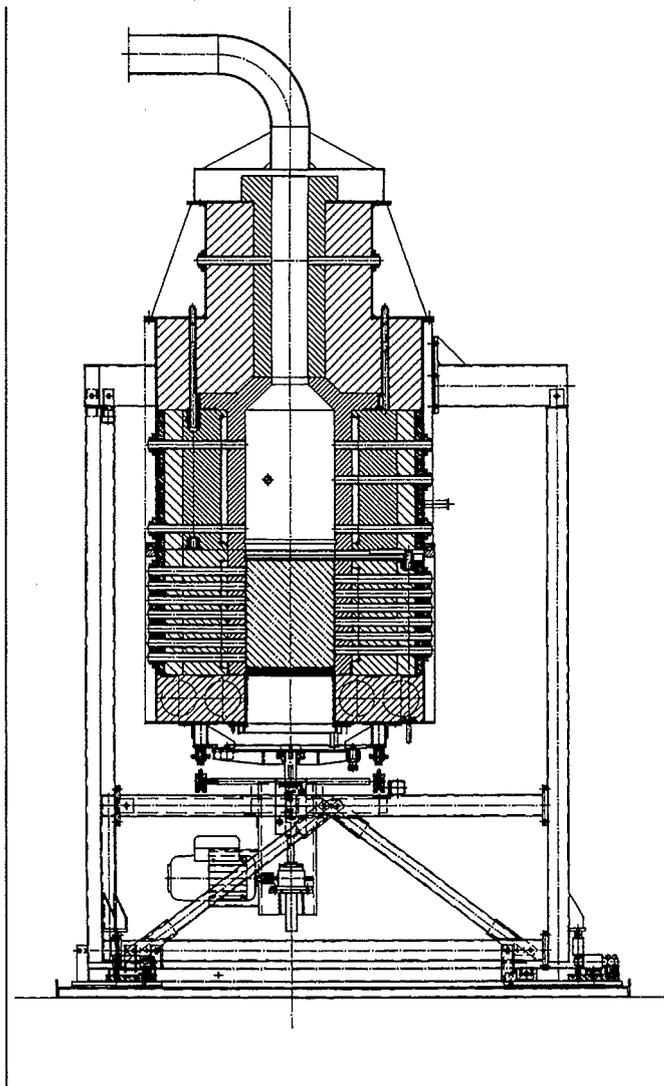


Abb. 1 : Vertikalschnitt der Anlage

Die gewählten geometrischen Abmessungen der Anlage orientieren sich an der halbtechnischen Rostverbrennungsanlage TAMARA des Forschungszentrums Karlsruhe. Die thermische Leistung der KLEAA liegt bei ca. 20 kW. Die Nachbrennzone im Ofenoberteil ist auf 900 °C elektrisch vorgeheizt und durch eine auf dem Verfahrensweg bewegliche Abdeckung verschlossen. Die Brennstoffprobe (etwa 3 kg) wird vor Versuchsbeginn bei Raumtemperatur

in den Brennraum eingebracht. Dieser Brennraum besitzt eine Zylindergeometrie mit 250 mm Durchmesser und eine Höhe von 300 mm. Der Rost ist als Sintermetallfläche ausgebildet.

Für ein Abbrandexperiment wird die Abdeckung des Ofenoberteils entfernt und das mit Brennstoff gefüllte Ofenunterteil auf dem Fahrweg unter das Ofenunterteil geschoben. Durch Strahlungswärme aus der Nachbrennzone wird die Brennstoffprobe gezündet und brennt von oben nach unten ab. Die erforderliche Verbrennungsluft wird als Primärluft von unten durch die Sintermetallfläche zugeführt.

Für Abbrandversuche mit Abfällen wurde die Anlage mit einer Rauchgasbehandlung ausgestattet. Die erste Stufe der Rauchgasbehandlung ist ein Gaskühler, der eine dynamische Regelung der zeitabhängigen Rohgastemperatur bei konstanter Austrittstemperatur gestattet. Ein Planfilter mit austauschbarem Filtermedium und ein Kohlefestbettadsorber für filtergängige Substanzen bilden die weiteren Rauchgasreinigungsstufen. Am Ende der Rauchgasreinigung ist ein regelbares Gebläse zur Aufrechterhaltung des Unterdrucks in der Anlage installiert.

Um den Abbrand des Brennstoffs verfolgen zu können, werden zur Zeit die Temperaturen im Gutbett und im Abgasstrom sowie dessen Zusammensetzung gemessen. Im Gutbett sind im Abstand von 20 mm Thermoelemente angeordnet, aus deren Signalen sich die Zündgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich die Feuerfront durch das Gutbett bewegt, errechnet werden kann. Die Zusammensetzung der Rauchgase, bisher O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O und NO, wird mit handelsüblichen Meßgeräten ermittelt. Die Temperatur an der entsprechenden Probenahmestelle liegt in der Regel unter 400 °C. Außerdem kann die Massenabnahme der Probe mit einer integrierten Waage verfolgt werden. Alle wichtigen Versuchsdaten aus dem Verbrennungsbereich und der Rauchgasreinigung werden elektronisch erfaßt.

In den ersten Versuchskampagnen wurden verschiedene Holzbrennstoffe eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser Materialien sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 2: Eingesetzte Brennstoffe

		Holzwürfel 10 / 15 [mm]	Spanplatte 16 [mm]	Holzschnitzel
C-Gehalt	[Gew.-%]	47,3	47	49,1
O-Gehalt	[Gew.-%]	45,3	42,1	43,2
H-Gehalt	[Gew.-%]	5,75	6	6,2
N-Gehalt	[Gew.-%]	0,34	2,6	0,1
S-Gehalt	[Gew.-%]	0,17	0,047	0,009
Summe	[Gew.-%]	98,8	97,7	98,6
Asche/Rest	[Gew.-%]	1,2	2,3	1,4
ob. Heizwert	[MJ/kg]	18,8	19,6	19,8
un. Heizwert	[MJ/kg]	17,5	18,3	18,6
mittlere Feuchte	[Gew.-%]	10	7	10

Die Holzwürfel dienen als Modellbrennstoff und wurden aus einer sehr homogenen Holzsorte (Ayous) hergestellt. Bei den Spanplatten handelte es sich um handelsübliche UF-Spanplatten, die ebenfalls in Würfelform vorlagen. Die Holzschnitzel mit einer Kantenlänge von ca. 30 mm werden zum Anfahren der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA eingesetzt. Im Vergleich zu den anderen Brennstoffen enthalten die Spanplatten deutlich mehr Stickstoff. Die mittlere Feuchte bezieht sich auf die Lagerfeuchte bei Raumtemperatur.

## Versuchsergebnisse

Die folgenden Abbildungen zeigen die Meßkurven eines Verbrennungsexperiments. Als Brennstoff wurden 3600 g Holzwürfel mit 10 mm Kantenlänge und einer Feuchte von 30 % eingesetzt. Durch die Zugabe von 900 g Inertmaterial ergibt sich ein unterer Heizwert von 8,6 MJ/kg. Der Volumenstrom der Primärluft betrug 25,3 Nm<sup>3</sup>/h.

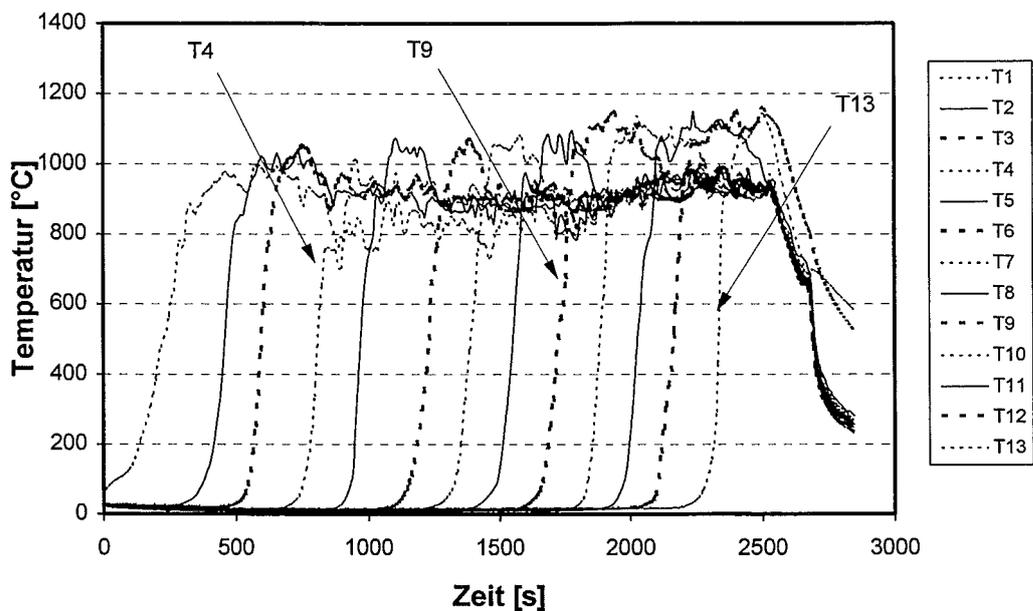


Abb. 2: Temperaturverläufe im Gutbett

Die Temperaturen im Gutbett liegen im Bereich von 800 bis 1000 °C. Der Verlauf der Meßkurven zeigt einen gleichmäßigen Abbrand des Gutbetts.

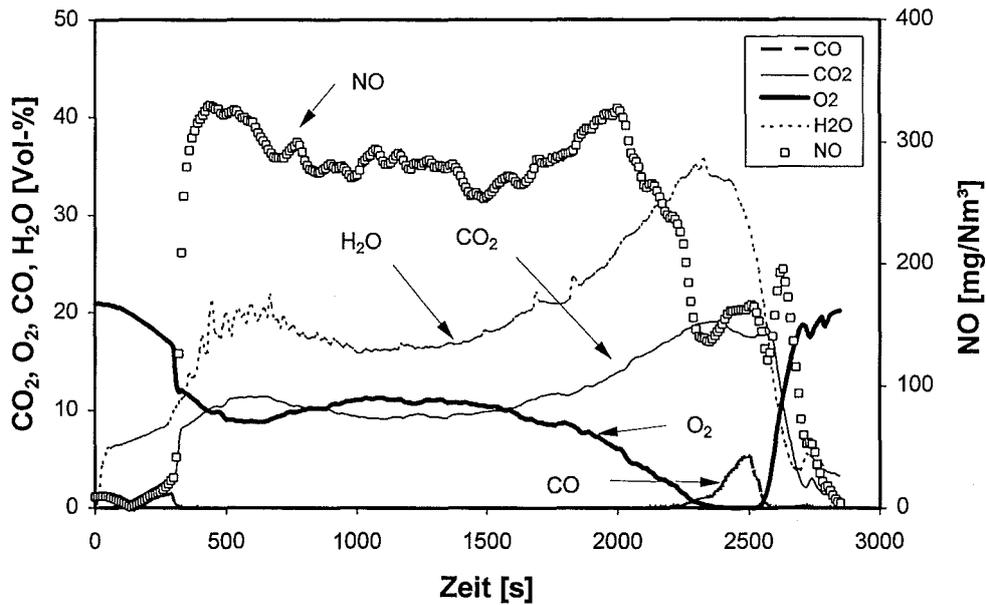


Abb. 3: Konzentrationen verschiedener Abgaskomponenten im Rauchgas

Aus den Daten der Gasanalytik ist zu entnehmen, daß nach einer Startphase von ca. 300 s der Abbrand des Gutbetts relativ homogen verläuft. Erst am Versuchsende nach ca. 2000 s reicht das Sauerstoffangebot nicht mehr aus und es entsteht CO. Der Sauerstoffmangel führt auch zu einer Abnahme der NO-Konzentration.

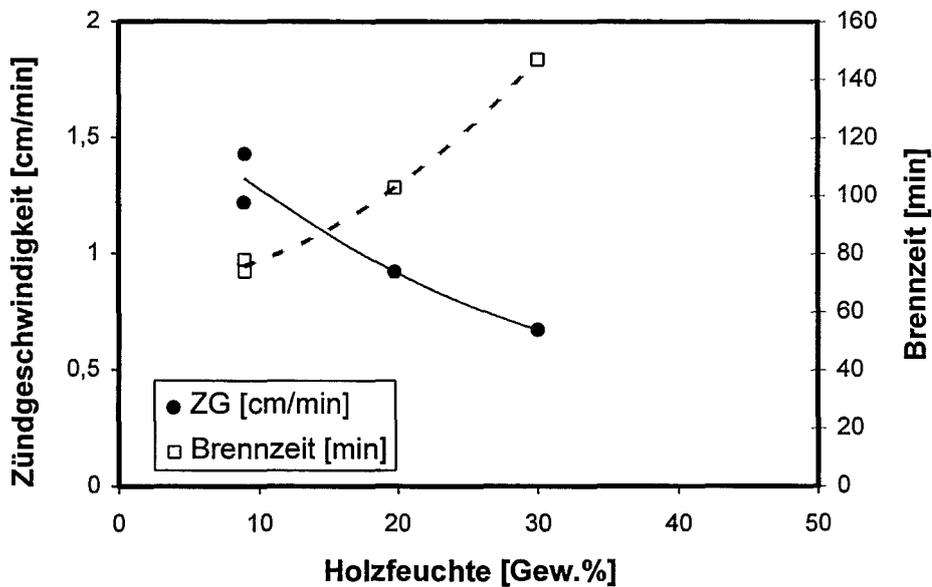


Abb. 4: Zündgeschwindigkeit und Brennzeit für die Verbrennung der Holzwürfel (10 mm, Primärluft 25,3 Nm<sup>3</sup>/h)

Aus den Temperatur- und Gasdaten lassen sich verschiedene abbrandrelevante Daten berechnen. Die Temperaturkurven liefern die Zündgeschwindigkeit, die in diesem Beispiel bei 0,67 m/s liegt. Die Brennzeit als weitere Größe wurde selbst definiert und beschreibt den Zeitraum, in dem das Rauchgas weniger als 15 Vol.-% O<sub>2</sub> enthält. Die Abb. 4 zeigt tendenziell die Abhängigkeit der Zündgeschwindigkeit und der Brennzeit in Abhängigkeit von der Holzfeuchte für die Holzwürfel mit 10 mm Kantenlänge.

Erwartungsgemäß sinkt mit zunehmender Feuchte des Holzes die Zündgeschwindigkeit und die Brennzeit steigt an. Aus anderen Versuchsreihen ist bekannt, daß Zündgeschwindigkeit und Brennzeit auch vom Primärluftstrom beeinflusst werden können. Bei reduzierter Primärluft reicht das Sauerstoffangebot nicht mehr aus, folglich ist die Zündgeschwindigkeit klein und die Brennzeit groß. Mit steigendem Primärluftstrom nimmt die Zündgeschwindigkeit zu, die Brennzeit entsprechend ab. Bei sehr hohen Primärluftmengen nimmt die Zündgeschwindigkeit wieder ab, da durch die hohen Volumenströme sehr viel Wärme aus dem Gutbett ausgetragen wird.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Abbrandverhalten von Holzschnitzeln untersucht, wenn Spanplattenmaterial zugemischt wird. Bei den durchgeführten Versuchen wurden relativ trockene Holzschnitzel mit einer Feuchte von etwa 10 % eingesetzt und der Spanplattenanteil variiert. In Abb. 5 sind die NO-Konzentrationen als Funktion der Zeit aufgetragen. Sie vermitteln die interessantesten Erkenntnisse.

