Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben - experimentelle Untersuchungen und numerische Simulationen

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Christian Andreas Lohrer
aus Berlin

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Günter Fleischer
Berichter:	Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach
Berichter:	Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause
Berichter:	Prof. Dr.-Ing. Uli Barth

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.10.2005

Berlin 2005
D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in der Arbeitsgruppe „Brennbare Schüttgüter und Stäube, feste Brennstoffe“.

Für die wissenschaftliche Betreuung und hilfsbereite Begleitung dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach, Technische Universität Berlin, herzlich bedanken. Prof. Dr.-Ing. Günter Fleischer, Technische Universität Berlin, danke ich für die Übernahme des Promotionsvorsitzes und Prof. Dr.-Ing. Uli Barth, Bergische Universität Wuppertal, für die Übernahme des Drittgutachtens.
Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. habil. Ulrich Krause, Leiter der Arbeitsgruppe „Brennbare Schüttgüter und Stäube, feste Brennstoffe“ in der BAM, dessen Fachwissen und zielstrebige Arbeitsweise ich sehr geschätzt habe. Bei Fragen und Problemen konnten dank seiner engagierten Unterstützung stets Lösungen gefunden werden. Sowohl sein entgegengebrachtes Vertrauen als auch seine Zuversicht motivierten mich und legten somit den Grundstein für diese Arbeit. Für die Möglichkeit zur Mitarbeit im vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) mitfinanzierten Forschungsprojekt „Innovative Technologies for Exploration, Extinction and Monitoring of Coal Fires in North China“ möchte ich mich an dieser Stelle sehr bedanken. Die verschiedenen Dienstreisen in die V.R. China und nach England waren ein „Highlight“ dieses Projektes, in dem ich viele wertvolle Erfahrungen sammeln konnte.
Meinen Kollegen Dr.-Ing. Martin Schmidt, Dr. rer. nat. Marcus Malow und Dr.-Ing. Jörg Dengel bin ich zu großem Dank verpflichtet, da ich in zahlreichen fachlichen Diskussionen von ihren Anregungen und Erfahrungen profitieren konnte. Für die technische Unterstützung möchte ich mich bei Dietmar Weinert, Klaus Machnow, Peter Wöhrn, Wolfgang John und Mike Wappler bedanken, die mir beim Aufbau der Versuchsanlagen und bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen eine große Hilfe waren.

Der größte Dank gilt jedoch meinen Eltern Regine und Wolfgang, meiner Schwester Sabine sowie meiner Freundin Stefanie. Sie gaben mir die notwendige Kraft zur Fertigstellung dieser Arbeit und hatten für meine Probleme und Sorgen stets ein offenes Ohr.

Berlin, im Dezember 2005 Christian Lohrer

Kurzfassung

Selbstentzündungen von brennbaren Materialien können sowohl bei Prozessen in der Verfahrenstechnik als auch beim Transport oder Lagerung von Schüttgütern auftreten. Verschiedene Parameter, wie die Materialeigenschaften, die Lagerungsbedingungen und die Geometrie der Schüttung, beeinflussen den Selbstentzündungsvorgang. Eine zuverlässige Beurteilung der Lagerungs- und Transportsicherheit von Schüttgütern und Stäuben ist mit den bisher erarbeiteten Methoden nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde insbesondere der Einfluss der Lagerungsbedingungen auf das Selbstentzündungsverhalten von brennbaren Materialien untersucht. Die Untersuchungen wurden für verschiedene Kohlen und Korkmehl durchgeführt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1. Zur besseren Bewertung des Zustandes Zündung und Nicht-Zündung bei Warmlagerungsvorgängen wurde eine verfeinerte Methode vorgeschlagen. Sie besteht aus der Kombination der visuellen Begutachtung einer Probe nach dem Versuch (Verfärbungen, Aschebildungen etc.), dem aufgetretenen Massenverlust und dem Temperatur-Zeitverlauf.
2. Es wurde nachgewiesen, dass eine Reduzierung des Sauerstoffvolumenanteils in der Schüttgutumgebung zu einer Erhöhung der Selbstentzündungstemperatur (SET) führt.
3. Sowohl durch eine Wasserzugabe („Regen“) als auch durch eine rasche Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit konnte eine zuvor unterkritisch gelagerte Schüttung in einen überkritischen Zustand gebracht werden. Zurückzuführen ist dies auf den zusätzlichen Wärmetransport in das Schüttgut durch Kondensation von Wasserdampf und Adsorption von Wassermolekülen an porösen Partikeloberflächen.
4. Versuche belegten, dass gleichförmige Konvektionsströmungen („Wind“) in der Schüttgutumgebung die SET kaum beeinflussten aber zu einer deutlichen Reduzierung der Induktionszeit führten. Einseitige Anströmungen der Proben sorgten bei überkritischen Lagerungstemperaturen für eine Verschiebung des Zündortes zur windabgeneigten Seite. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Anlaufphase der Selbstentzündung von Schüttgütern kinetisch kontrolliert und somit nicht vom Sauerstofftransport abhängig ist.
5. Es wurde ein mathematisches Modell erarbeitet, mit dessen Hilfe die Vorgänge der Aufwärmung, des Feuchtigkeitstransportes (Verdampfung, Kondensation und Adsorption), der Selbstentzündung sowie die Brandausbreitung von brennbaren Schüttgütern und Stäuben zu berechnen sind. Dieses Modell ermöglicht realistische Schätzungen über die Sicherheit von gelagerten Schüttgütern mit guter Übertragbarkeit auf große, experimentellen Untersuchungen schwer zugänglichen, Schüttungen wie z.B. Kohlenhalden.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis VI
Lateinische Buchstaben VI
Griechische Buchstaben VII
Indizes VIII
1 Einleitung und Zielsetzung 1
2 Literaturüberblick - Stand der Forschung 6
2.1 Theorie der Selbstentzündung 6
2.2 Diskussion der Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von Schüttungen 8
2.2.1 Einfluss der Materialeigenschaften des Schüttgutes 8
2.2.2 Einfluss der Schüttungsgeometrie 10
2.2.3 Einfluss der Umgebungsbedingungen 10
2.3 Numerische Simulationen 15
3 Experimentelle Untersuchungen 19
3.1 Messtechnik 19
3.1.1 Temperatur 19
3.1.2 Relative Luftfeuchtigkeit (RH) 20
3.1.3 Strömungsgeschwindigkeit 20
3.2 Untersuchte Stoffe 20
3.3 Ermittlung der Stoffwerte 21
3.3.1 Wärmeleitfähigkeit 21
3.3.2 Schüttdichte 22
3.3.3 Spezifische Wärmekapazität 22
3.3.4 Brennwert 23
3.3.5 Aschegehalt 24
3.3.6 Feuchtegehalt 24
3.3.7 Korngrößenverteilung 24
3.4 Versuchsaufbau und -durchführung 24
3.4.1 Selbstentzündungstemperatur (SET) 27
3.4.2 Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils 28
3.4.3 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit 30
3.4.4 Einfluss der Wasserzugabe 32
3.4.5 Einfluss der Konvektion 33