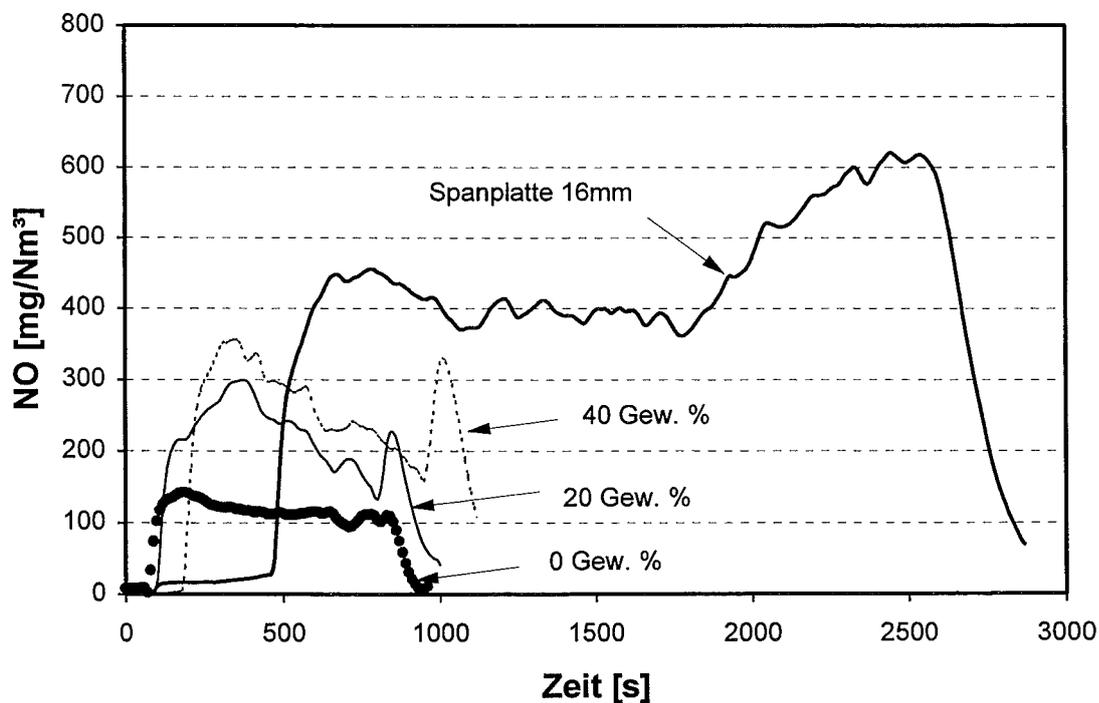


Abb. 5: NO-Konzentrationen im Abgas bei der Verbrennung von Holzchnitzel mit verschiedenen Spanplattenanteilen (Würfel 16 mm, Primärluft 49,7 Nm<sup>3</sup>/h)

Die Kurvenverläufe für die Versuche mit Holzchnitzeln und den Brennstoffmischungen zeigen ähnliche Verläufe. Mit zunehmenden Spanplattenanteil und somit steigendem

Brennstoffstickstoffgehalt nimmt die NO-Konzentration im Abgas erwartungsgemäß zu. Die Abnahme der NO-Konzentration in den Versuchen nach ca. 300 s mit 20 und 40 Gew.-% Spanplattenanteil läßt sich mit den dort ansteigenden CO-Konzentrationen (in der Abb. 5 nicht dargestellt) erklären. Im Brennraum herrscht dann Sauerstoffmangel. Am Ende der Versuche zeigt sich in beiden Meßkurven ein Maximum, erklärbar durch einen kurzzeitigen Sauerstoffüberschuß zu Versuchsende. Ein Vergleich der Meßkurven in Abb. 5 mit dem Brennstoffstickstoffgehalt in Tabelle 3 zeigt, daß die NO-Konzentrationen im Abgas allerdings nicht mit dem Stickstoffgehalt des Brennstoffs korrelieren.

Tabelle 3: Stickstoffgehalt in Abhängigkeit vom Spanplattenanteil im Brennstoff

Spanplattenanteil im Brennstoff [Gew.-%]	Stickstoffgehalt im Brennstoff [Gew.-%]
0	0,1
20	0,6
40	1,1
100	2,6

Nach Abb. 5 verläuft der Abbrand von reinen Spanplattenwürfeln dagegen anders. Die Zeitspanne bis zur Zündung der Brennstoffschicht ist wesentlich größer. Das bei der Spanplattenherstellung verwendete Harz behindert offensichtlich die Freisetzung von gasförmigen Substanzen, so daß zur Zündung ein größerer Wärmeeintrag erforderlich ist. Folglich erfordert der Abbrand der Brennstoffschicht im Vergleich zu den anderen Versuchen in Abb. 5 deutlich mehr Zeit.

Bei dem Abbrand der Spanplattenwürfel lag im Abgas immer ein Sauerstoffüberschuß vor, so daß keine reduzierenden Bedingungen erreicht wurden. Aus diesem Grund bleibt die NO-Konzentration zunächst bei ca. 400 mg/Nm<sup>3</sup> etwa konstant, erst zum Versuchsende ist dann ein deutlicher Anstieg festzustellen. Dieser Anstieg ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung von thermischem NO zurückzuführen, denn in dem entsprechendem Zeitintervall wurden Gutbettemperaturen von ca. 1300 °C gemessen.

## Zusammenfassung

Mit der Versuchsanlage KLEAA steht eine Anlage zur Verfügung, mit der neue Erkenntnisse über den Abbrand von festen Stoffen gewonnen werden können. Dies gilt insbesondere für den Vergleich verschiedener Brennstoffe oder Brennstoffgemische. Die Brennstoffeigenschaften und die Verbrennungsparameter können sehr gut variiert werden.

Die vorgestellten Ergebnisse über die Verbrennung von Spanplattenmaterial mit Holzschnitzeln haben gezeigt, daß eine Mitverbrennung zu höheren NO-Konzentrationen im Abgas führt. Die NO-Konzentrationen korrelieren allerdings nicht mit dem Brennstoff-

stickstoffgehalt. Während die Beimischung von Spanplattenmaterial zu Holzschnitzeln auf den Abbrandverlauf nur geringe Einflüsse zeigt, unterscheidet sich der Abbrand von Spanplatten deutlich von den anderen Versuchen.

Der instationäre Verbrennungsablauf erschwert insbesondere Aussagen über den Abbrand von Einzelpartikeln, denn die verschiedenen Prozeßstufen, wie Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und die eigentliche Verbrennung, überlagern sich auch in dieser Anlage. Aus diesem Grund werden zur Zeit thermoanalytische Messungen am Einzelpartikel durchgeführt. Diese Informationen sind auch für eine Modellbildung und anschließende mathematische Berechnung der Abbrandvorgänge erforderlich.

Zukünftig ist der Einsatz anderer Brennstoffe und ein Ausbau der Analytik vorgesehen. Außerdem wird in einem HGF-Verbundprogramm mit der DLR, Stuttgart, ein neuartiges Massenspektrometer (Jet -REMPI) erprobt.

- [1] Schumacher, F.; Meichelböck, H.; Merz, A.; Vogg, H.:  
"Entwicklung und Inbetriebnahme eines Laborofens zum Studium der Verbrennung von Reststoffen auf Rostsystemen". GVC-Symposium Abfallwirtschaft.  
Würzburg, 17-19. Oktober 1994.

# Laserinduzierte Inkandeszenz zur Messung von Rußkonzentrationen in Flammen

B.Jungfleisch <sup>1</sup>, M.Marquardt <sup>2</sup>, J.Appel <sup>1</sup>, R.Suntz <sup>1</sup>,

H.Bockhorn <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

<sup>2</sup>Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
67663 Kaiserslautern

**Übersicht:** Zur Untersuchung der Rußbildung in turbulenten Verbrennungseinrichtungen, sowie zur Überprüfung von Modellen, die die Rußbildung in diesen Systemen beschreiben, muß eine 2D-Meßmethode zur Bestimmung der Rußkonzentrationen, Teilchengrößen und deren Verteilungen entwickelt werden. Hierzu werden Methoden wie z.B. die laserinduzierte Inkandeszenz (LII) und die laserinduzierte C<sub>2</sub>-Fluoreszenz (C<sub>2</sub>-LIF) in Kombination mit Streulichtmessung in Betracht gezogen, da eine Kombination aus Extinktion und Streulicht, aufgrund des "line of sight" Charakters der Extinktion in diesen Systemen nicht zur Anwendung kommen kann, da es hier zu statistischen Schwankungen der zu untersuchenden Größen kommt. Es werden Experimente zur laserinduzierten Inkandeszenz an laminaren, vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Argon-Flammen durchgeführt und die Resultate mit Daten aus Extinktionsmessungen verglichen. Um dabei auftretende Abweichungen zwischen Profilen der Rußvolumenbrüche aus den beiden Meßmethoden zu erklären, wird eine numerische Simulation der LII durchgeführt. Es wird gezeigt, daß bei der quantitativen Auswertung des laserinduzierten Inkandeszenz eine Veränderung in der Struktur der Rußpartikel berücksichtigt werden muß.

## 1. Einleitung

Die Belastung der Umwelt durch Schadstoffe in fester, flüssiger und gasförmiger Form stellt ein immer größeres Problem dar. Bei der Energieumwandlung durch Verbrennung in Industrie, privaten Haushalten und Verkehr entstehen z.B. Schadstoffe, wie Kohlenmonoxid, Schwefel- und Stickoxide. Außerdem kommt es bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

zur Bildung von Ruß. So betrug die Rußpartikelemission 1992 durch Pkw und Nutzfahrzeuge in der Bundesrepublik 76000t, mit steigender Tendenz [1]. Unter den Aspekten der möglichst guten Energieausnutzung bei Verbrennungsprozessen und der Vermeidung der Entstehung von Schadstoffen müssen Maßnahmen zur Verringerung der Rußemission getroffen werden. Hierzu ist eine genaue Kenntnis der physikalischen und chemischen Prozesse notwendig, die bei der Rußbildung eine Rolle spielen.

Die Bildung von Ruß; d. h. die Umwandlung eines Brennstoffmoleküls mit wenigen Kohlenstoffatomen in ein Rußpartikel, das mehrere Millionen Kohlenstoffatome enthält, ist ein außerordentlich komplexer Prozeß, der durch eine Art Phasenübergang gasförmig-fest beschrieben werden kann. Die feste Phase weist in diesem Fall keine einheitliche physikalische und chemische Struktur auf. Daher umfaßt die Rußbildung chemisch und physikalisch unterschiedliche Vorgänge, wie die Bildung und das Wachstum großer aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Umwandlung in Partikel, die Koagulation dieser Primärteilchen in größere Teilchenaggregate und das Oberflächenwachstum der Rußteilchen durch Anlagerung gasförmiger Komponenten [2,3,4]. Außerdem muß der dem Wachstum der Rußteilchen entgegenwirkende Prozeß der Ruß-Oxidation durch molekularen Sauerstoff oder Hydroxylradikale berücksichtigt werden.

Zur Entwicklung physikalisch-chemischer Modelle für die Beschreibung der Rußbildung bei der Verbrennung sind experimentelle Untersuchungen zur Validierung der Modelle notwendig. Solche Experimente liefern Informationen über Rußkonzentrationen, Teilchenzahldichten, Partikelgrößen und deren Verteilungen in den betrachteten Verbrennungssystemen. Diese Größen werden gegenwärtig durch eine Kombination aus Extinktions- und Streulichtmessungen bestimmt [5,6]. Allerdings erhält man aus Extinktionsmessungen nur über die optische Weglänge gemittelte Größen. Daher ist diese Technik zur Messung der genannten Größen in turbulenten Flammen nicht geeignet, da es in diesen Systemen zu statistischen Schwankungen der zu untersuchenden Größen kommt. Neben der Bestimmung von Teilchenzahldichten und Partikelgrößen durch Streulichtmessungen müssen zusätzliche Techniken angewendet werden, um diese Größen örtlich und zeitlich aufgelöst zu erhalten. Hierzu können die Techniken der laserinduzierten Inkandescenz und der laserinduzierten C<sub>2</sub>-Fluoreszenz herangezogen werden.

Um die laserinduzierte Inkandescenz zur Bestimmung von Rußkonzentrationen in Flammen genauer zu untersuchen, wird diese Methode an laminaren Acetylen-Sauerstoff-Argon-Vormischflammen angewendet und die so erhaltenen Ergebnisse auf Daten aus Extinktionsmessungen geeicht und mit diesen Daten verglichen.

## 2. Theorie und Aufbau der Meßverfahren

Grundlage der verwendeten Extinktions/Streulichtmessungen ist die Mie-Theorie der elastischen Lichtstreuung, deren physikalische und mathematische Beschreibung in der Literatur zu finden ist [7,8,9]. In laminaren Flammen ist der Extinktionskoeffizient  $k_{ext}$  direkt proportional zum Rußvolumenbruch  $f_V$ . Mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes:

$$I = I_0 \cdot \exp(-k_{ext} \cdot x) \quad (1)$$

kann über den Extinktionskoeffizienten  $k_{ext}$  der Rußvolumenbruch  $f_V$  bestimmt werden:

$$f_V = \frac{-k_{ext}}{\frac{6\pi}{\lambda} \cdot \text{Im} \cdot \left( \frac{m^2-1}{m^2+2} \right)} = \frac{4}{3} \pi \cdot n_V \cdot \int_0^\infty r^3 \cdot P(r) \cdot dr, \quad (2)$$

hier ist  $m$  der komplexe Brechnungsindex der Rußpartikel,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $n_V$  die Teilchenzahldichte und  $P(r)$  die Partikelgrößenverteilung [11].

In turbulenten Flammen ist  $k_{ext}$  eine Funktion der Weglänge  $x$ , und die Extinktionsmessungen liefern daher nur über die optische Weglänge  $x$  gemittelte Informationen. Zur Messung der örtlichen Verteilung der gesuchten Größen müssen weitere Informationen durch andere Meßmethoden gewonnen werden. Diese zusätzlichen Informationen können beispielsweise erhalten werden durch:

- laserinduzierte Inkandeszenz (LII)
- laserinduzierte C<sub>2</sub>-Fluoreszenz (C<sub>2</sub>-LIF)

Beide Methoden wurden schon angewendet, um Rußkonzentrationen in Flammen zu bestimmen [u.a.12-16]. In beiden Methoden werden die Rußpartikel hohen Laserintensitäten ( $> 10^7$  W/cm<sup>2</sup>) ausgesetzt. Bei der laserinduzierten Inkandeszenz resultiert durch Erhöhung der Partikeltemperatur infolge der Absorption von Laserstrahlung eine erhöhte Plancksche Wärmestrahlung, deren kurzwelliger Spektralanteil gemessen werden kann. Bei dem Prozeß der laserinduzierten C<sub>2</sub>-Fluoreszenz verdampfen aufgrund des hochenergetischen Laserpulses C<sub>2</sub>-Radikale von der Rußoberfläche, die sich im angeregten Zustand befinden und unter Emission von Licht in den Grundzustand zurückfallen. Diese Fluoreszenz kann gemessen werden. Sowohl das LII-Signal, als auch das LIF-Signal der C<sub>2</sub>-Moleküle soll nach den Untersuchungen in [12-16] proportional zum Rußvolumenbruch sein. Durch Kombination der LII/C<sub>2</sub>-LIF-Messungen mit Rayleighstreulicht-Experimenten können Rußvolumenbrüche, Teilchengrößen und deren Verteilungen in einem zwei-dimensionalen Feld erhalten werden.