3.5 Kinetische Parameter ... 37
3.6 Ergebnisse experimenteller Untersuchungen ... 38
3.6.1 Selbstentzündungstemperaturen ... 38
3.6.2 Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils ... 47
3.6.3 Einfluss der Anfangsfeuchtigkeit ... 49
3.6.4 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit ... 56
3.6.5 Einfluss der Wasserzugabe ... 66
3.6.6 Einfluss der Konvektion ... 72
4 Numerische Simulationen ... 83
4.1 Physikalische Transportprozesse ... 84
4.2 Quellterme ... 86
4.3 Reaktionsmodell ... 89
4.4 Randbedingungen ... 90
4.5 Transportkoeffizienten ... 92
4.6 Übergangskoeffizienten ... 92
4.7 Geometriemodell ... 93
4.8 Ergebnisse numerischer Simulationen ... 94
4.8.1 Selbstentzündungstemperaturen ... 94
4.8.2 Sensitivitätsuntersuchungen ... 97
4.8.3 Anwendung des Rechenmodells ... 99
4.8.4 Simulationen von „large-scale“-Untersuchungen ... 112
4.8.5 Vier-Stufen Reaktionsmodell ... 120
5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen ... 124
6 Ausblick auf zukünftige Untersuchungen ... 129
7 Literaturverzeichnis ... 130
8 Anhang ... 138
8.1 Tabellen ... 138
8.2 Veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit ... 147

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	m^2	Oberfläche
c	1/s	scheinbarer Frequenzfaktor für die Verdampfung und Kondensation
c	-	Massenanteil Kohlenstoff
C	kg/m^3	Konzentration
c_P	J/(kgK)	spezifische Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
E	J/mol	Aktivierungsenergie
h	m	Höhe
h	-	Massenanteil Wasserstoff
ΔH	J/kg	Brennwert
ΔH_V	J/kg	Verdampfungsenthalpie
k_0	1/s	präexponentieller Faktor der Reaktion
l	m	Randlänge
L	m	überströmte Zylinderlänge ($d_{Zylinder} \cdot \pi/2$)
m	kg	Masse
M	kg/kmol	Molekulargewicht
n	-	Geometriefaktor
n	-	Anzahl der Spezieskonzentrationen
$\dot{n}$	$kg/(m^2s)$	Stoffstromdichte
N	-	Anzahl der untersuchten Volumina
o	-	Massenanteil Sauerstoff
O	$kmol/kg_{Br}$	Sauerstoffbedarf pro Kilogramm Brennstoff
P	%	prozentuale Wasserzugabe
q	J/kg	Adsorptionswärme pro kg Brennstoff
$\dot{q}$	W/m^2	Wärmestromdichte
Q	J	Wärmemenge
r	m	Radius

$\Re$	J/(molK)	Universelle Gaskonstante
RH	%	relative Luftfeuchtigkeit
s	-	Massenanteil Schwefel
S	kg/(m^{3}s)	Quellterm für die Konzentrationsfelder
S	J/(m^{3}s)	Quellterm für das Temperaturfeld
SET	°C	Selbstentzündungstemperatur
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
v	m/s	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
x	m	Länge
z	-	normierte Länge (x/r)
Zq	-	Zellenqualität
ZV	m	Zündortverschiebung

Griechische Buchstaben

α	W/(m^{2}K)	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
Γ	m^2/s	Transportkoeffizient (Temperatur und Konzentration)
δ	-	Frank-Kamenetzkii-Parameter
Δ	-	Differenz
Δ	-	Laplace-Operator ($\Delta T = \partial^2 T/\partial x^2 + \partial^2 T/\partial y^2 + \partial^2 T/\partial z^2$)
ε	-	Porosität
Θ	-	dimensionsloser Temperaturparameter
λ	W/(mK)	Wärmeleitfähigkeit
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
ν	m^2/s	kinematische Viskosität
ξ	-	normierte Länge (x/r)
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	-	theoretischer Sauerstoffbedarf bei vollst. Verbrennung
φ	-	Massenanteil CO
Φ	K	Temperatur

Φ	kg/m^3	Konzentration
Ψ	$W/(m^2K)$	Übergangskoeffizient Wärmetransport
Ψ	m/s	Übergangskoeffizient Stofftransport
ω	-	Massenanteil unverbrannte Kohle

Indizes

0	Anfangswert
Br	Brennstoff
c	kritisch
D	Wasserdampf
FP	feste Produkte
GP	gasförmige Produkte
i	Induktion
j	Laufindex
k	Spezies
KD	Kondensation/Adsorption
lam.	laminar
m	Mischung
S	Schüttung
sat	gesättigt
stöch	stöchiometrisch
turb.	turbulent
T	Temperatur
u	Umgebung
VD	Verdampfung/Desorption
W	Wasser (flüssig)

1 Einleitung und Zielsetzung

Schwelbrände, verursacht durch Selbstentzündung, stellen ein erhebliches Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt dar und führen zu beträchtlichen Schäden in den Kommunen und der Industrie. Aufgrund der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit von Schüttgütern bleibt ein Schwelbrand im Inneren einer Schüttung häufig lange unbemerkt, bis der Brand die Oberfläche erreicht und in einen offenen Glimm- oder Flammenbrand umschlägt. Im Gegensatz zu diesen Brandformen sind Schwelbrände durch niedrigere Verbrennungstemperaturen und geringe Reaktionsraten charakterisiert.

Betroffen sind nicht nur Prozesse in der verfahrenstechnischen Industrie, in denen brennbare Schüttgüter und Stäube längere Zeit gelagert und ungünstigen Umgebungsbedingungen, wie erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ausgesetzt werden. Auch Halden (bestehend aus brennbarem Material) und Kohleflöze in freier Natur sind häufig Bedingungen ausgesetzt, die zur Selbstentzündung führen.
Die Folgen der durch Selbstentzündung entstandenen Schwelbrände sind vielfältig: neben den Gasemissionen, die den Treibhauseffekt verstärken, stellen auch die entstehenden Staubpartikel eine erhebliche Belastung für Mensch und Umwelt dar. Die durch die Verbrennung im Flöz erhöhte Temperatur des darüber liegenden Gesteins (bis zu mehrere hundert Grad Celsius) verändert zum einen nachhaltig die Flora und Fauna in den betroffenen Gebieten. Zum anderen entstehen Hohlräume, die das Deckgestein einbrechen lassen.

In [1] - [8] finden sich Angaben über die Folgen der Selbstentzündung von Kohle. Allein in der Volksrepublik China, weltgrößter Produzent (Förderung von ca. einer Mrd. Tonnen pro Jahr), Exporteur und Nutzer von Kohle, existieren über 50 kartierte Brandfelder unterschiedlicher Größe (siehe auch [4]). Die Angaben über den direkten Verbrennungsverlust liegen zwischen 0,3 - 14 Mio. Tonnen Kohle pro Jahr. Weitere 100 - 200 Mio. Tonnen Kohle werden jährlich durch die Brände für den Abbau unbrauchbar. Der Verlust an Kohle durch Selbstentzündung kann jedoch nur grob geschätzt werden, da eine Quantifizierung aus verschiedenen Gründen nur eingeschränkt möglich ist. Bild 1 zeigt eine schwelende Kohlehalde in Wuda, Innere Mongolei, Volksrepublik China.