In dieser Arbeit werden zur weiteren Abklärung der LII-Technik laminare

vorgemischte flache Flammen, die zur besseren örtlichen Auflösung bei einem Druck von 12kPa betrieben werden, untersucht. Die experimentellen Bedingungen für die untersuchten Flammen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Ar	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C/O	Flamme
200,0	60,6	72,7	1,2	1
200,0	59,2	74,1	1,25	2
200,0	57,9	75,4	1,3	3

**Table 1.** Zusammensetzung der untersuchten Flammen, Gasströme in l<sub>N</sub>/h

Die absoluten Rußvolumenbrüche in diesen Flammen werden durch Extinktionsmessungen des Lichts eines Ar<sup>+</sup>-Lasers bei 488nm ermittelt. Die Detektion der Laserlichtintensitäten erfolgt mit Hilfe eines Photomultipliers. Zur Bestimmung von  $I$  und  $I_0$  wird die Intensität des Laser-Lichts an einer rußenden und einer nicht-rußenden Flamme gemessen und über den Extinktionskoeffizienten  $k_{ext}$  der Rußvolumenbruch, entsprechend Gleichung (2) bestimmt.

Die LII-Messungen werden mit einem frequenzverdoppelten Nd-YAG Laser ( $\lambda=532\text{nm}$ , FWHM=10ns) durchgeführt (Abb.1). Der Laserstrahl wird mit Hilfe einer Blende auf einen Durchmesser von 1,5mm verringert. Das Inkandeszenzsignal wird senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls auf den Spalt eines Gitterspektrographen abgebildet und spektral zerlegt. Das so gewonnene Spektrum wird durch eine vom Laser getriggerte *intensified charged coupled device*-Kamera (ICCD-Kamera) erfaßt. Der zweidimensionale CCD-Sensor dieser Kamera wird durch Zusammenschalten (binnen) aller Sensorelemente senkrecht zur Wellenlängenachse im eindimensionalen Modus betrieben.

Durch Einstellen einer verzögerten Aufnahmezeit am HV-Pulsgenerator können Interferenzen mit der Fluoreszenz polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH-Fluoreszenz), mit laserinduzierter C<sub>2</sub>-Fluoreszenz und mit dem Rayleighstreulicht vermieden werden. Eine verzögerte Detektion des LII-Signals ist möglich, da die laserinduzierte Inkandeszenz im Vergleich zu den anderen laserinduzierten Signalen eine wesentlich längere Lebensdauer aufweist. Für jede Messung wurde über 300 Einzelemissionsspektren gemittelt. Das aus ebenfalls 300 Einzelspektren ermittelte Spektrum des Flammeneigenleuchtens wird durch Ausblenden des Laserstrahls gewonnen und von dem entsprechenden Emissionsspektrum subtrahiert.

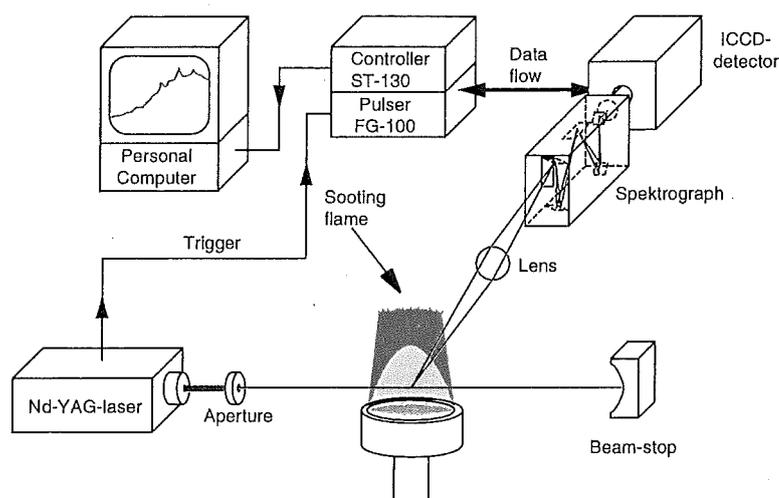
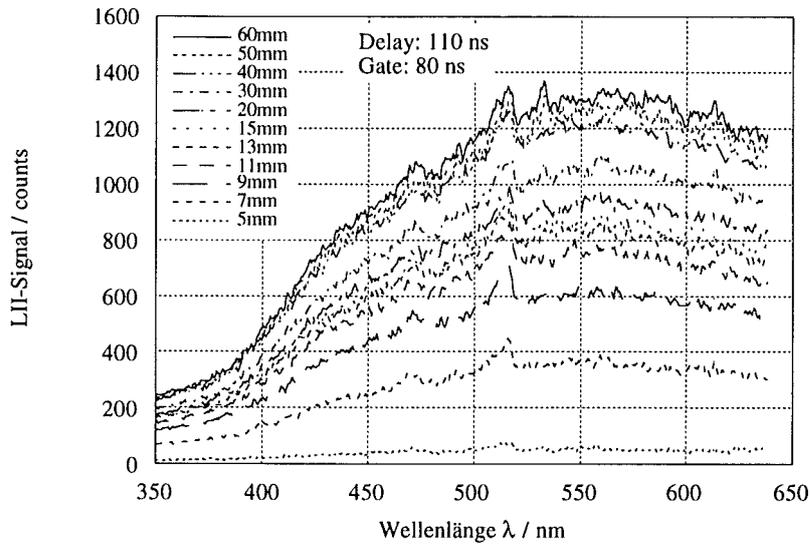


Abb. 1: Aufbau der LII-Messungen

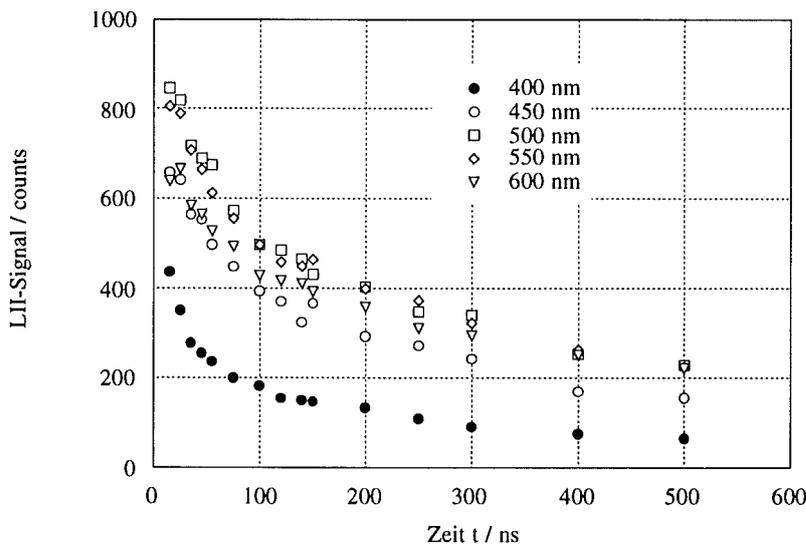
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt spektral aufgelöste LII-Signale von Rußpartikeln der Flamme 1, die mit einer Verzögerungszeit von 110ns und einer Torbreite von 80ns aufgenommen wurden, für verschiedene Höhen über der Brennermatrix. Mit zunehmender Höhe über der Brennermatrix kann auch eine Zunahme des LII-Signals beobachtet werden. Zudem lassen sich für fast alle Höhen über der Brennermatrix die Swan-Banden der  $C_2$ -Fluoreszenzübergänge bei 472nm und 516nm beobachten. Die Abnahme der Intensitäten in diesen Spektren für  $\lambda \geq 570\text{nm}$  ist auf die abnehmende spektrale Empfindlichkeit der ICCD-Kamera und des Gitterspektrographen zurückzuführen und nicht auf ein Maximum in der spektralen Verteilung der glühenden Rußpartikel.

Für jede beliebige Wellenlänge im Bereich zwischen 350nm und 600nm kann eine Ermittlung des LII-Signals aus den Spektren erfolgen. Um die Zeitabhängigkeit des LII-Signals zu untersuchen, wird bei einer Torbreite von 40ns das LII-Spektrum der Flamme 2 aufgezeichnet, indem die Verzögerungszeit sukzessive vergrößert wird. Für die Höhe 11mm über dem Brenner erfolgte die Bestimmung des LII-Signals bei den Detektionswellenlängen  $\lambda_{em} = 400, 450, 500, 550$  und 600nm. Die erhaltenen Intensitäten sind in Abb.3 als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt. Die erhaltene Funktion spiegelt das Abkühlungsverhalten der Rußpartikel wider.



**Abb. 2:** spektral aufgelöste LII-Signale, C/O=1,2, Verzögerungszeit 110ns, Torbreite 80ns

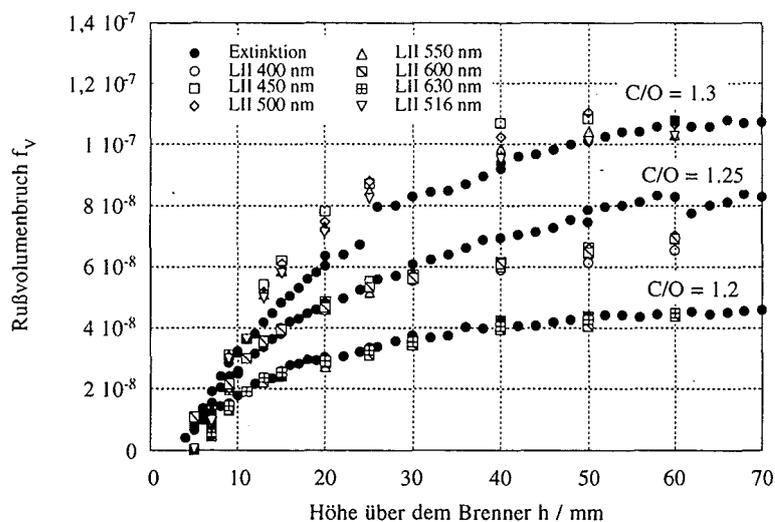


**Abb. 3:** LII-Signale von Rußpartikeln als Funktion der Zeit der Flamme 2 bei 11mm über dem Brenner, Torbreite 40ns

Um aus den LII-Messungen Rußvolumenbrüche zu erhalten, werden die LII-Intensitäten mit dem absoluten Rußvolumenbruch geeicht, der aus Extinktionsmessungen an den entsprechenden Flammen bei 11mm über dem Brenner erhalten wurde. Abb.4 zeigt die Verläufe der Rußvolumenbrüche aus Extinktions- und LII-Messungen, die bei einer Verzögerungszeit von 90ns

und einer Torbreite von 250ns durchgeführt wurden, für die drei verschiedenen Flammen. Für die Flamme 1 wird, allerdings nur bei dieser Kameraeinstellung, Übereinstimmung zwischen den beiden Meßmethoden gefunden. Bei der Flamme 2 liegen die Werte aus LII-Messungen unter den Daten, die aus der Extinktion gewonnen wurden, bei der Flamme 3 darüber.

Aufgrund der Abweichungen des Verlaufs der Rußvolumenbrüche bei einer Ein-Punkt-Eichung erscheint eine systematische Untersuchung der laserinduzierten Inkandeszenz notwendig.



**Abb. 4:** Rußvolumenbrüche der Flamme 1, 2, 3, ermittelt bei verschiedenen Wellenlängen; Verzögerungszeit 90ns, Torbreite 250ns; Referenzpunkt 11mm über dem Brenner

Werden Rußpartikel hohen Laserintensitäten ausgesetzt, so werden sie auf Temperaturen ( $\approx 4000$  K) erhitzt, die deutlich höher als die umgebenden Flammentemperaturen (1500K-2000K) sind. Ein Modell, das diese laserinduzierte Weißglut mit Hilfe von Massen- und Enthalpiebilanzen beschreibt, ist in Abb.5 verdeutlicht [17]. Danach erfolgt Energieaufnahme durch Absorption von Laserstrahlung. Einer unbegrenzten Erhöhung der Partikeltemperatur wirken die Wärmeabfuhr an die Umgebung, die Verdampfung von Kohlenstoff, die Plancksche Wärmestrahlung und der Anstieg der inneren Energie entgegen. Durch Lösen der Energiebilanz ergibt sich die Teilchentemperatur als Funktion der Zeit. Setzt man diese Funktion  $T(t)$  in das Plancksche Strahlungsgesetz ein, kann eine spektrale Antwortfunktion  $R(r, t, \lambda_{em}, T)$  für ein Partikel berechnet werden. Unter Berücksichtigung einer Teilchengrößenverteilung  $P(r)$ , die als logarithmische Normalverteilung

mit konstanter Standardabweichung beschrieben werden kann [11], ist das LII-Signal gegeben durch:

$$I_{LII} = n_v \int_{t_0}^{t_1} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \int_0^{\infty} P(r) \cdot R(r, t, \lambda, T) \cdot dr \cdot d\lambda \cdot dt, \quad (3)$$

hier ist  $n_v$  die Teilchenzahldichte,  $P(r)$  die Teilchengrößenverteilung und  $R(r, t, \lambda, T)$  die spektrale Antwortfunktion für ein Teilchen.

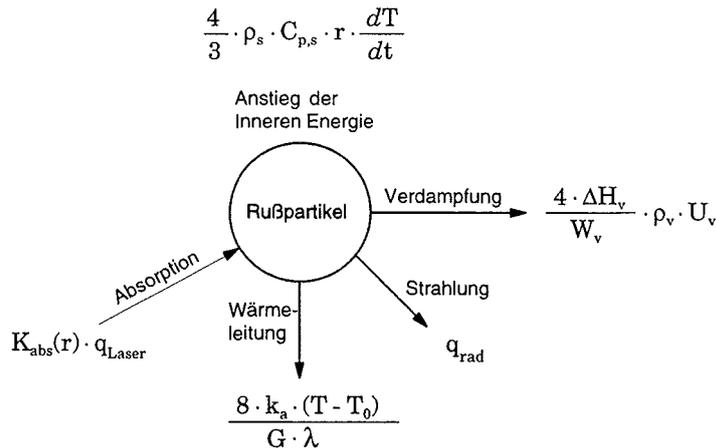


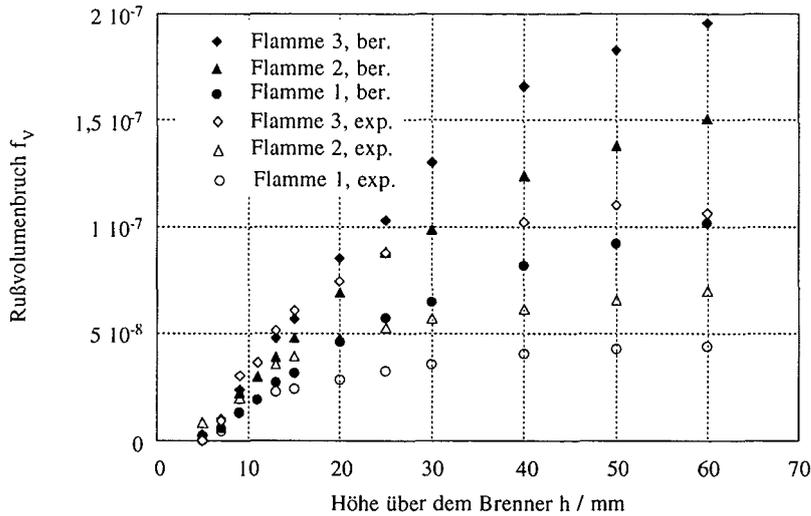
Abb. 5: Energiebilanz für die laserinduzierten Inkandescenz

Um die experimentellen Ergebnisse der LII-Messungen mit den theoretischen Resultaten vergleichen zu können, muß die zeitliche Integration der Gleichung (3) unter Berücksichtigung der in den Messungen verwendeten Kameraeinstellungen (Verzögerungszeit, Torbreite) erfolgen.