Bild 1: Schwelende Kohlehalde in Wuda, Innere Mongolei, Volksrepublik China

Die Kohlefeuer in China sind nach Schätzungen von [1] - [7] für 0,1 - 3 % des weltweiten CO_2-Ausstoßes verantwortlich, was ca. 20 % der gesamten deutschen Emissionen (Haushalte, Industrie und Verkehr) an CO_2 entspricht. In Bild 2 ist aufsteigender Rauch von schwelenden Kohleflözen am Beispiel von Wuda illustriert.

Bild 2: Schwelende Kohleflöze in Wuda, Innere Mongolei, Volksrepublik China

Auch Deutschland, mit einer jährlichen Kohleförderung von 26 - 30 Mio. Tonnen, ist von dieser Problematik betroffen. Nach Nugroho et al. [1] entstehen im Ruhrgebiet jährlich bis zu 10 Schwelbrände, die auf Selbstentzündung zurückzuführen sind. In [9] wurde ferner von Großhalden berichtet, die sich nach ca. 3 Jahren entzündet hatten. Es handelte sich dabei um Steinkohleschüttungen mit einem Gesamtvolumen von jeweils ca. 50.000 m^3, die über mehre-

re Jahre im Berliner Raum angelegt wurden. Untersuchungen an der Steinkohle ergaben, dass die Halden vermutlich überkritischen Lagerungstemperaturen ausgesetzt waren.

Nach Wang et al. [10] werden 1/3 aller Kohleminenbrände (125) in der Zeit von 1960 - 1991 in Australien auf Selbstentzündung zurückgeführt. In der Nähe von Sydney existiert des weiteren ein Berg („Burning Mountain“), dessen kohleführende Schichten schon seit einigen Tausend Jahren schwelen ([11], [12] und [13]).

In den Vereinigten Staaten von Amerika sind nach Wang et al. [10] ca. 10 % aller Minenfeuer (877) durch Selbstentzündung entstanden. Fields [14] und [15] berichteten von der Stadt Centralia (Pennsylvania, USA), deren Einwohner (ca. 1100) umgesiedelt werden mussten, da Schwelbrände unterhalb der Stadt die Sicherheit der Menschen gefährdeten. Dies war durch Gasemissionen und Hohlraumeinstürze begründet. Die Brände entstanden 1962, als in den Schächten abgebauter Kohleflöze Müll eingelagert wurde. Sie sind bis heute nicht gelöscht.

Über weitere Minenfeuer in England und Frankreich wird von Wang et al. [10] berichtet. In beiden Ländern entstehen jährlich durchschnittlich 8 durch Selbstentzündung verursachte Kohlebrände.

In [16] wurde ein Silobrand in Saint Ouen l’Aumône (Frankreich) aus dem Jahr 1997 beschrieben. Dabei wurde getrocknetes Futtermittel (Luzerne, 1.900 Tonnen) in einem Silo (Höhe h = 27 m, Durchmesser d = 12,5 m) gelagert. Innerhalb weniger Wochen hatte sich das Futtermittel durch Selbstentzündung soweit erhitzt, dass ein Schwelbrand entstand. Der Selbstentzündungsvorgang war vermutlich durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit und Gärungsprozesse beschleunigt worden, da die angegebene Induktionszeit (Zeitspanne von Beginn der Lagerung bis zum Ausbruch des Brandes) in diesem Fall vergleichsweise gering war. Durch die Bildung von Methan bestand während der Löscharbeiten akute Explosionsgefahr. Für die Löscharbeiten wurden 1.000 Liter Emulgator zur Herstellung von Leichtschaum und 138.000 m³ Stickstoff zur Inertisierung verwendet. Die Löschung des Brandes unter ständiger Inertisierung und vorsichtiger Entleerung des Silos nahm fast fünf Monate in Anspruch.

Hoischen [17] berichtete von einen Silobrand in einem Kraftfuttermittelbetrieb. Dort wurden unter warmen Witterungsbedingungen 220 Tonnen (460 m^3) Sonnenblumenextraktionsschrot mit einer Temperatur von 25 °C eingelagert. Nach etwa acht Wochen traten die ersten Zeichen eines Schwelbrandes (Brandgase) auf. Als Ursache wurde Selbstentzündung vermutet, die durch eine erhöhte Anfangstemperatur begünstigt wurde. Die Dauer der Löscharbeiten umfasste inklusive Austrag aus dem Silo 22 Tage, wobei 40.000 m^3 Stickstoff zur Inertisierung (Brandbekämpfung und Explosionsschutz), 2.000 m^3 Leichtschaum und 5 m^3 Wasser für Löscharbeiten verwendet wurden.

Aus den hier vorgestellten Vorfällen wird deutlich, dass ein hoher Bedarf an verbesserten Präventivmaßnahmen zur Reduzierung der Entstehung von Schwelbränden besteht. Diese Maßnahmen sind jedoch nur mit der Kenntnis über die Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von brennbaren Materialien zu entwickeln. Da trotz zahlreicher Untersuchungen in der Vergangenheit noch nicht ausreichende Grundlagen erarbeitet worden sind und es immer wieder zu Selbstentzündungen von scheinbar unterkritisch gelagertem Schüttgut gekommen ist (siehe [16] und [17]), besteht weiter dringender Forschungsbedarf.

Erstes Ziel dieser Arbeit war es, mittels einer Literaturstudie den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Selbstentzündung und Brandausbreitung in Schüttgütern, Stäuben und festen Brennstoffen zu ermitteln. Im Anschluss daran sollte der Einfluss verschiedener Parameter auf die Selbstentzündung und Brandausbreitung systematisch experimentell untersucht werden. Des weiteren sollten geeignete, die Praxis mit akzeptabler Genauigkeit abbildende mathematische Modelle entwickelt werden, um mit numerischen Simulationen sicherheitstechnische Bewertungen von Lagerung und Transport brennbarer Materialien verbessern zu können.

Die experimentellen Untersuchungen sollten den Einfluss der wesentlichen Parameter auf das Selbstentzündungs- und Abbrandverhalten von Schüttgütern klären: Materialeigenschaften, Geometrie der Schüttung, Sauerstoffvolumenanteil in der Schüttgutumgebung, Feuchtegehalt des Schüttgutes und seiner Umgebung sowie Luftbewegungen außerhalb des gelagerten Materials. Untersuchungen im Labormaßstab sollten mit Braunkohle (bestehend aus zwei Korngrößenfraktionen), verschiedenen Steinkohlen und Korkmehl durchgeführt werden.

Die gelagerte Schüttgutmasse in den Betrieben (bis zu mehreren Tausend Tonnen) geht jedoch deutlich über den Labormaßstab hinaus, sodass hier experimentelle Untersuchungen in dieser Größenordnung nicht verhältnismäßig sind, da sie nur unter erheblichem Aufwand an Zeit, Personal und Geld durchgeführt werden können. Geeignete numerische Simulationen hingegen könnten die Vorhersage über die Sicherheit von Schüttgutlagerungen in kurzer Zeit, ohne Beschränkungen in Schüttgutgröße und Geometrieform, ermöglichen.