In Abb.6 ist ein Vergleich zwischen Rußvolumenbrüchen der Flammen 1, 2 und 3 aus berechneten und gemessenen LII-Signalen bei  $\lambda = 500\text{nm}$  dargestellt. Die LII-Signale wurden für die unterschiedlichen C/O-Verhältnisse durch Kalibrierung mit dem absoluten Rußvolumenbruch, der aus Extinktionsmessungen an den Flammen bei der Höhe 11mm über dem Brenner erhalten wurde, umgerechnet. Die LII-Spektren wurden mit einer Verzögerungszeit von 90ns und einer Torbreite von 250ns aufgenommen. Deutlich ist zu erkennen, daß die Rußvolumenbrüche, die den berechneten LII-Signalen erhalten wurden, um etwa einen Faktor 2 über den aus gemessenen LII-Signalen gewonnenen Rußvolumenbrüchen liegen.

Eine Erklärung des Unterschiedes zwischen Rußvolumenbrüchen aus den berechneten und gemessenen LII-Signalen könnte in einer Änderung des komplexen Brechungsindex  $m$  mit zunehmendem Alter des Rußes (zunehmender Höhe über dem Brenner) liegen [10,11,18]. Abb.7 zeigt den Vergleich

zwischen Rußvolumenbrüchen der Flamme 1 aus Extinktionsmessungen, berechneten LII-Signalen bei  $\lambda_{em} = 500\text{nm}$ , jeweils unter Berücksichtigung eines konstanten bzw. variablen Brechungsindex und die mit einer Torbreite von 250ns und einer Verzögerungszeit von 110ns experimentell ermittelten Werten. Es zeigt sich, daß durch Berücksichtigung eines variablen Brechungsindex keine entscheidende Verringerung der Abweichungen bewirkt wird.

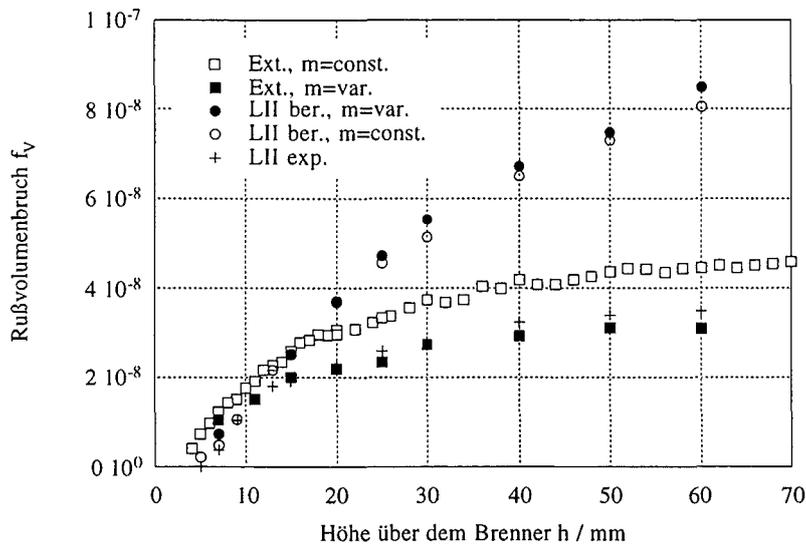


**Abb. 6:** Vergleich der Rußvolumenbrüche der Flammen 1, 2 und 3 aus experimentell ermittelten und berechneten LII-Daten; Verzögerungszeit 90ns, Torbreite 250ns;  $\lambda_{em}=500\text{nm}$

Um einen möglichen Einfluß einer Änderung in der Rußpartikelstruktur zu untersuchen, wird bei der Berechnung des LII-Signals eine Veränderung der Teilchengometrie von sphärischer bei kleinen Partikeln zu rotationselliptischer Form bei größeren Teilchen berücksichtigt. Diese Entwicklung der Teilchenform durch Koagulation und Oberflächenwachstum konnte durch Transmissions-Elektronenmikroskopische-Aufnahmen von Rußteilchen aus flachen, vorgemischten Flammen nachgewiesen werden [11]. Abbildung 8 zeigt Rußvolumenbrüche, die aus LII-Signalen erhalten wurden, die eine Änderung in der Partikelstruktur berücksichtigen [19], das zunehmende Halbachsenverhältnis der Rotationsellipsoide ist als schwarze Linie verdeutlicht. Die Änderung in der Partikelstruktur bewirkt eine Änderung in dem Oberflächen/Volumenverhältnis der Teilchen, dies wirkt sich entsprechend auf die Terme der Energiebilanz (Abb.5) aus. Deutlich läßt sich erkennen, daß durch Berücksichtigung geometrischer Veränderungen der LII-Signalverlauf beeinflußt wird.

So geben die auf diese Weise erhaltenen Rußvolumenbrüche die Werte aus LII-Messungen wesentlich besser wieder als die Rechnungen, die nur sphärische Partikel berücksichtigen.

Da während der Absorption hoher Laserenergien eine Änderung der Rußpartikeleigenschaften wahrscheinlich ist [20], werden die einzelnen Terme der Energiebilanz jeweils um 10 bzw. 20% verändert, um Auswirkungen von Änderungen z.B. in der Wärmekapazität, in der Rußdichte etc. abschätzen zu können. Abbildung 9 zeigt die Beeinflussung des Rußvolumenbruchs durch Änderung der Terme der Absorption, der Wärmeabfuhr an die Umgebung, der Strahlung, der Verdampfung und des internen Temperaturanstiegs. Die größte relative Änderung des Rußvolumenbruchs wird durch Variation des Terms des internen Temperaturanstiegs verursacht. Da dies auch der einzige Term ist, der nach einer Flächennormierung der Energiebilanz von der Partikelgröße bzw. von Parametern, die die Partikelstruktur beschreiben, abhängt, ziehen Änderungen in der Teilchengengeometrie entsprechend große Änderungen im Rußvolumenbruch mit sich.



**Abb. 7:** Rußvolumenbrüche der Flamme 1 aus Extinktion, gemessenen und berechneten LII-Signalen mit konstantem bzw. variablen Brechungsindex, Verzögerungszeit 110ns, Torbreite 250ns

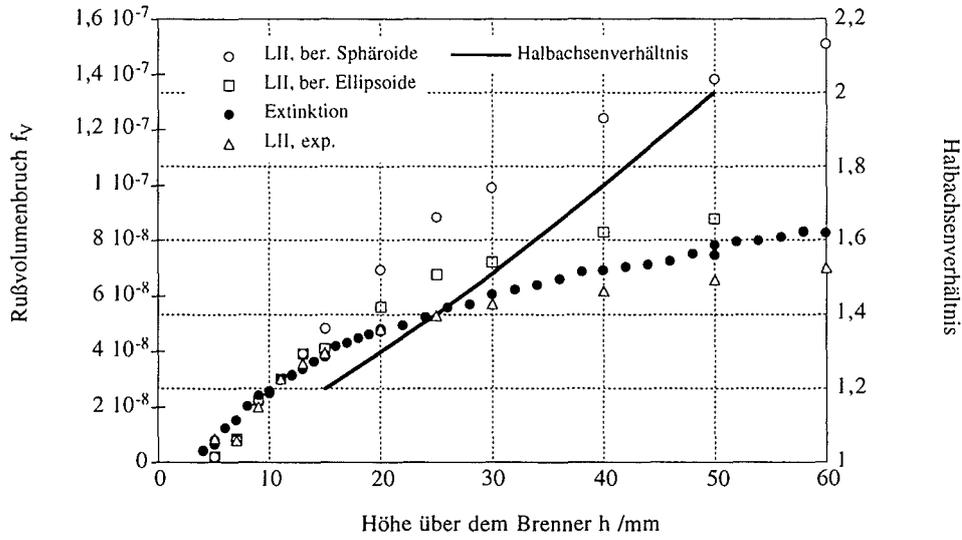


Abb. 8: Rußvolumenbrüche der Flamme 2 aus Extinktion und gemessenen und unter Berücksichtigung von sphärischen Partikeln bzw. Rotationsellipsoiden berechneten LII-Signalen, Verzögerungszeit 90ns; Torbreite 250ns

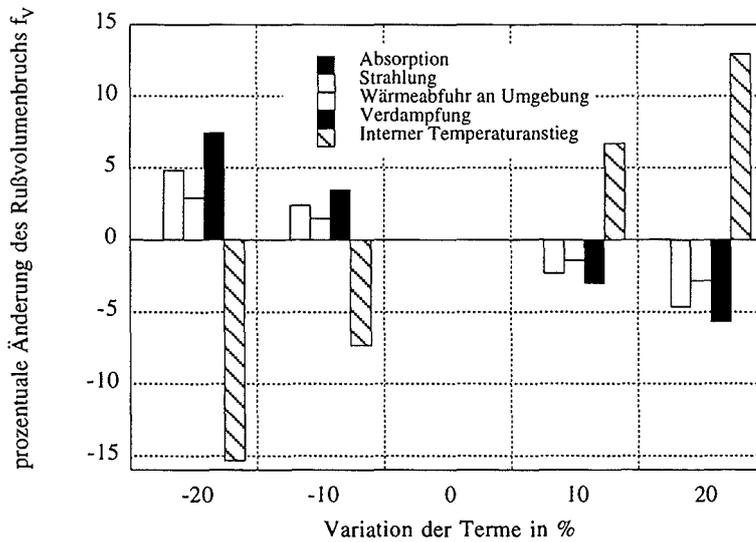


Abb. 9: prozentuale Veränderung des Rußvolumenbruchs der Flamme 1 bei 11mm über dem Brenner durch Variation der Terme der Energiebilanzgleichung

## 4. Zusammenfassung

Um die Entwicklung einer 2D-Meßtechnik zur Bestimmung von Rußkonzentrationen in turbulenten Systemen zu forcieren, wurde die Methode der laserinduzierten Inkandescenz an laminaren Vormischflammen näher untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß diese Methode prinzipiell zum Messen örtlich aufgelöster Rußkonzentrationen einsetzbar ist. Allerdings ist die quantitative Interpretation der gemessenen LII-Signale noch unbefriedigend. Zum einen findet man nur begrenzte Übereinstimmung zwischen den mittels Extinktionsmessungen und geeichten LII-Messungen erhaltenen Rußkonzentrationen. Zum anderen ist die Wiedergabe der gemessenen LII-Signale durch berechnete LII-Signale gegenwärtig noch zu verbessern.

## 5. Literatur

- [1] Umweltdaten Deutschland 1995, Umweltbundesamt, Statistisches Bundesamt, (1995)
- [2] F. Mauss, H.Bockhorn; Zeitschrift f. Phys. Chem., **188**; 45; (1995)
- [3] M. Frenklach, J. Warnatz; Combust. Sci. and Tech., **51**; 265; (1987)
- [4] M. Frenklach, H. Wang in: Soot Formation in Combustion, Mechanism and Model H. Bockhorn ed., Springer Verlag, Heidelberg (1994)
- [5] F. Beretta, A. Cavaliere, A. Ciajolo, A. D'Alessio, C. Langella, A. Di Lorenzo; Eigtheenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1981)
- [6] H. Bockhorn, T. Schäfer in: Soot Formation in Combustion, Mechanism and Models (H. Bockhorn ed.), Springer Verlag, Heidelberg, S. 253, (1994)
- [7] G. Mie; Ann. der Physik, **25**; 577; (1908)
- [8] H. C. van de Hulst; Light Sattering by small Particles, Wiley and Sons, N. Y. (1957)
- [9] M. Kerker; The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation, Academic Press, N. Y., (1969)
- [10] C. L. Tien, S. C. Lee; Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1159, (1988)
- [11] H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich, G. Wannemacher; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **91**; 819; (1987)
- [12] P.-E. Bengtsson, M. Aldén; Appl. Phys.B; **60**; 51; (1995)
- [13] N.P. Tait, D.A. Greenhalgh; Ber. Bunsenges. Phy. Chem., **97**; 1619; (1993)
- [14] B. Quay, T.-W. Lee, T. Ni, R.J.Santoro; Comb. and Flame; **97**; 38; (1994)
- [15] C. R. Shaddix, J. E. Harrington, K. C. Smyth; Combust. and Flame, **99**; 723; (1994)
- [16] P.-E. Bengtsson, M. Aldén; Comb. Sci. and Tech., **77**; 307; (1991)
- [17] L. A. Melton; Appl. Optics, **23**; 2201; (1984)
- [18] T. T. Charalampopoulos, J. D. Felske; Combust. Flame, **68**; 28; (1987)
- [19] S. Asano, G. Yamamoto; Appl. Optics, **14**; 29; (1975)
- [20] R. L. Vander Wal, M. Y. Choi, K.-L. Lee; Combust. Flame, **102**; 200; (1995)

# Multikomponenten-Raman-Streuung zur Messung turbulenter Schwankungsgrößen

Th. Klos <sup>1</sup>, M. Koch <sup>2</sup>, N. Ebersohl <sup>1</sup>, M. Kraft <sup>2</sup>,  
R. Suntz <sup>1</sup>, H. Bockhorn <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe

<sup>2</sup>Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
67663 Kaiserslautern

**Übersicht:** Die technische Verbrennung gasförmiger Brennstoffe erfolgt im Normalfall unter turbulenten Strömungsbedingungen. Eine adäquate Beschreibung der turbulenten Schwankungen der Momentanwerte der physikalischer Größen ist durch Wahrscheinlichkeitsdichtfunktionen (engl.: pdf) möglich. Aus geeigneten gebundenen mehrdimensionalen pdfs lassen sich interessierende Kenngrößen, wie z.B. statistische Momente oder turbulente Längenmaße berechnen. Die Bestimmung solcher Datensätze mit geeigneten Experimenten ist zur Verifizierung und Weiterentwicklung von mathematischen Modellen zur Vorausberechnung turbulenter Feuerungen unerlässlich. Eine geeignete Methode ist die Spontane Raman Spektroskopie (SRS). Den Nachteil der SRS, die kleinen Signalintensitäten, läßt sich durch den Einsatz von Lasern kompensieren, die eine hohe örtliche ( $<500 \mu m$ ) und zeitliche Auflösung ( $28 ns$ ) ermöglichen. Untersuchungsobjekte sind eigenentwickelte Laborversionen der standardisierten Brenner der AG TECFLAM, die unterschiedliche geometrische und fluiddynamische Betriebsbedingungen ermöglichen. Die präsentierten Ergebnisse umfassen pdfs und abgeleitete Größen verschiedener turbulenter Strömungen. Vergleiche von Systemen unter nicht-reaktiven und reaktiven Bedingungen erbringen Erkenntnisse zur Beschreibung der turbulenten Schwankungen, der chemischen Reaktionen, sowie über deren gegenseitige Wechselwirkungen. Die im Labormaßstab durchgeführten Experimente können als Modellsysteme für komplexere technische Anwendungen verwendet werden. Vergleiche der bisher durchgeführten Messungen mit Simulationsrechnungen zeigen gute qualitative Übereinstimmungen.