Für diesen Zweck sollte ein bestehendes mathematisches Rechenmodell weiter entwickelt werden, mit dessen Hilfe sich der Wärme- und Stofftransport innerhalb reagierender Schüttgutschichten berechnen lässt. Das bisherige Modell umfasst die Berechnung des Temperaturfeldes und der Konzentrationsfelder für fünf verschiedene Spezies (Brennstoff, Sauerstoff,

Koks, gasförmige Produkte und Stickstoff). Mit dem fortentwickelten Modell sollen Aussagen über das Selbstentzündungs- und Abbrandverhalten inklusive Feuchtigkeitstransport von gelagerten Schüttgütern getroffen werden können. Insbesondere soll die Auswirkung von raschen Änderungen der Umgebungsbedingungen auf das thermische Verhalten von Schüttungen bestimmt werden können.

Die experimentellen Untersuchungen liefern für die numerischen Simulationen einerseits die notwendigen Eingabedaten (Stoffwerte und kinetische Parameter) und dienen andererseits der Validierung numerischer Simulationen. Für diese stand das kommerzielle Programm FEMLAB® zur Verfügung.

Die experimentellen Untersuchungen und numerischen Simulationen wurden bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), in der Arbeitsgruppe „Brennbare Schüttgüter und Stäube, feste Brennstoffe“ in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet der „Anlagen- und Sicherheitstechnik“ am Institut für „ Prozess- und Anlagentechnik“ der Fakultät III an der Technischen Universität Berlin (TUB) durchgeführt.

2 Literaturüberblick - Stand der Forschung

In den folgenden Abschnitten wird ein Überblick zum Stand der Forschung im Bereich der Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben gegeben. Es werden sowohl experimentell gewonnene Erkenntnisse, als auch numerischen Modelle, die im Laufe der letzten Jahre entwickelt wurden, vorgestellt.

2.1 Theorie der Selbstentzündung

Frühe Arbeiten von Semjonov [18] und Frank-Kamenetzkii [19] beschreiben die klassische stationäre Theorie der „Wärmeexplosion“. Selbstentzündung findet statt, wenn das thermische Gleichgewicht aus Wärmeproduktion durch chemische Reaktionen und Wärmeabgabe an die Umgebung nicht mehr gegeben ist. Da die Rate der Wärmefreisetzung aus chemischen Reaktionen eine volumetrische Größe ist, die Wärmeabgabe sich jedoch auf eine Oberfläche bezieht, ist die charakteristische geometrische Größe der Selbstentzündungsvorgänge das Verhältnis des Volumens des Reaktionssystems zu seiner äußeren Oberfläche (V/A). Wird das reaktionsfähige System von einer Schüttung brennbaren Feststoffs und dem in den Lückenvolumina vorhandenen Luftsauerstoff gebildet, so gilt folgendes: Liegt die Umgebungstemperatur des Schüttgutes über einer dem jeweiligen V/A-Verhältnis zugeordneten kritischen Temperatur, kann nicht mehr so viel Wärme abtransportiert werden wie durch Oxidationsreaktionen erzeugt wird. Es kommt zu einem „Wärmestau“ in der Schüttung und die Reaktion beschleunigt sich selbst bis hin zum Ausbruch eines Schwelbrandes. Nach Frank-Kamenetzkii [19] lässt sich der Gleichgewichtszustand aus Wärmeabgabe durch Leitung und Wärmeproduktion durch Reaktion in einer Feststoffschüttung mit Gleichung (1) und (2) beschreiben:

$$\frac{d^2\Theta}{d\xi^2}+\frac{n}{\xi}\cdot\frac{d\Theta}{d\xi}=-\delta\cdot\exp(\Theta), \tag{1}$$

$$\Theta=\frac{E}{\Re}\cdot\frac{(T-T_u)}{T_u^2}. \tag{2}$$

Hierbei ist Θ ein dimensionsloser Temperaturparameter, ξ die dimensionslose Länge, n ein Geometriefaktor, E die scheinbare Aktivierungsenergie, $\Re$ die universelle Gaskonstante, T_u die Umgebungstemperatur und δ der dimensionslose Frank-Kamenetzkii-Parameter (siehe Gleichung (3)):

$$\delta = \frac{E}{\Re} \cdot \frac{r^2 \cdot \rho_S \cdot \Delta H}{\lambda_S \cdot T_u^2} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Re \cdot T_u}\right). \quad (3)$$

In dieser Gleichung sind r die charakteristische Länge der Schüttung, λ_S die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung, ρ_S die Schüttdichte, ΔH der Brennwert und k_0 der präexponentielle Faktor. Für einfache Geometrien konnten von Frank-Kamenetzkii Lösungen der Gleichung (1) berechnet werden, wobei geometrieabhängig kritische Werte für δ gefunden wurden (δ_c), die gerade noch den Grenzzustand stationären Verhaltens beschreiben (tabelliert in [20]). Für diesen Zustand entspricht der Wert der T_u der Selbstentzündungstemperatur SET.
Erfahrungen aus der Industrie zeigen jedoch, dass auch nach dieser Theorie vermeintlich unterkritisch gelagerte Schüttgüter sich selbst entzündeten und abbrannten (siehe [16]).

Eine andere Theorie zur Selbstentzündung von Kohle wurde von Medek und Weishauptová [22] vorgeschlagen. Mechanische Beanspruchungen (wie Spannungen, Gesteinsdruck, Druck beim Brikettieren) im Schüttgut führen dabei zu Mikrorissen in der Kohle, die die akkumulierte potentielle Energie in Form von Wärme freisetzen. Diese „microfires“ gelten als Beginn einer Zündung. Ein wesentlicher Unterschied zu der Theorie der Wärmeexplosion besteht darin, dass es keinen langsamen, sondern nach Ausbildung der „microfires“ einen sofortigen Temperaturanstieg gibt. Der Prozess ist nach dieser Theorie unabhängig von der Geometrie der Kohleschüttung, dem Feuchtigkeitsanteil und vorhergegangenen Oxidationen. Diese Aussage steht jedoch im Widerspruch zu zahlreichen in der Vergangenheit durchgeführten Arbeiten und Erfahrungen aus Industrie und Wirtschaft (siehe nachfolgende Kapitel).

Die Parameter, die die Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben nach heutigem Kenntnisstand beeinflussen, lassen sich in drei Gruppen unterteilen (vergleiche Bild 3):

- Materialeigenschaften des Schüttgutes (*Partikelgröße, Korngrößenspektrum, Porosität, gebundene Feuchtigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Schüttdichte, spezifische Wärmekapazität, spezifische Oberfläche, chemische Struktur*) sowie der *binäre Diffusionskoeffizient,*
- Geometrie der Schüttung (*Volumen-Oberflächen-Verhältnis, Hangneigung*),
- Umgebungsbedingungen (*Lagerungstemperatur, Sauerstoffvolumenanteil, relative Luftfeuchtigkeit, Wasserzugabe und Luftbewegungen*).