## 1. Einleitung

Turbulente reagierende Strömungen sind in der industriellen Praxis in einer Vielzahl von Anwendungen anzutreffen. Beispiele hierfür sind Brennkammerfeuerungen, Verbrennungsmotoren, Gasöfen oder chemische Reaktoren, die in der Synthese von Grundstoffen eingesetzt werden. Die Vorausberechnung des Verhaltens solcher Systeme ist von großem Interesse, um die Einzelkomponenten dieser Anlagen für technische Anwendungen richtig auszulegen und die Prozeßführung optimal zu gestalten. Trotz beträchtlicher Fortschritte auf diesem Gebiet lassen sich turbulente reagierende Strömungen durch mathematische Modelle nicht immer hinreichend genau beschreiben. Probleme bereiten besonders die exakte Beschreibung der turbulenten Strömung und der chemischen Reaktionen sowie deren gegenseitige Wechselwirkungen.

Die Weiter- und Neuentwicklung von mathematischen Modellen zur Beschreibung solcher Strömungen benötigt zur Absicherung Daten aus experimentellen Untersuchungen an Modellströmungen. Da die physikalischen Größen in derartige Strömungen mit starken, durch die Turbulenz hervorgerufenen statistischen Schwankungen um den jeweiligen Mittelwert behaftet sind, ist zur angemessenen Beschreibung derartiger Systeme eine statistische Betrachtungsweise sinnvoll. Im Gegensatz zu laminaren Strömungen ist dann nicht nur die Kenntnis der mittleren Größen, sondern auch der Schwankungsgrößen, sowie deren Korrelationen notwendig [1]. Neben den ein-Punkt-Korrelationen verschiedener physikalischer Größen interessieren besonders auch örtlich und zeitlich aufgelöste mehr-Punkt-Korrelationsfunktionen, aus denen sich wiederum chemische und turbulente Zeit- und Längenmaße ableiten lassen.

Um statistische Kennwerte turbulenter reagierender Strömungen experimentell zu bestimmen, kommen laserspektroskopische Analysemethoden bevorzugt zum Einsatz. Diese haben den Vorteil, daß sie die für die Untersuchungen benötigten zeitlichen Auflösungen (im ns-Bereich) und die geforderten örtlichen Auflösungen (im  $\mu\text{m}$ -Bereich) erreichen. Da turbulente reagierende Strömungen sehr sensitiv auf die Änderung von Randbedingungen und Störungen reagieren, ist eine berührungslose Arbeitsweise notwendig und ein systemimmanenter Vorteil von laserspektroskopischen Meßmethoden. Dadurch wird der spezifische Nachteil herkömmlicher Sondenmeßmethoden (MS-Messungen, Thermoelementmessungen) umgangen, bei denen es durch Interaktion von Sonde und Strömung zu einer nachhaltigen Störung des Systemverhaltens kommen kann. Die Ergebnisse aus den hier vorgestellten Messungen skalarer Größen durch Detektion von Spontaner Raman Streuung (SRS) umfassen statistische Kennwerte wie beispielsweise erste und höhere Momente und gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (engl.: pdf) an isothermen und reagierenden turbulenten Strömungen. Durch diese Untersuchungen werden pdf-Datensätze

für den Vergleich mit Simulationsrechnungen an solchen Systemen zur Verfügung gestellt. Auf der Basis der experimentellen Resultate können numerischen Verfahren auf der Grundlage der pdf-Transportgleichung zur Vorausberechnung derartiger Strömungen weiterentwickelt werden.

Im folgenden Abschnitt 2 wird zunächst ein Ansatz zur Beschreibung turbulenter reagierender Strömungen durch pdf-Transportgleichungen dargestellt. Danach wird in Abschnitt 3 das Meßverfahren und die experimentelle Anordnung diskutiert. Schließlich werden in Abschnitt 4 Ergebnisse gemessener multidimensionaler pdfs an isothermen turbulenten Strömungen gezeigt und für ein chemisches System - die Oxidation von CO in heißer Luft - mit numerischen Berechnungen verglichen und diskutiert.

## 2. Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen

Turbulente reagierende Strömungen werden dadurch charakterisiert, daß die Momentanwerte der physikalischen Feldgrößen  $\phi$  durch einen statistisch variierenden Schwankungswert  $\phi'$  vom Mittelwert  $\langle \phi \rangle$  abweichen. Um diese Fluktationen mathematisch zu erfassen eignen sich Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (engl.: probability density function, pdf)  $P(\phi; x, t)$  besonders gut, da sich aus ihnen alle interessierenden statistischen Momente gewinnen lassen.

Die zeitliche und räumliche Entwicklung der pdf kann durch die Lösung Transportgleichung (1) berechnet werden.

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial P}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial P}{\partial x_k} + [\rho g_k - \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_k}] \frac{\partial P}{\partial u_k} + \frac{\partial}{\partial \Phi_\omega} [\rho S_\omega P] = \\ - \frac{\partial}{\partial u_k} [\langle \frac{\partial \tau_{lk}}{\partial x_l} - \frac{\partial p'}{\partial x_l} | \mathbf{u}, \phi \rangle P] + \frac{\partial}{\partial \Phi_\omega} [\langle \frac{\partial J_{k\omega}}{\partial x_k} | \mathbf{u}, \phi \rangle P] \quad (1) \end{aligned}$$

Hierbei sind  $\langle p \rangle$  der mittlere Druck,  $p'$  die Druckschwankung,  $g_k$  die Gravitationsbeschleunigung in Richtung einer Raumkoordinate  $x_k$ ,  $\tau_{lk}$  der Spannungstensor,  $S_\omega$  der Quellterm der chemischen Spezies  $\omega$  und  $J_{k\omega}$  der Diffusionsmassenstrom der Spezies  $\omega$  in  $x_k$ -Richtung.

Die pdf-Transportgleichung enthält auf ihrer rechten Seite zwei Terme mit bedingten Erwartungen. Diese entstehen, weil die Terme für die molekulare Diffusion, den fluktuierenden Druckgradienten und den Spannungstensor, nicht nur Funktionen der skalaren Größen und der Geschwindigkeiten sind, sondern auch von deren Gradienten abhängen. Diese Abhängigkeit erfordert eine Modellierung dieser Terme.

Betrachtet man die zu der Lösung von (1) gehörende Übergangswahrscheinlichkeitsdichte, kann die pdf-Transportgleichung mit Hilfe eines vektorwertigen stochastischen Prozesses beschrieben werden, dessen zugehörige Dichte die Lösung der pdf-Transportgleichung für die Übergangswahrscheinlichkeitsdichte ist. Diskretisiert man die Anfangsverteilung durch Punktmaße

bzw. "Partikel", kann die Modellierung der molekularen Diffusion auf "Teilchenebene" vorgenommen werden. Diese Teilchen bewegen sich dann entsprechend der modellierten stochastischen Differentialgleichungen (engl.: stochastic differential equation, SDE) im Zustandsraum.

### 3. Experimentelle Methoden

#### 3.1 Spontane Raman Streuung (SRS)

Zur Überprüfung der berechneten gemeinsamen pdfs der physikalischen Größen bedarf es geeigneter Untersuchungsmethoden. Zur Bestimmung der mehrdimensionalen pdfs der skalaren Größen von Konzentrationen aller chemischen Spezies und der Temperatur hat sich die Spontane Raman Spektroskopie (SRS) als berührungslose Meßmethode etabliert und bewährt. Die gemessenen gemeinsamen Verteilungen lassen es für die gewählten Meßorte zu, die Form der pdf-Funktionsverläufe, deren Mittelwerte, Varianzen oder Korrelationen zu ermitteln. Wenn die experimentell bestimmten mehrdimensionalen pdfs nicht auf einen Punkt limitiert sind, sondern es sich um örtliche mehr-Punkt und mehrdimensionale pdfs in den skalaren Größen handelt, lassen sich daraus weitere Größen wie beispielsweise Autokorrelationen und turbulente Längenmaße berechnen.

Die Intensität  $I_{v,J}$  des durch den Raman-Effekt induzierten Streulichtes chemischer Spezies  $i$  mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  und der Rotationsquantenzahl  $J$  ist nach der linearen Raman-Theorie durch folgende Gleichung gegeben [2].

$$I_i = I_0 \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i,\lambda,T} \Omega l \varepsilon(\lambda) g(\lambda) q(\lambda) \sum_{v,J} n_i(v, J) \quad (2)$$

In das Probenvolumen der Länge  $l$  fällt hierbei Licht mit der Intensität  $I_0$  ein, das unter einem Raumwinkel von  $\Omega$  detektiert wird. Der differentielle Streuquerschnitt  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i,\lambda,T}$  dessen Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit für die intensitätsstärkeren Stokes-Linien in (3) formuliert wird [3], bedingt durch die darin enthaltenen kleinen Werte für  $\frac{d\sigma_{i,0}}{d\Omega}$  die bei SRS-Messungen zu beobachteten schwachen Streulichtintensitäten. Weiter sind  $\varepsilon(\lambda)$  die Effizienz des optischen Systems,  $g(\lambda)$  die Dispersionsgittereffizienz und  $q(\lambda)$  die Quanteneffizienz des Detektors. Die für Konzentrationsmessungen gesuchte Proportionalität zur Teilchenzahl  $n$  ist durch  $\sum_{v,J} n(v, J)$  gegeben.

$$\left[ \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i,\lambda,T} = \frac{d\sigma_{i,0}}{d\Omega} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-h\Delta\nu_i/kT)} \right] \sim (\nu_0 \pm \Delta\nu_i)^4 \quad (3)$$

Durch die Abhängigkeit der Signalintensität von der eingestrahlten Frequenz  $\nu_0$  in 4. Potenz gegeben durch  $(\nu_0 - \Delta\nu_i)^4$  bietet sich der Einsatz von hochfrequenten Anregungsquellen für SRS-Messungen an.

Für Temperaturen  $T \leq 1000\text{K}$  bleiben die relativen Änderungen der differentiellen Streuquerschnitte unterschiedlicher chemischer Spezies  $i$  und  $j$  klein, so daß Näherung (4) Gültigkeit hat.

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i,\lambda,300\text{K}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{j,\lambda,300\text{K}}} \approx \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i,\lambda,T}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{j,\lambda,T}} \quad (4)$$

Bei nicht aufgelöster Rotationsfeinstruktur und Anregung des Schwingungsgrundzustandes ( $v = 0$ ) lassen sich alle apparate- und speziesspezifischen Parameter, die während einer Messung konstant bleiben zu einer einzigen rein temperaturabhängigen Funktion  $c_i(T)$  gemäß (5) zusammenfassen.

$$c_i(T) = \left[ \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i,\lambda,T} \Omega l \varepsilon(\lambda) g(\lambda) q(\lambda) \right]^{-1} \quad (5)$$

Durch Substitution der entsprechenden Terme in (4) mit (5) läßt sich als Kurzform (6) formulieren [4].

$$I_i(v=0) = I_0 c_i(T)^{-1} \sum_J n_i(v=0, J) \quad (6)$$

Unter der Voraussetzung, daß in der untersuchten turbulenten reagierenden Strömung die interessierenden Raman-aktiven Moden der chemischen Spezies störungsfrei zu detektieren sind, lassen sich nach (7) die Größen der Molenbrüche  $X_i$  aller interessierenden chemischen Spezies errechnen.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{c_i(T) I_i(v=0)}{\sum_i c_i(T) I_i(v=0)} \quad (7)$$

Die Temperatur im betrachteten Meßvolumen kann durch Verwendung des idealen Gasgesetzes in Form von  $(\sum_i c_i(T) I_i)/I_0 = T/T_0$  und unter Berücksichtigung von (6) ebenfalls berechnet werden. Wird eine Temperatur von 1000K überschritten, so müssen die Molenbrüche der chemischen Spezies und die korrelierten Temperaturen abgeglichen und in einer iterativen Prozedur rekursiv berechnet werden.

### 3.2 Ein-Punkt SRS Messungen

Der experimentelle Aufbau für Multikomponenten SRS-Messungen ist in Abb. 1 dargestellt [5]. Im Zentrum der Anlage ist der Laborbrenner zu erkennen, mit dem sowohl isotherme als auch reagierende turbulente Strömungen untersucht werden können. Die Geometrie in dieser Anordnung kann flexibel gestaltet werden, so daß Freistrah-, Gegenstrom und Stauplattenanordnungen durch kleine Umbauten am gleichen Experiment vermessen

werden können. Ferner können die turbulenten Längenskalen durch Einbau von 9 verschiedenen Turbulenzgittern systematisch variiert werden. Das System stellt in dieser Form eine Modifikation des Standardbrenners der AG TECFLAM für den Einsatz unter Labor- und komplexeren Strömungsbedingungen dar.

Als Anregungsquelle für den schwachen Raman Streulichte effekt kommt ein gepulster Eximer-Laser zum Einsatz, der mit  $XeCl$  als Lasermedium und daraus resultierend bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 308$  nm betrieben wird. Der Vorteil der Arbeitsweise im UV liegt, wie bereits erwähnt, gegenüber dem VIS-Spektralbereich gemäß (3) im wesentlich besseren differentiellen Streuquerschnitt und der damit proportional erhöhten Streulichtintensität. Zusammen mit der maximalen Pulsenergie von  $E_{max} = 320$  mJ lassen sich damit detektierbare Signalstärken erzeugen, die den gesamten Dynamikbereich von 14 bit des verwendeten Detektors umfassen. Alle Kantenlängen im Meßvolumen sind  $< 500$   $\mu\text{m}$ . Das Meßvolumen von  $\sim 0,05$   $\text{mm}^3$  gewährleistet die notwendige räumliche Auflösung für die Ermittlung turbulenter Schwankungsgrößen, die mit starken räumlichen Gradienten behaftet sind. Die zeitliche Auflösung ist gegeben durch die Laser-Pulsdauer von  $\tau_P = 28$  ns und damit hinreichend klein, um während einer einzelnen Aufnahme die Strömung als "eingefroren" anzusehen.

Die Detektion des Raman-Streulichtes aus dem Meßvolumen erfolgt im  $90^\circ$ -Winkel zum Laserstrahl. Die Abbildung erfolgt über 2 sphärische konvexe Linsen (Suprasil,  $\varnothing=50$  mm) mit Brennweiten von  $f_1 = 150$  mm und  $f_2 = 200$  mm auf den Eintrittsspalt des UV-optimierten Gitterspektrographen. Im Abbildungsstrahlengang ist zudem ein High-Pass-Kantenfilter ( $\lambda_{pass} > 320$  nm) integriert, der Signale aus Rayleigh-Streuprozessen unterdrückt, die zu einem unerwünschten Untergrundrauschen in Raman-Spektren führen. Ein UV-verstärkter Konkavspiegel ( $f_m = 75$  mm) in frontaler Anordnung zu den Fokussierlinsen sorgt dafür, daß im  $180^\circ$ -Winkel gestreutes Licht auf die Detektionsseite reflektiert wird, wodurch eine effektive Signalverstärkung um einen Faktor von ca. 1,7 erzielt wird. Nach der spektralen Aufweitung des SRS Signals im Gitterspektrographen erfolgt die Detektion durch eine CCD-Kamera (engl.: charged coupled device, CCD).