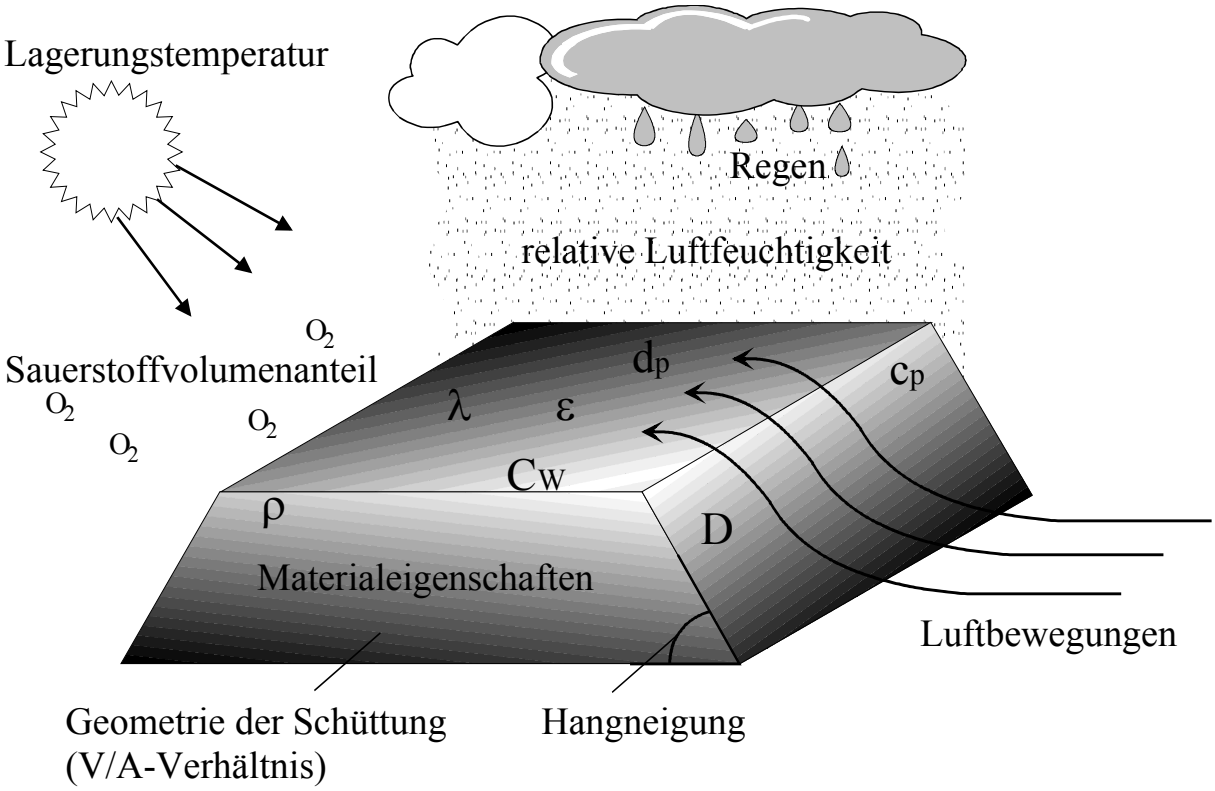

Bild 3: Einflussfaktoren auf die Selbstentzündung von Schüttgütern

2.2 Diskussion der Einflussgrößen auf die Selbstentzündung von Schüttungen

2.2.1 Einfluss der Materialeigenschaften des Schüttgutes

Verschiedene Arbeiten beschreiben den Einfluss von Materialeigenschaften auf den Selbstentzündungsvorgang von gelagerten Schüttgütern. Unabhängige Untersuchungen zum Einfluss einzelner Stoffwerte auf das Selbstentzündungsverhalten sind häufig nicht möglich, da beispielsweise eine Änderung der Partikelgröße die Porosität, Schüttdichte und Wärmeleitfähigkeit gleichzeitig beeinflusst.

Hensel et al. [23] untersuchten den Einfluss der *Partikelgröße* auf die SET. Hierbei wurden für Korkmehl mehrere enge *Korngrößenfraktionen* mit einer Fraktion bestehend aus kleineren Partikeln (< 0,063 mm), jedoch einem breiteren Korngrößenspektrum verglichen. Die Partikeldurchmesser waren bei allen Fraktionen kleiner als 1 mm. Für alle engen Korngrößenfraktionen konnten bei konstantem Probenvolumen nahezu gleiche SET festgestellt werden. Auch die Wärmeleitfähigkeiten, Dichten und Aktivierungsenergien dieser Fraktionen waren annä-

hernd gleich. Die Probe bestehend aus kleineren Partikeln und einem breiten Korngrößenspektrum wies jedoch eine deutlich niedrigere SET auf. Dieser Effekt war auf das Auffüllen der Lückenvolumina durch kleinere Partikel der breiteren Korngrößenspektren zurückzuführen. Da sich die kleineren Partikel in die Zwischenräume der größeren Partikel fügten, stieg die integrale Dichte an. Damit wurde sowohl die aktive Oberfläche als auch die pro Volumen gespeicherte Energie vergrößert. Neben der Dichte erhöhte sich jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit, da Luft eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt als ein Feststoff. Demzufolge konnte die durch Reaktion entstandene Wärme besser zum Schüttungsrand transportiert werden. Da in den Experimenten eine Abnahme der SET beobachtet wurde, war die intensivierte Wärmeproduktion hierbei dominierend gegenüber der verbesserten Wärmeabfuhr. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie für die Verbrennung der verschiedenen Fraktionen nicht von der Korngrößenverteilung abhängig war.

Küçük et al. [24] und Ren et al. [25] konnten für die von ihnen untersuchten Kohlen zeigen, dass die Neigung zur Selbstentzündung mit abnehmendem Partikeldurchmesser zunahm. Wie schon von Hensel et al. [23] berichtet, konnte auch hier bei breiten Korngrößenfraktionen ein verstärkter Hang zur Selbstentzündung beobachtet werden.

Diese Beobachtungen wurden durch Nugroho et al. [1] bestätigt. Hier konnte für die untersuchten Proben ein Anstieg der kritischen Umgebungstemperatur mit zunehmender Partikelgröße beobachtet werden. Ein Zusatz von kleineren Partikeln führte zu einer Verringerung der kritischen Umgebungstemperatur (siehe auch Krishnaswamy et al. [26] - [28]). Im Gegensatz zu Hensel et al. [23] wurde hier jedoch eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Partikeldurchmesser festgestellt. Dieser Effekt wurde von den Autoren nicht weiter erörtert. Die Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Partikeldurchmesser könnte in den unterschiedlichen Stoffen im Vergleich zu Hensel et al. [23] begründet sein.

Xiumin et al. [29] kamen zu dem Ergebnis, dass der Verbrennungsprozess durch feinere Partikel deutlich verändert wird, da niedrigere Verbrennungstemperaturen und Induktionszeiten erreicht wurden. Beides war auf die erhöhte aktive Oberfläche bei kleineren Partikeln zurückzuführen.

Wang et al. [30] untersuchten den Einfluss der *Porosität* auf die Oxidationsraten von Kohle. Es wurde gezeigt, dass bei Schüttungen aus Partikeln mit hoher Porosität die Oxidationsreaktionen bevorzugt kinetisch kontrolliert verlaufen.

2.2.2 Einfluss der Schüttungsgeometrie

Hensel et al. [23], Leuschke [32] sowie Horii und Iida [33] untersuchten den Einfluss der Schüttungsgeometrie und damit des *V/A-Verhältnisses* der Schüttung auf die SET von Stäuben. Aufgrund der Abhängigkeit des Wärmeleitwiderstandes von der charakteristischen Abmessung der Schüttung, fiel die SET mit steigendem V/A-Verhältnis deutlich ab. Des weiteren wurde von Leuschke [32] gezeigt, dass die SET von Korkmehl für verschiedene Geometrieformen (Zylinder, Würfel, Kugel, Tetraeder, Kegel, Schicht und Stab) bei gleichbleibendem V/A-Verhältnis annähernd konstant blieb. Nach Hensel et al. [23] und Leuschke [32] lassen sich die SET experimentell untersuchter Schüttungen auf größere V/A-Verhältnisse extrapolieren, da bei der Auftragung von log(V/A) über SET^{-1} eine lineare Abhängigkeit vorliegt. Die bei der Extrapolation der SET für große Halden ermittelten Ergebnisse sind jedoch nur beschränkt aussagefähig, da in der Regel keine Validierungsmöglichkeit besteht.

Krishnaswamy et al. [28] untersuchten den Einfluss der *Hangneigung* auf das Selbstentzündungsverhalten von Kohlehalden. Hierbei stellte sich heraus, dass Schwelbrände bevorzugt an Halden mit steilen Hängen aufgetreten sind.
Untersuchungen an Halden im technischen Maßstab führten bei Fierro et al. [34] und [35] zu gleichen Ergebnissen. In diesen Arbeiten wurden fünf Halden bestehend aus 2.000 Tonnen bis 3.000 Tonnen Kohle experimentell auf Selbstentzündung und Brandausbreitung untersucht. Dafür wurden die Halden mit 13 Thermoelementen und Detektoren zur Messung von O_2, CO_2, CO und CH_4 bestückt. Die Temperaturen wurden oberflächennah in drei Ebenen bis maximal drei Meter Tiefe gemessen. Die Beobachtung eines bevorzugten Auftretens von Schwelbränden an steilen Hängen der Halden wurde von den Autoren mit einem für den Wind günstigeren Eintrittswinkel in die Schüttung begründet, da der verbesserte Sauerstofftransport in die Reaktionszone die verstärkte Wärmeabgabe an die Umgebung vermutlich überkompensiert hat.

2.2.3 Einfluss der Umgebungsbedingungen

Ein wesentlicher Umgebungsparameter ist die *Lagerungstemperatur* einer Schüttung. Sobald die Temperatur in der Umgebung des Schüttgutes über einen für diese Schüttung kritischen Wert ansteigt, erfolgt ein Umschlag in überkritisches Verhalten verbunden mit einer Zündung und anschließendem Abbrand des Materials (siehe auch Kapitel 2.1 und 2.2.2).

Da die Reduzierung des *Sauerstoffvolumenanteils* in der Schüttgutumgebung (Inertisierung) während Transport, Lagerung und Produktion als Vorsorgemaßnahme gegen Brände in der Industrie verschiedentlich angewendet wird, wurde der Großteil der veröffentlichten Untersuchungen zu diesem Thema bei vermindertem Sauerstoffvolumenanteil durchgeführt.
Wiemann und Scholl [36] konnten für Braunkohlestaub die Abhängigkeit der SET von einem reduzierten Sauerstoffvolumenanteil in der Schüttungsumgebung messen. Der Sauerstoffvolumenanteil wurde bei den Messungen auf 5 % reduziert, worauf die SET deutlich anstieg. Schmidt et al. [37] - [38] konnten Messungen bis zu einem Sauerstoffvolumenanteil von 1,5 % durchführen, wobei sowohl die SET als auch die Induktionszeiten für Korkmehl und Braunkohle anstiegen. Im Rahmen eigener Arbeiten wurde weiterführend die Brandausbreitung von schwelenden Schüttgutlagerungen aus Korkmehl und Braunkohle bei reduziertem Sauerstoffvolumenanteil untersucht [39]. Die Brandausbreitungsgeschwindigkeit nahm erwartungsgemäß ab, wobei sowohl für Braunkohle als auch für Korkmehl ein minimaler Sauerstoffvolumenanteil (12 % und 8 %) gefunden wurde, unterhalb dessen eine Aufrechterhaltung des Schwelbrandes nicht mehr möglich war.
Bowes [40] sowie Schmidt und Krause [41] konnten für eine sauerstoffangereicherte Atmosphäre eine Abnahme der SET für die untersuchten Stoffe feststellen. In den Untersuchungen von Schmidt und Krause [41] wurde der Sauerstoffvolumenanteil von 21 % bis auf 100 % erhöht, wobei die SET um 30 % sank (bezogen auf die Celsius-Skala).

Ein weiterer Umgebungsparameter, der die Selbstentzündung und Brandausbreitung von Schüttgütern beeinflusst, ist die außerhalb des Schüttgutes herrschende *Luftbewegung* (Konvektion). In diesem Fall treten zwei gegenläufige Effekte auf: Zum einen führt äußere Konvektion zu einem verstärkten Sauerstofftransport in die reagierende Schüttung, was eine Beschleunigung eines bereits ausgebildeten Schwelbrandes zur Folge hat. Zum anderen wird der Wärmeübergang vom Rand der Schüttung zur Umgebung deutlich verbessert, was einen stärkeren Kühleffekt hervorruft, der die Oxidationsreaktionen in Oberflächennähe bremst.
Ein Großhaldenversuch wurde von Hogland und Marques [42] beschrieben. Hierbei wurden 135 Tonnen Industriemüll zu einer Halde aufgeschüttet und über mehrere Monate gelagert. An 15 Stellen innerhalb der Schüttung wurden Temperaturen und Konzentrationen von O_2, CO_2 und CH_4 kontinuierlich gemessen. Nach sechs Monaten wurden dicht unterhalb der Schüttungsmitte Temperaturen von 240 °C gemessen, was als Selbstentzündung gewertet wurde. Starke Winde während der Lagerungszeit förderten nach Meinung der Autoren die Selbstentzündung, da mehr Sauerstoff für Oxidationsreaktionen zur Verfügung stand.