Da der verwendete Detektor nicht nur eine einzige photoempfindliche Zeile, sondern ein ganzes lichtempfindliches Feld von  $578 \times 384$  Pixeln ("Photo-Plate") besitzt, ist es mit dem Aufbau grundsätzlich möglich sowohl ein-Punkt, als auch mehr-Punkt SRS-Messungen durchzuführen. Bei der ein-Punkt-Detektion wird nur eine kleine Strecke des Laserstrahls auf das Photo-Plate des Detektors abgebildet, wobei die Geometrie durch die Höhe und Breite des Laserstrahls und durch die Öffnungsweite des Eintrittsspaltes des Spektrographen vorgegeben wird. Die Detektion erfolgt dann wie oben bereits beschrieben. Vorteil dieser Methode sind größere detektierbare Signalstärken, einfachere experimentelle Handhabung, leichter durchzuführende Kalibrierung und die einfachere rechentechnische Behandlung

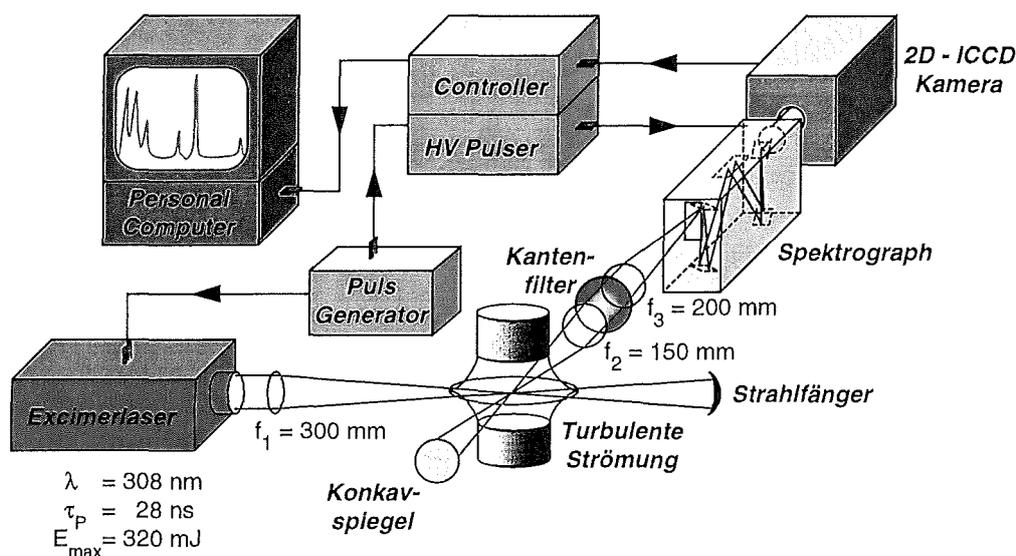


Abb. 1: Versuchsstand für die Multikomponenten SRS-Messungen

der gemessenen Spektren.

Die elektronische Steuerung des Experimentes erfolgt über einen Puls Generator. Dieser gibt dem Eximer-Laser und dem HV-Pulser das Signal zur Datenaufnahme. Der HV-Pulser regelt dann die optimale Verzögerungs- und Belichtungszeitzeit für den CCD-Detektor. Dessen Controller übermittelt nach erfolgter Bildaufnahme und A/D-Wandlung die Daten an einen Personal Computer weiter, wo sie gespeichert und digital weiterverarbeitet werden. Für das verwendete System ist dabei eine maximale Repetitionsrate von 50 Hz möglich, wodurch die für die statistische Auswertung benötigten großen Mengen von Einzeldaten in angemessener Zeit aufgenommen werden können.

Die Auswertung der Raman-Spektren erfolgt auf einem Personal Computer, wobei aufgrund der großen Datenmengen von 500 MB pro Messung ein automatisches Auswerteprogramm zum Einsatz kommt. In einem ersten Schritt wird der Dunkelstrom, der zu einem unerwünschten spektralen Untergrund führt, durch Anpassen eines Polynoms 5. Grades subtrahiert. Außerdem sorgen Routinen für die Eliminierung offensichtlicher fehlerhafter Spektren, die durch Staubpartikel, Ionisierung oder OH-LIF entstehen können. Nach (7) werden dann die gesuchten skalaren Größen berechnet.

### 3.3 Mehr-Punkt SRS Messungen

Die Vorgehensweise bei der mehr-Punkt-Detektion beinhaltet die Abbildung einer ganzen Strecke ( $l = 8 \text{ mm}$ ) des Laserstrahls auf das Photo-Plate und ist sonst analog zu der bereits beschriebenen für die ein-Punkt SRS Messungen. Lediglich der in Abb. 1 dargestellte abgebildete Konkavspiegel wird nicht verwendet. Dieser würde das gemessene Signal verfälschen, da dann auf den Eintrittsspalt des Spektrographen eine Mischung aus dem in im  $90^\circ$ -Winkel zum Laserstrahl detektierbaren, eindimensionalen Signal und dem im Vergleich dazu spiegelverkehrten Signal aus dem  $180^\circ$ -Winkel abgebildet würde. Die Geometrie der Abbildung wird durch die Breite des Laserstrahls, der Öffnung des Eintrittsspalt des Spektrographen und durch das Zusammenfassen ("binning") mehrerer Kamerazeilen zu einem Meßpunkt gegeben. Abb. 2 verdeutlicht schematisch die Vorgehensweisen bei ein-Punkt und mehr-Punkt Messungen.

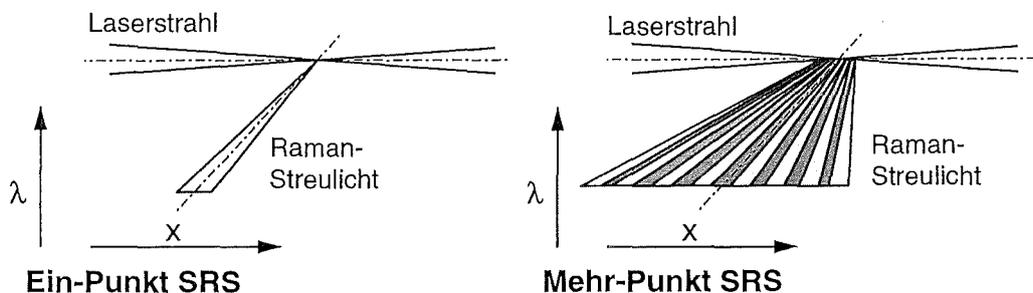


Abb. 2: Detektionsprinzip bei "Ein-Punkt" und "Mehr-Punkt" SRS-Messungen

Vorteil der mehr-Punkt Detektion sind die meßbaren Ortskorrelationen, wodurch sich aus den Schwankungsgrößen Autokorrelationsfunktionen skalarer Größen und deren Längenmaße ableiten lassen. Diese sind mit anderen Meßmethoden nur schwer zugänglich, aber von erheblichem Interesse für die Modellbildung. In Abb. 3a wird beispielhaft das Kamerabild einer solchen Messung präsentiert. Dabei ist auf der kurzwelligen Seite des Spektrums bei  $323,5 \text{ nm}$  das Raman-Signal von  $O_2$  zu erkennen, während das Signal auf der langwelligen Seite bei  $331,8 \text{ nm}$  durch  $N_2$  sichtbar ist. Die Aufnahme zeigt die Grenzschicht einer coaxialen Düsenanordnung, bei der im Kern  $N_2$  und im umgebenden Ringspalt  $O_2$  ausströmt. Das Bild läßt in den radialen Positionen 0 bis 3 mm nahezu ausschließlich das Signal von  $N_2$  erkennen, während weiter außen fast ausschließlich  $O_2$  detektiert wird. Dies demonstriert die gute räumliche Auflösung und die resultierende gute Erfassbarkeit räumlicher Fluktuationen mit der SRS-Apparatur.

Aus den auf diesem Wege quantitativ zugänglichen Größen können wie in Abb. 3b angedeutet die Autokorrelationen  $R(\Delta r)$  an den interessierenden

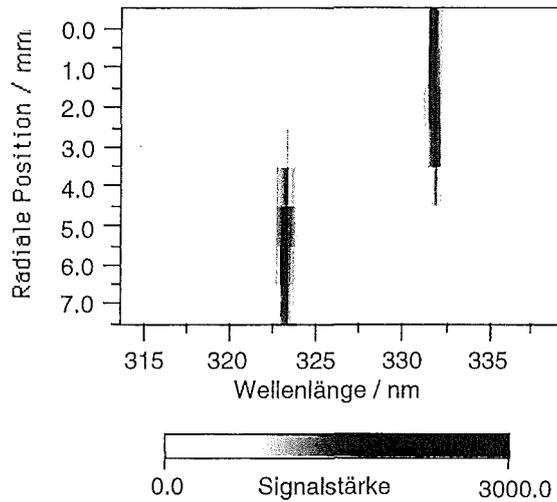


Abb. 3a: Räumlich korreliert ( $l = 8\text{mm}$ ) detektierte Raman-Spektren in einer Gegenstromanordnung

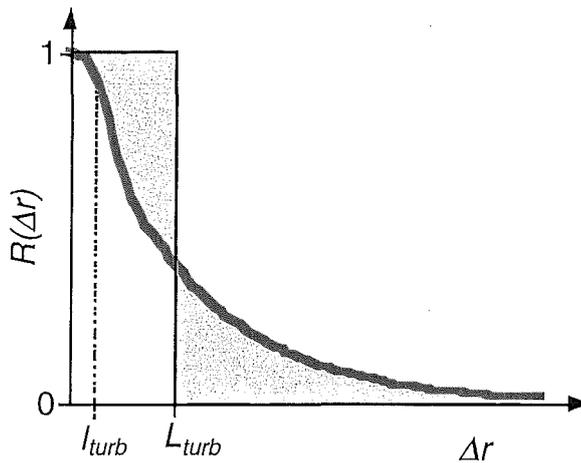


Abb. 3b: Schematische Darstellung einer Autokorrelationsfunktion zur Bestimmung der turbulenten Makrolänge  $L_{turb}$  und Mikrolänge  $l_{turb}$

Punkten in der turbulenten Strömung bestimmt werden, siehe (8). Betrachtet wird dabei das Korrelationsverhalten der zeitgleich gemessenen turbulenten Schwankungen  $\phi'$  einer physikalischen Größe  $\phi$  mit zunehmender Entfernung von einem Ursprungspunkt. Bei gleichsinnigen Schwankungen nimmt der bestimmbare Kennwert positive Werte an, für gegensinnige Schwankungen wird er negativ und bei statistischer Unabhängigkeit verschwindet er.

$$R(\Delta r) = \frac{\langle \phi'(r)\phi'(r + \Delta r) \rangle}{\sqrt{\langle \phi'^2(r) \rangle \langle \phi'^2(r + \Delta r) \rangle}} \quad (8)$$

Die Kenntnis der Kennwerte und der zugehörigen Autokorrelationsfunktion ermöglicht die Bestimmung turbulenter Längenmaße, wie z.B. der Makrolänge  $L_{turb}$ , nach (9). Diese ist ein anschauliches Maß für die größten räumlichen Strukturen, die an den betrachteten Punkten in den turbulenten Strömungen auftreten.

$$L_{turb} = \int_0^{\infty} R(\Delta r) dr \quad (9)$$

Durch die beschriebene Vorgehensweise lassen sich mit SRS Technik multidimensionale mehr-Punkt-pdfs für die gesamte Strömung systematisch erfassen. Daraus lassen sich die Verteilungsfunktionen aller stabilen chemischen Spezies und deren Momente leicht berechnen. Weiter ist es möglich Korrelationen oder Autokorrelationen zu bestimmen, aus denen, wie beschrieben, weitere Größen, die für die turbulente Strömung charakteristisch sind, abgeleitet werden können.

## 4. Ergebnisse

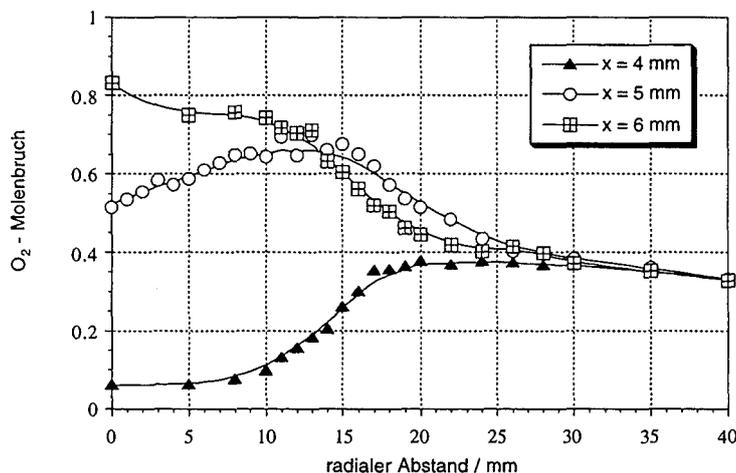
Bei den durchgeführten Messungen an den isothermen turbulenten Strömungen wurden pro Meßort 1000 Spektren aufgenommen. Diese große Anzahl ist notwendig, um eine Auswertung hinsichtlich der statistischen Momente mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

Das Koordinatengitter für die Meßpunkte wurde an die untersuchten Strömungen adaptiert. Für Bereiche mit großen Gradienten wurde an mehreren Punkten gemessen und somit eine bessere Ortsauflösung gewählt als in Gebieten mit kleinen Gradienten.

An allen repräsentativen Punkten in den untersuchten turbulenten Strömungen wurden auf diese Weise mehrdimensionale pdfs gemessen, aus denen dann charakteristische Kenngrößen errechnet wurden. Abhängig von den gewählten Versuchsparametern und der Geometrie führte dies für die einzelnen Strömungskonfigurationen zu Messungen an einigen hundert Einzelpunkten, die das Strömungsfeld vollständig charakterisieren. Experimentelle Untersuchungen wurden dabei an den im folgenden aufgeführten und näher beschriebenen verschiedenen Konfigurationen durchgeführt.

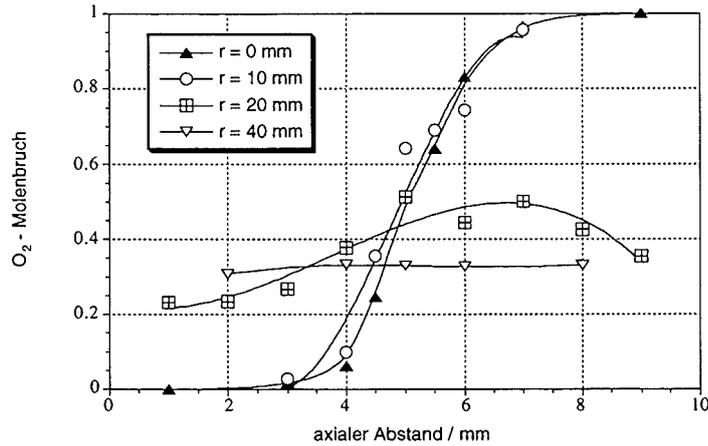
#### 4.1 Isotherme Gegenstromanordnung

Das erste Beispiel zeigt experimentelle Ergebnisse von turbulenten isothermen 2-Komponenten-Strömungen in Gegenstromanordnung. Diese Experimente liefern Datensätze zur Überprüfung von Mischungsmodellen, die zur Lösung der pdf-Transportgleichung benötigt werden. In dem in Abb. 4a und 4b dargestellten System strömte von unten (gleichzeitig axialer Nullpunkt,  $x = 0$  mm)  $N_2$  gegen eine im  $180^\circ$ -Winkel angeordnete Strömung von  $O_2$ . In beide Austrittsdüsen war jeweils ein Turbulenzgitter mit einer Versperrung von  $b = 0,5$  eingebaut. Im radialen Verlauf des  $O_2$ -Molenbruchs zeigen sich im Düsenbereich ( $r_D = 8,5$  mm) der betrachteten Höhen nur geringfügige Änderungen. Nach Verlassen dieser Zone stellen sich langsam die konstanten Werte der Umgebungsbedingungen ein. Die axialen Verläufe lassen erkennen, daß es zwischen den Punkten mit  $r = 0$  mm und  $r = 10$  mm ein "Stauvolumen" mit starken Gradienten gibt, an dessen Fuß ausschließlich  $N_2$  und an dessen Kopf ausschließlich  $O_2$  detektiert werden kann. Dessen Höhe bestimmt sich zu 4 mm.