Schmal [43] untersuchte den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit im Schüttungsinneren auf das Selbstentzündungsverhalten von Kohlehalden. Hierzu wurden je drei Halden mit einem Gewicht von ca. 2.500 Tonnen errichtet, wobei jede Halde eine unterschiedliche Porosität ε aufwies (0,13, 0,22 und 0,31). Die verschiedenen Porenweiten führten aufgrund natürlicher Konvektion zu unterschiedlichen mittleren Geschwindigkeiten v innerhalb der Halden, die nach Schmal [43] mit Gleichung (4) und (5) abgeschätzt wurden:

$$v = 1{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot \varepsilon^{3{,}4} \cdot \Delta T;\ [\text{ergibt v in m/s}] \tag{4}$$

$$\varepsilon = \frac{V_{leer}}{V_{Gesamt}} = \frac{V_{leer}}{V_{Partikel} + V_{leer}} = \frac{\rho_{Feststoff} - \rho_{Schüttung}}{\rho_{Feststoff} - \rho_{Luft}} \approx 1 - \frac{\rho_{Schüttung}}{\rho_{Feststoff}}. \tag{5}$$

Die Temperaturdifferenz ΔT (in K) wird zwischen Halde und Umgebung gebildet. Bei diesen Untersuchungen wurden innerhalb der Halde mit einer Porosität von ε = 0,22 die höchsten Temperaturen gemessen, da hier der Effekt der verstärkten Sauerstoffzufuhr die Wärmeabgabe an die Umgebung überkompensierte. Im Bereich von sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten (Halde mit ε = 0,31) jedoch schien die Wärmeabfuhr an die Umgebung dominierend gegenüber dem zusätzlichen Sauerstofftransport gewesen zu sein. Daraus resultierten deutlich niedrigere Temperaturen innerhalb der Schüttung.

Fierro et al. [34] und [35] untersuchten den Einfluss von Windbarrieren, platziert auf Schüttungsoberflächen, auf die Selbstentzündung und Brandausbreitung in Kohlehalden. Sie beobachteten nach Entfernung der Windbarrieren ebenfalls deutliche Temperaturanstiege in den Kohlenhalden. Es wurde vermutet, dass Kohlehalden sicher gegen Selbstentzündung gelagert werden könnten, wenn entweder sehr wenig äußerliche Konvektion (limitierter Sauerstofftransport in die Schüttung) oder hinreichend viel Konvektion (dominierende Wärmeabgabe an die Umgebung) vorherrscht. Vergleichbare Aussagen lieferten neben Krishnaswamy et al. [28] auch Carras und Young [44].

Nichol und Tovey [45] sowie eigene Arbeiten [39] untersuchten den Einfluss erhöhter Konvektion auf schwelende Schüttgutschichten und Halden bestehend aus Kohle und Korkmehl. Aufgrund der zusätzlichen Sauerstoffzufuhr in die Reaktionsfront konnte in allen Untersuchungen eine Zunahme der Abbrandgeschwindigkeit beobachtet werden.

Hensel et al. [23] führten experimentelle Untersuchungen zur Selbstentzündung an Steinkohle und Korkmehl durch und kamen zu dem Schluss, dass der Sauerstofftransport in die Schüttung während der frühen Phase der Brandentwicklung von untergeordneter Bedeutung ist und die Reaktion in dieser Zeitspanne vorwiegend kinetisch kontrolliert abläuft. Demnach steht in

der Anfangsphase der Selbstentzündung im Lückenvolumen der Schüttung genügend Sauerstoff für die Oxidationsreaktionen zur Verfügung.

Neben der Lagerungstemperatur, dem Sauerstoffvolumenanteil und Luftbewegungen beeinflusst Wasser den Selbstentzündungsvorgang gelagerter Schüttgüter. Hierzu zählt zum einen *flüssiges Wasser* (gebundene Feuchtigkeit im Schüttgut und Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche) und zum anderen der in der Umgebung der Schüttung befindliche Wasserdampf (*relative Luftfeuchtigkeit RH*).

Treffen Wassermoleküle auf poröse Partikel, so werden sie an deren Oberflächen adsorbiert. Bei dem Prozess der Adsorption werden die sich anlagernden Partikel als Adsorbat und das Oberflächenmaterial als Adsorbens bezeichnet (siehe Atkins [46]). Die Adsorption ist bis auf einige Ausnahmen immer exotherm, d.h. es kommt in Folge der Anlagerung an ein Adsorbens zu einer Temperaturerhöhung ΔT. Mit Berücksichtigung der jeweiligen Masse m und der spezifischen Wärmekapazität c_P kann die daraus freigesetzte Adsorptionswärme berechnet werden (siehe Gleichung (6)):

$$Q_{\text{Adsorption}} = \left(\left[m \cdot c_P \right]_{\text{Adsorbens}} + \left[m \cdot c_P \right]_{\text{Adsorbat}} \right) \cdot \Delta T \,. \tag{6}$$

Bei der Annäherung an eine Oberfläche geht das Adsorbat eine energetisch günstigere Bindung ein. Es verringert somit im Vergleich zum Energielevel eines ruhenden Teilchens seine potentielle Energie und gibt diese Differenz als Adsorptionswärme ab. In englischsprachiger Literatur wird dafür häufig der Begriff „Heat of Wetting (HoW)“ verwendet. Dies beinhaltet sowohl die Adsorptionswärme, als auch möglicherweise auftretende Lösungswärmen etc., die sich mit der Adsorptionswärme überlagern können. Da in der Regel Kohle keine lösenden Salze enthält, entspricht die HoW dann der Adsorptionswärme.
Man unterscheidet zwei Adsorptionsarten, die durch ihren jeweiligen Bindungstyp charakterisiert sind. Werden die sich anlagernden Moleküle aufgrund von Dipolwechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte) am Adsorbens angelagert, spricht man von physikalischer Adsorption (Physisorption). Diese Kräfte wirken über große Entfernungen, sind jedoch relativ gering. Dieser Vorgang ist reversibel, d.h. das Adsorbat kann (chemisch unverändert) wieder vom Adsorbens getrennt werden (Desorption). Werden die Moleküle über die stärkeren Valenz-Kräfte am Adsorbens gebunden, so spricht man von chemischer Adsorption (Chemisorption). Als Folge dieser Bindung wird das Adsorbat in seiner chemischen Natur verändert, wobei der

Prozess nicht direkt reversibel ist. Eine klare Trennlinie zwischen Physi- und Chemisorption kann jedoch nicht gezogen werden, da es in der Praxis häufig zu Überlagerungen von beiden Sorptionsmechanismen kommt. Auch sind Mischformen bekannt, die energetisch zwischen denen der Physi- und Chemisorption liegen (z.B. Wasserstoffbrückenbindung). Bedecken die Moleküle des Adsorbats nur in einer Schicht die Oberfläche des Adsorbens, so spricht man von monomolekularer Adsorption. Kommt es darüber hinaus zu einer weiteren Anlagerung von Molekülen, so handelt es sich um eine Mehrschichtadsorption. Hierbei gilt: je größer die Oberflächenbedeckung (Anzahl Molekülschichten) mit Wasser, desto kleiner die Adsorptionswärme (McCutcheon et al. [47], Mahajan [48] und Glanville et al. [49]).

McCutcheon et al. [47] und Mahajan [48] vermuteten des weiteren Wasserstoffbrückenbindungen als Hauptbindungsart bei der Benetzung von Kohle mit Wasser, wobei sich die stark polaren Moleküle des Wassers an die funktionalen Sauerstoffgruppen in der Kohle anlagern.