**Abb. 4a:** Radialer Verlauf der Mittelwerte des  $O_2$ -Molenbruchs in einer isothermen Gegenstromanordnung einer  $N_2$ -Strömung von unten und einer  $O_2$ -Strömung von oben mit gleichen Austrittsgeschwindigkeiten und eingebautem Turbulenzgitter der Versperrung  $b = 0,5$

Ein Vergleich der 1D pdfs des  $O_2$ -Molenbruchs verschiedener untersuchter Gegenstromanordnungen zeigte interessante Effekte, je nachdem ob der Düsenaustritt mit einem Turbulenzgitter versehen war oder nicht. In Abb. 5 ist die Entwicklung derartiger pdfs in Höhe des Stauvolumens mit zunehmender radialer Entfernung von der Symmetrieachse dargestellt, wobei die Austrittsgeschwindigkeiten der Strömungen jeweils gleich waren.

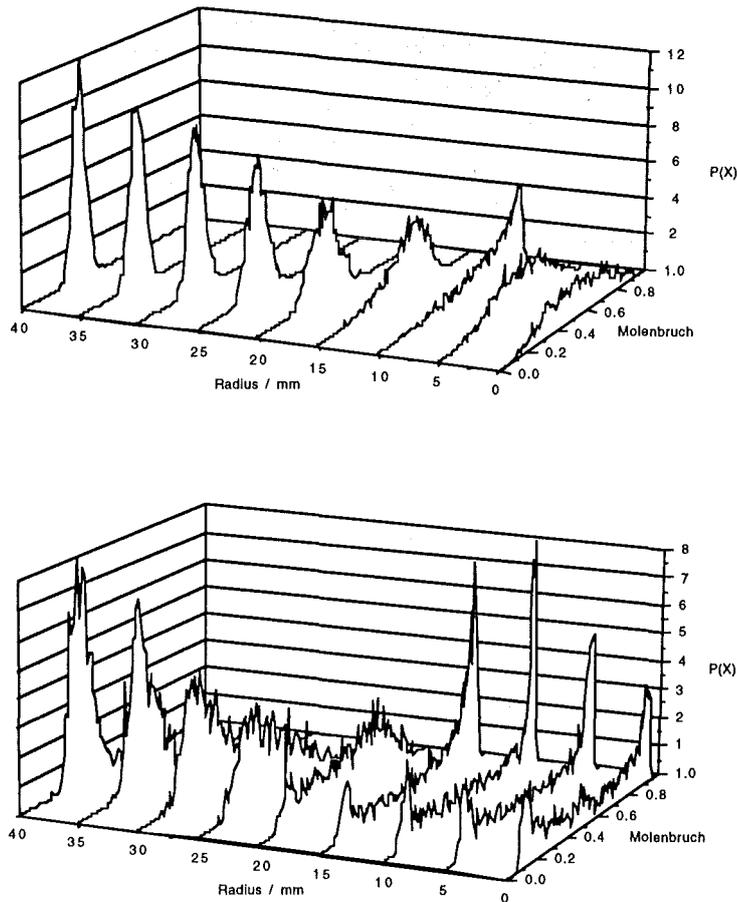


**Abb. 4b:** Axialer Verlauf der Mittelwerte des  $O_2$ -Molenbruchs in einer isothermen Gegenstromanordnung einer  $N_2$ -Strömung von unten und einer  $O_2$ -Strömung von oben mit jeweils gleichen Austrittsgeschwindigkeiten und eingebautem Turbulenzgitter der Versperrung  $b = 0,5$

Die Visualisierung ist hier wegen der benötigten Koordinaten für den Radius, den Molenbruch und die relative Häufigkeit auf eindimensionale pdfs reduziert, während die experimentellen Daten grundsätzlich mehrdimensionale pdfs beinhalten.

Bei eingebautem Turbulenzgitter zeigen die pdfs im Zentrum der Strömung eine breite monomodale Verteilung. Dagegen sind im Fall der gitterfreien Gegenstromanordnung bimodale Verteilungen zu beobachten. Hervorgerufen werden diese durch die wechselweise Detektion von unvermischten Turbulenzwirbeln ("eddies"), die entweder ausschließlich aus der unteren oder aus der entgegengesetzt angeordneten oberen Düse stammen. Diese behalten in der Symmetrieachse ihre Identität bis zum Erreichen des Stauvolumens weitgehend bei. Im Zentrum der Strömung beginnt dann die molekulare Vermischung der beiden Komponenten, die während des radialen Transports aus der Stauenebene heraus immer vollständiger wird. Bei zunehmendem radialen Abstand ist das Verschmelzen der bimodalen Verteilungen zu einer monomodalen mit annäherndem Gauß-Profil der einzelnen pdf festzustellen.

Die Gründe für die bemerkenswerten Unterschiede in den beiden Strömungen sind in den unterschiedlichen turbulenten Längenmaßen zu suchen. In der Geometrie ohne Turbulenzgitter sind diese proportional zur Größe des Düsendurchmessers von 16 mm, während die Anordnung mit Turbulenzgitter und den Lochdurchmessern von 1 mm die turbulenten Längenmaße wesentlich verkleinert. Die molekulare Durchmischung kann in diesem Fall wesentlich leichter erfolgen, wodurch hier breite monomodale Verteilungen entstehen.



**Abb. 5:** Isotherme Gegenstromanordnung mit einer  $N_2$ -Strömung von unten und einer  $O_2$ -Strömung von oben mit jeweils gleichen Massenströmen. 1D pdfs des  $O_2$ -Molenbruchs in der Stauenebene mit (Bild oben) und ohne (Bild unten) Verwendung eines Turbulenzgitters der Versperrung  $b = 0,5$

Im Fall größerer turbulenter Längenmaße behalten die zu detektierenden Wirbel im Stauvolumen länger ihre Struktur bei, bevor sie schließlich molekular vermischen und zerfallen. Es sind daher bimodale Verteilungen zu beobachten, wegen der wechselweisen Detektion von "eddies", die entweder aus der oberen oder der unteren Düse entstammen. Sie lassen sich als Überlagerung zweier monomodaler Verteilungen mit jeweils unterschiedlichen Mittelwerten und Varianzen auffassen.

## 4.2 Isotherme Freistrahlanordnung

Isotherme Freistrahlanordnungen lassen sich als Modellsysteme für eine Vielzahl praktischer Anwendungen verwenden. Die hier vorgestellten Messungen an der isothermen Freistrahlgometrie dienen zur näheren Charakterisierung des Strömungsfeldes des Laborbrenners. So können, entkoppelt von den chemischen Reaktionen, die Ergebnisse von Berechnungen des Strömungsfeldes mit experimentellen Daten überprüft werden. Eine ungenaue Wiedergabe der Vermischung und des Geschwindigkeitsfeldes würde die Wechselwirkung zwischen turbulenter Strömung und chemischer Reaktion falsch beschreiben. In einem solchen Fall würde selbst bei korrekter Behandlung der chemischen Reaktionen die Lösung der pdf-Transportgleichung in turbulenten reagierenden Strömungen zu falschen Ergebnissen führen.

Abb. 6a und 6b zeigen das Mischungsverhalten einer isothermen Freistrahlgometrie mit coaxialer Anordnung einer isokinetischen Kern- und Ringströmung von  $N_2$  respektive  $O_2$  am Beispiel des  $O_2$ -Molenbruchs. Der Radius der Kernströmungsdüse betrug 8,5 mm und die Breite des Ringspaltes war 3 mm.

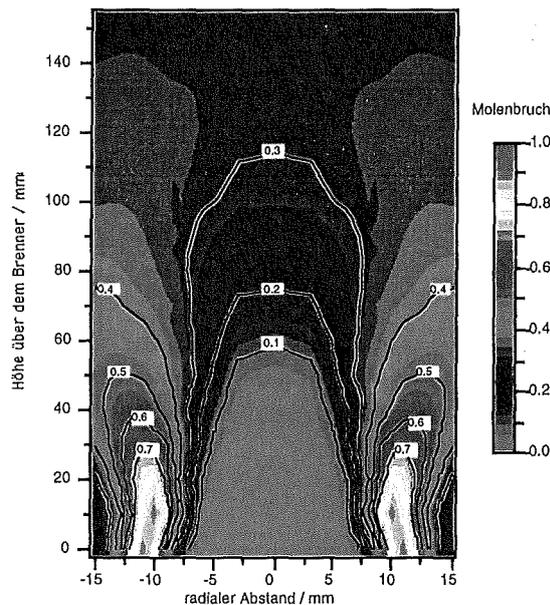
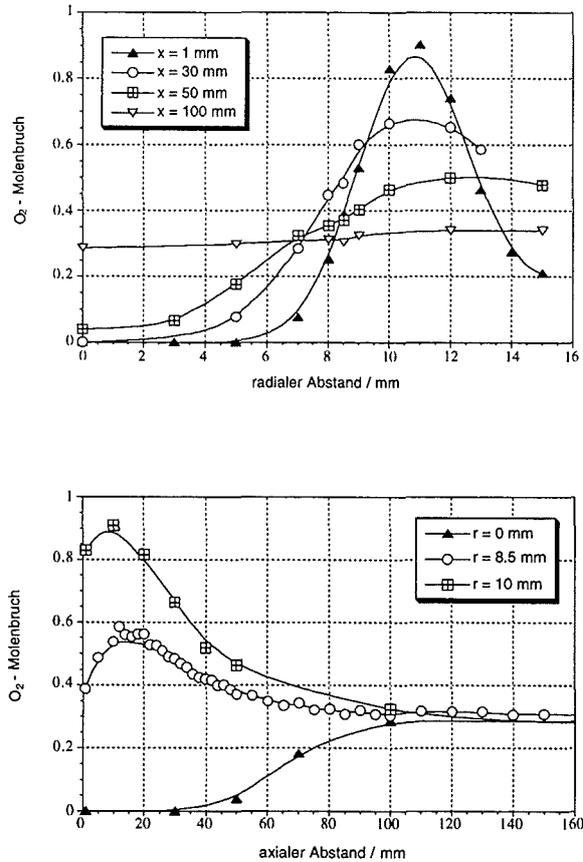


Abb. 6a: Mittelwertfeld koaxialer Freistrahlen von  $N_2$  in der Kern- und  $O_2$  in der Ringströmung

Im Mittelwertfeld (Abb. 6a) ist erkennbar, daß sich die Ringströmung direkt nach dem Austritt nicht nach außen ausbreitet, wie es für einen Freistrahls zu erwarten wäre, sondern zunächst in Richtung der Symmetrieachse angesaugt wird.

Erst bei einem axialen Abstand von  $x/d = 1$  breiten sich die austretenden Gase mit dem typischen Öffnungswinkel eines Freistrahls von  $18^\circ$ - $19^\circ$  aus.



**Abb. 6b:** Koaxiale Freistrahlen von  $N_2$  in der Kern- und  $O_2$  in der Ringströmung, radialer (oben) und axialer (unten) Verlauf des mittleren  $O_2$ -Molenbruchs

Die Erklärung für das anfänglich Ansaugen kann ein leichter Unterdruck zwischen Kern- und Ringströmung sein. Dieser kann durch den schmalen Steg ( $\Delta r = 500 \mu m$ ), der diese beiden Strömungen trennt, hervorgerufen werden. Eine Verstärkung des Ansaugeffektes wird bei Einsatz von Turbulenzgittern mit hexagonaler Lochgeometrie in die Kernströmung beobachtet. Hier wird durch eine definierte Versperrung eine weitere Verstärkung eines Unterdruckes bewirkt, was die Erklärung für das anfängliche Ansaugen durch einen Unterdruck unterstützt. Nach erfolgtem Druckausgleich geht das Verhalten zu dem eines typischen Freistrahls über.

Das Mischungsverhalten ist in den axialen und radialen Schnitten des  $O_2$ -Molenbruchs dargestellt. Die radialen Schnitte zeigen kurz über der Austrittsdüse die nahezu unvermischten Ströme der beiden Gase. Lediglich an der Grenzfläche zwischen beiden Strömungen ist die beginnende Vermischung zu erkennen. Mit größerem axialen Abstand läßt sich  $O_2$  durch die

sich zunehmende Durchmischung auch in der Symmetrieachse der Strömung detektieren. Ebenso kommt es zu einer Verkleinerung der Molenbruchgradienten. Bei einem axialen Abstand von 100 mm ist die Vermischung dann nahezu vollständig.

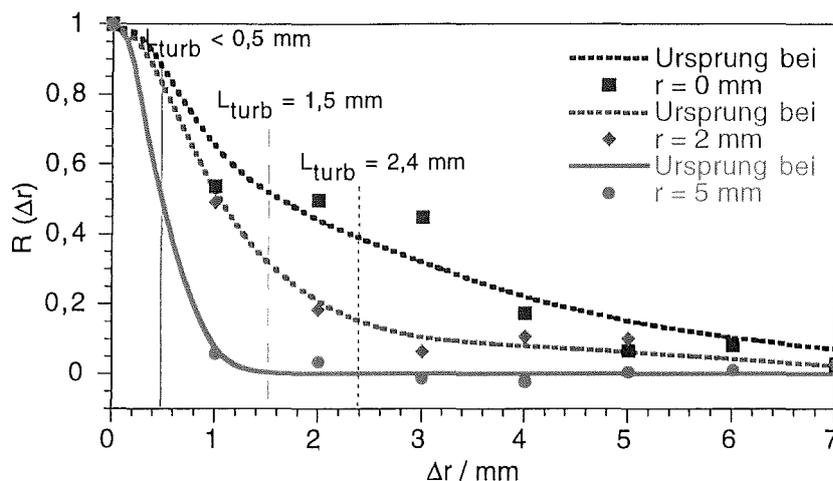
Die axialen Profile zeigen Molenbruchverläufe für radiale Positionen in der Symmetrieachse ( $r = 0$  mm), an der Berührungsfläche zwischen Kern- und Ringströmung ( $r = 8,5$  mm) und direkt in der Ringströmung ( $r = 10$  mm). Dabei bestätigen sich die Aussagen bezüglich des Mischungsverhaltens. Insbesondere die Maxima der Verläufe von  $r = 8,5$  mm und  $r = 10$  mm haben ihre Ursache im Ansaugeneffekt der Kernströmung, der bei kleinen axialen Abständen auftritt.

Durch mehr-Punkt SRS Messungen wurden an diesem System mit eingebautem Turbulenzgitter weitere charakteristische Größen ermittelt. Abb. 7 zeigt experimentell bestimmte Autokorrelationsfunktionen für Punkte mit zunehmendem Abstand von der Symmetrieachse kurz nach dem Ausströmen aus der Düse. Dabei liegen alle Ursprungspunkte der Autokorrelationsfunktionen im Bereich der Kernströmung. Die betrachteten Referenzpunkte sind zeitgleich in gleicher Höhe in zunehmender Entfernung  $\Delta r$  von der Symmetrieachse gemessen. Erwartungsgemäß fällt die Autokorrelationsfunktion umso schneller ab, je weiter der Ursprungspunkt von der Mitte der Austrittsdüse entfernt ist. Die Makrolängen werden dementsprechend mit zunehmendem radialen Abstand immer kleiner. Auffällig ist der sehr kleine Wert für  $L_{turb}$  bei  $r = 5$  mm, der kleiner als das Auflösungsvermögen der Meßapparatur von  $500 \mu m$  ist. Dies ist der Grenzbereich, in dem bereits molekulare Vermischung zwischen beiden Ströme erfolgen kann, wie auch dem radialen Molenbruchprofil in Abb. 6 zu entnehmen ist, das bereits meßbare Mengen an  $O_2$  in diesem Bereich zeigt. Beide Beobachtungen sind Indikator für die beginnende Mischung und das Zerfallen der Turbulenzballen bereits bei kleinen axialen und kleinen radialen Abständen vom Zentrum der Austrittsdüse.

### 4.3 Reagierende Freistrahlanordnung

Abschließend wird ein Beispiel für das Verhalten einer reagierenden turbulenten Strömung gezeigt und mit Modellrechnungen verglichen. Im Fall der turbulenten Verbrennung müssen die gegenseitigen Wechselwirkungen von Strömungsverhalten mit chemischen Reaktionen bei der Lösung der pdf-Transportgleichung adäquat berücksichtigt werden. Die Verifizierung der berechneten Ergebnisse erfolgt durch den Vergleich mit experimentell ermittelten Datensätzen, die pdfs und statistische Kennwerte an solchen Systemen liefern.

Im hier vorgestellten Fall handelt es sich um die Oxidation von  $CO$ , das in eine Abgasströmung einer sauerstoffreichen  $CH_4$ -Flamme eingedüst wurde und mit dem überschüssigen Oxidans verbrennt. Der Brennstoff wird hierzu



**Abb. 7:** Autokorrelationsfunktionen und turbulente Makrolängen für den Molenbruch von  $O_2$  und von  $N_2$ . Bestimmt wurden die Daten an einer coaxialen Freistrahlanordnung mit  $N_2$  in der Kern- und  $O_2$  in der Ringströmung. Gemessen wurde in einer Höhe von 1 mm über den Düsenausgang für verschiedene radiale Entfernungen von der Symmetrieachse

turbulent als Freistrah in eine umgebende langsame Strömung von heißem Oxidans eingedüst. Über die beschriebene SRS Technik wurden die gemeinsamen ein-Punkt-pdfs aller stabilen chemischen Spezies an allen relevanten Punkten in der reagierenden Strömung bestimmt. Diese sind in Abb. 8 direkt mit Ergebnissen aus numerischen Simulationsrechnungen auf der Basis der pdf-Transportgleichung gegenübergestellt.

Für die hier präsentierte Simulationsrechnung an einem turbulenten CO-Freistrah wurde die in Abschnitt 2 angegebene Transportgleichung, bzw. das daraus resultierende System von SDEs numerisch gelöst. Es enthält als Modell für die molekulare Diffusion das IEM-Modell. Dieses ist ein deterministisches Modell, das trotz vereinfachter physikalischen Beschreibungsweise häufig zur Anwendung kommt und in dem Fall eines Freistrahls brauchbare Ergebnisse liefert [6]. Der Druckgradient und der Spannungstensor werden durch eine vereinfachte Langevin-Gleichung beschrieben, die Korrekturterme für den Fall inhomogener Turbulenz enthält.

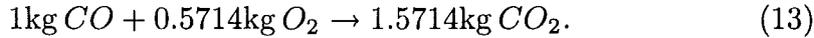
$$dx^* = U^* dt \quad (10)$$

$$dU^* = \left( g_i - \frac{1}{\rho(\phi^*)} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} \right) dt + (C_0 \varepsilon)^{1/2} dW_i - \left( \frac{1}{2} + \frac{3}{4} C_0 \right) (U^* - \tilde{U}_i) \frac{dt}{\tau} \quad (11)$$

$$d\phi^* = S(\phi^*) dt - \frac{1}{2} C_\phi (\phi^* - \tilde{\phi}) \frac{dt}{\tau} \quad (12)$$

Einzelheiten zu (10) bis (12) sind [7] zu entnehmen. Das chemische System der CO-Oxidation wurde mit Hilfe eines globalen Reaktionsschritts

gemäß (4.4) modelliert. Die Anwendbarkeit dieser Formulierung für die Randbedingungen des turbulenten CO-Freistrahls, eingedüst in eine heiße Ringströmung, wurde in [6] untersucht.



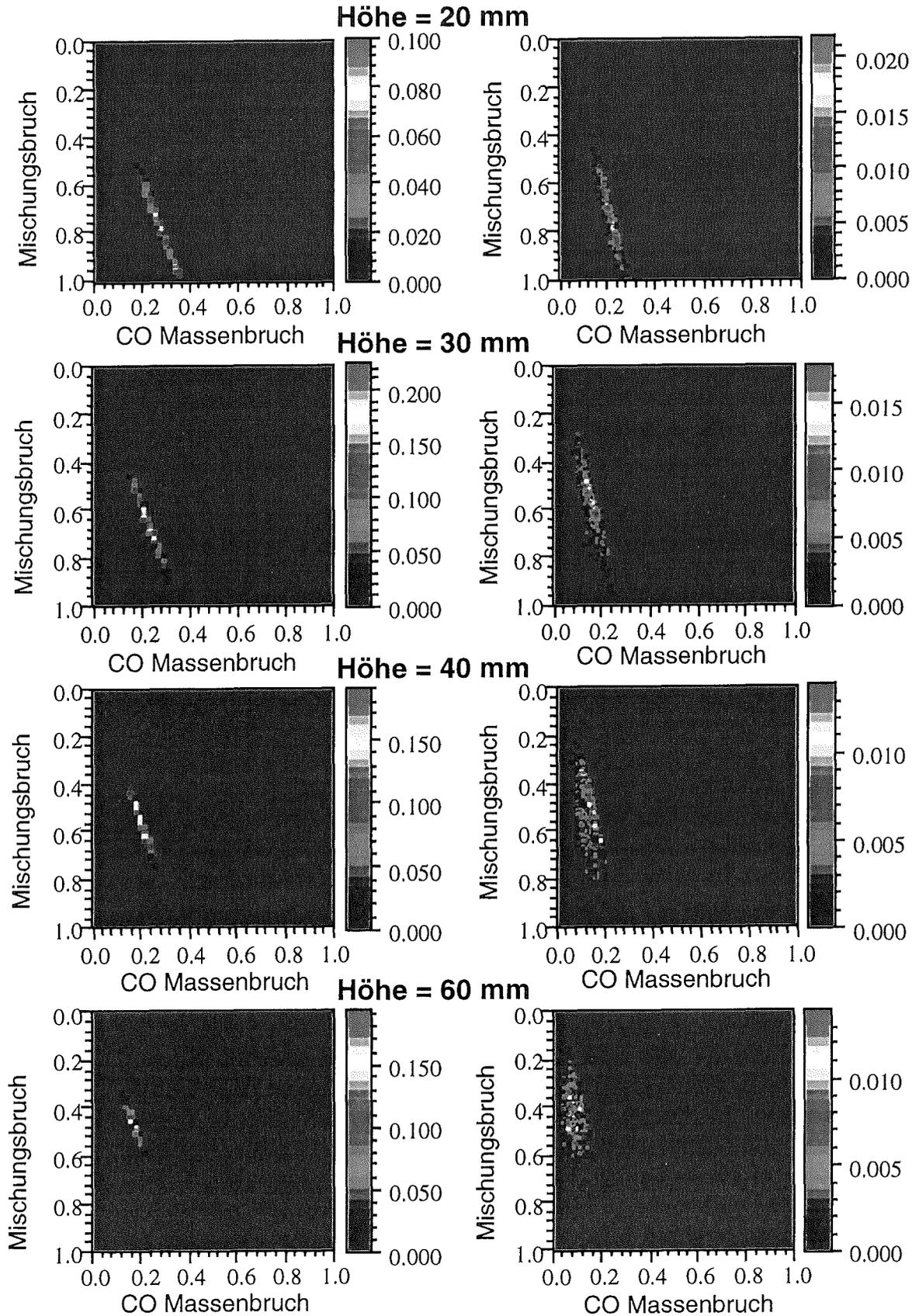
Die Reaktionsgeschwindigkeit  $S_{CO}$  läßt sich nach Dryer et al. [8] nach folgendem Ansatz berechnen.

$$S_{CO} = -3.9810^{17} \rho^{0.75} Y_{CO} \left( \frac{Y_{H_2O}}{W_{H_2O}} \right)^{0.5} \left( \frac{Y_{O_2}}{W_{O_2}} \right)^{0.25} e^{-20000/T}. \quad (14)$$

Die Massenbrüche der chemischen Spezies, die zusammen mit der Enthalpie die skalaren Größen in dem betrachteten System darstellen, können mit dem Mischungsbruch  $f$  berechnet werden. Dieser ist ein Maß für die Mischung zweier vorher getrennter Stoffgrößen. Es ist  $f = 1$  im reinen Brennstoffstrom und  $f = 0$  im reinen Oxidansstrom. Über den Mischungsbruch, d.h. über die Gemischzusammensetzung, kann in adiabaten Systemen die Temperatur ermittelt werden. Es gilt dabei für das CO-System  $Y_{H_2O} = (1 - f)Y_{in,H_2O}$ ,  $T = T(f)$  und  $Y_{O_2} = (1 - f)Y_{in,O_2} - 0.5714(fY_{in,CO} - Y_{CO})$ , wobei  $Y_{in,\omega}$  der Massenbruch der entsprechenden Spezies am Düsenausgang ist. Das chemische System ist somit vollständig beschrieben.

Die verbleibende unbekannte Größe zur vollständigen Schließung der Gleichungen ist das turbulente Zeitmaß  $\tau = \frac{k}{\varepsilon}$ . Diese Größe wird in der Modellrechnung durch Koppeln der SDE mit den Favre gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen mit  $k$ - $\varepsilon$  Turbulenzmodell über das gemeinsame Dichtefeld ermittelt. Der Vorteil dieses Vorgehens gegenüber anderen Methoden zur Simulation turbulenter reagierender Strömungen ist, daß in der pdf-Modellierung die chemische Reaktion modellfrei behandelt werden kann.

Abb. 8 zeigt die Verläufe der 2D pdfs des Mischungsbruchs  $f$  und des CO-Molenbruchs mit zunehmendem axialen Abstand von der Düsenmitte. Hohe relative Häufigkeiten für bestimmte Wertepaare charakterisieren dabei den Schwerpunkt der jeweiligen Verteilung. Die differierenden Absolutwerte an den Farbskalen der relativen Häufigkeiten haben ihre Ursache in den unterschiedlichen Schrittweiten, mit der bei der Darstellung der Ergebnisse aus den Modellrechnungen und dem Experiment die Molen- und Mischungsbruchwerte zusammengefaßt wurden. Sie stellen daher keine Diskrepanz zwischen Simulation und Experiment dar. Wie zu sehen ist, ist die Übereinstimmung der Lage der Schwerpunkte zwischen pdf-Simulationsrechnung und SRS-Experiment gut. Insgesamt erfolgt mit zunehmenden axialen Abstand eine Schwerpunktsbewegung der pdf entlang einer Trajektorie von großen CO-Molenbruchwerten und Mischungsbruchwerten hin zu jeweils kleineren Werten. Dieser Abbau von CO ist durch die stattfindende turbulente Vermischung mit dem umgebenden Sauerstoff und der einsetzenden Verbrennungsreaktion zu erklären.



**Abb. 8:** Vergleich von berechneten (links) und experimentell (rechts) bestimmten 2D pdfs mit zunehmenden axialen Abstand von der Düsenmitte. Die Farbskalen neben den Grafiken bezeichnen die relative Häufigkeit

Auch die Varianzen der beiden Verteilungen, die sich durch die Verbreiterung der beiden dargestellten pdfs zeigt, sind in beiden Fällen ähnlich. Bei kleinen axialen Abständen sind breite Verteilungen und damit große Varianzen hinsichtlich des Mischungsbruchs zu sehen, die sich mit zunehmender Entfernung vom Düsenaustritt durch die turbulente Durchmischung verschmälern. Ursache hierfür ist die mit größerem axialen Abstand vollständigere Durchmischung, die bereits in den Ergebnissen zu den isothermen turbulenten Strömungen dargestellt ist.

Eine Verbesserung des verwendeten Mischungsmodells in der pdf-Transportgleichung kann die qualitative Übereinstimmung der experimentell bestimmten und der berechneten statistischen Momente, wie beispielsweise der Varianzen, weiter erhöhen. Die Überprüfung der Qualität solcher modifizierter oder neuer Modelle kann an den hier vorgestellten Ergebnissen der Experimente an isothermen Strömungen stattfinden.

## 6. Zusammenfassung

Um turbulente reagierende Strömungen mit ihren statistischen Schwankungen vorauszuberechnen, sind geeignete mathematische Modelle notwendig. Die Beschreibung solcher Systeme über pdf-Transportgleichungen ist wegen der statistischen Beschreibungsweise ein geeigneter Ansatz. Insbesondere ist der Vorteil dieser Vorgehensweise, daß die chemische Reaktion modellfrei behandelt werden kann. Zur Validierung der Ergebnisse solcher Rechnungen sind Vergleiche mit geeigneten Experimenten notwendig, die es erlauben turbulente Schwankungsgrößen störungsfrei örtlich und zeitlich aufgelöst zu detektieren. Als geeignete Methode zur Bestimmung von Momentanwerten skalarer Größen und deren Schwankungen hat sich die Spontane Raman Spektroskopie (SRS) bewährt. Damit lassen sich sowohl in isothermen, als auch in reagierenden turbulenten Strömungen Messungen durchführen. Dadurch können das Strömungsfeld und die chemische Reaktion getrennt voneinander untersucht werden, was ein tieferes Verständnis der beiden Phänomene und deren Wechselwirkungen gestattet. Neben der Bestimmung von gemeinsamen pdfs und den daraus abzuleitenden Größen für einen einzelnen Meßpunkt, sind mit der Methode auch zeitliche Simultanmessungen an mehreren Meßorten möglich. Aus diesen Messungen lassen sich als weitere Informationen turbulente Längenskalen ermitteln, die für die Charakterisierung turbulenter Strömungen und für den Vergleich mit Simulationsrechnungen von erheblicher Bedeutung sind.

## 5. Literatur

- [1] H. Bockhorn: Chem. Ing. Tech. **63**, 715-724 (1991).
- [2] E.P. Hassel: Appl. Opt. **32**, 4058-4065 (1993).
- [3] A.C. Eckbreth: Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species, Abacus Press, Cambridge, MA (1988).
- [4] F. Hassel, A. Hundhausen, Th. Klos, U. Sprenzel, H. Bockhorn: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 1713-1716 (1993).
- [5] F. Hassel, A. Hundhausen, Th. Klos, U. Sprenzel, H. Bockhorn: Joint Meeting of the British and German Sections, The Combustion Institute, Cambridge, 219-222 (1993).
- [6] M. Kraft, E. Stöckelmann, H. Bockhorn: 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute (1996).
- [7] M. Kraft, Th. Klos, H. Bockhorn: Progress in Industrial Mathematics at ECMI 94, Hrsg. H. Neunzert, John Willey & Sons und B.G. Teubner, 184-191 (1996).
- [8] F.L. Dryer, I. Glassman: 14th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 987-1003 (1973).
- [9] S. Prucker, W. Meier, I. Plath, W. Stricker, : Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 1393-1401 (1992).
- [10] A. Brockhinke, P. Andresen, K. Kohse-Höinghaus: Appl. Phys. B **61**, 533-545 (1995).