Glanville et al. [49] untersuchten quantitativ die bei der Benetzung von Kohle mit Wasser freiwerdende Adsorptionswärme, wobei eine Abhängigkeit vom Anfangsfeuchteanteil beobachtet wurde. Mit abnehmendem Anfangsfeuchteanteil der Schüttung stieg die Adsorptionswärme bis auf 85 kJ/kg an. Vergleichbare Aussagen lieferten auch Chen und Stott [50].

Vance et al. [31] berichteten über den Einfluss des Anfangsfeuchteanteils (4,5 % - 15,7 %) auf den Selbstentzündungsprozess von Kohle. Hierzu wurden Proben in einem adiabatischen Ofen bei Durchströmung mit Stickstoff auf 40 °C vorgewärmt und anschließend mit reinem Sauerstoff zwangsdurchströmt. Sobald die Proben 150 °C erreicht hatten, wurde von einer Zündung des Materials ausgegangen. Es konnte gezeigt werden, dass für eine Anfangsfeuchte von etwa 7 % - 8 % eine minimale Induktionszeit t_i (hier definiert als Zeit vom Beginn des Versuchs bei 40 °C bis zum Erreichen von 140 °C) vorlag. Bei Werten ober- und unterhalb dieser Anfangsfeuchte stieg die t_i an. Eine Begründung für dieses Verhalten wurden von den Autoren nicht geliefert. Nach Wang et al. [10] lässt sich dieser Effekt jedoch durch die Sorption von Wasser erklären. Die sich anlagernden Wassermoleküle führen zur Bildung von Peroxiden (und Hydroperoxiden), was eine Steigerung der Reaktionsrate nach sich zieht. Nach dieser Theorie existiert ein kritischer Wasseranteil (monomolekulare Benetzung), der zu einer maximalen Sauerstoffsorption führt. Dieser Wasseranteil ist stoffabhängig und lag bei den untersuchten Kohlen zwischen 0,5 % und 8 %. Wird dagegen zu viel Wasser adsorbiert, verringern sich die Porendurchmesser so weit, dass nicht genügend Sauerstoff an die Partikeloberflächen diffundieren kann. Als Folge davon sinkt die Reaktionsrate und die Induktionszeit steigt.

Gray et al. [51] zeigten in einem Großversuch, dass durch Zugabe von Wasser auf die Deckfläche einer Kohlehalde (8 m x 8 m) mit der Tiefe von 1,2 m eine Temperaturerhöhung im Inneren der Schüttung von mehr als 25 °C induziert werden konnte. Eine Zündung der Kohlehalde konnte jedoch nicht erreicht werden. Von den Autoren wurde die empirisch ermittelte Gleichung (7) angegeben, mit deren Hilfe sich die Temperaturerhöhung ΔT durch Wasserzugabe abschätzen lässt:

$$\Delta T = \frac{5 \cdot P}{1 + C_{W,0}} . \tag{7}$$

Hierbei ist P die prozentuale Wasserzugabe und $C_{W,0}$ (hier in mol/m^3) die Konzentration des gebundenen Wassers im Schüttgut beim Zeitpunkt Null.
In frühen Arbeiten von Stott [52] wurde auch der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf das Lagerverhalten von Kohle untersucht. Hierbei wurden 3 kg Kohle (vor den Versuchen bei 105 °C unter Vakuum getrocknet) mit einem an Feuchtigkeit gesättigten Strom aus Sauerstoff und Luft durchströmt. Aufgrund der durch Kondensation und Adsorption freigesetzten Wärme konnten während dieser Zwangsdurchströmung die Schüttungen in einen überkritischen Zustand gebracht werden.
Ren et al. [25] konnten ebenfalls einen deutlichen Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf das Selbstentzündungsverhalten von Kohlenstaub nachweisen. Unter adiabatischen Bedingungen wurden Proben mit gesättigter feuchter Luft durchspült. Getrocknete Proben erwärmten sich dabei deutlich schneller als das Ausgangsmaterial, da bei trockener Kohle mehr freie Oberflächen für die Adsorption von Wassermolekülen zur Verfügung standen als bei feuchter Kohle. Ein Umschlag in überkritisches Verhalten (verbunden mit einem Abbrand) wurde nicht beobachtet.

2.3 Numerische Simulationen

Verschiedene Arbeiten zur numerischen Simulation von reagierenden Schüttgutschichten wurden in der Vergangenheit bereits veröffentlicht. In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick gegeben werden.

Nordon [53] stellte ein eindimensionales Modell zur Berechnung von Zündvorgängen in Schüttgutschichten auf. Es beinhaltete die Gleichungen zur Energie- und Massenerhaltung

(Sauerstoff und Wasserdampf) und berücksichtigte erzwungene Konvektion innerhalb der Schüttung. Aufgrund der limitierten Rechnerleistung wurde die Berechnung der Wasserdampfkonzentration nicht parallel mit der Oxidationsreaktion durchgeführt. Es wurden dabei kritische Haldengrößen simuliert, die ab einem bestimmten Wert zur Zündung der Schüttung geführt hatten. Des weiteren wurde der Einfluss der Konvektion auf das Selbstentzündungsverhalten simuliert. Eine Schüttung ist demnach gegenüber Selbstentzündung sicher, wenn entweder viel oder sehr wenig Konvektion innerhalb der Schüttung herrscht. Die numerischen Simulationen wurden nicht durch experimentelle Ergebnisse gestützt.

Rosema et al. [2] kamen mit dem vorgestellten Modell zu ähnlichen Ergebnissen des Einflusses der Konvektion auf das Selbstentzündungsverhalten von Schüttgütern. Das Modell beinhaltet den Wärme- und Stofftransport (für Sauerstoff) unter Berücksichtigung von Konvektion und Strahlung an der Oberfläche der Schüttung. Des weiteren wurde der Einfluss der Porosität auf die SET simuliert, mit dem Ergebnis, dass eine hohe Porosität die SET herabsetzt. Auch in diesem Fall wurden die numerischen Simulationen nicht mit experimentellen Untersuchungen verglichen.

Krishnaswamy et al. [26] - [27] stellten ein eindimensionales Modell für einen isothermen Einzelpartikel vor. Es beinhaltet einen vereinfachenden Reaktionsansatz mit der Annahme, dass Kohle mit Sauerstoff vollständig zu CO_2 umgesetzt wird. Die Reaktionsrate wird dabei von der Partikelgröße beeinflusst. Experimentelle Untersuchungen an Einzelpartikeln bestätigten die numerischen Simulationen zum Sauerstoffverbrauch und der Entstehung von CO_2 während der Reaktion.

Krishnaswamy et al. [28] erweiterten das Modell um einen Konvektionsterm, der den Einfluss der äußeren Luftbewegungen auf das Selbstentzündungsverhalten von Halden beschreibt. Das zweidimensionale Modell berücksichtigt den Verbrauch von Sauerstoff, vernachlässigt jedoch den Verbrauch von Brennstoff (Kohle). Die Ergebnisse der Berechnungen wurden in dimensionsloser Form angegeben und zeigten, dass steile Neigungswinkel von Kohlehalden die Brandgefahr erhöhen, wobei eine Brandentstehung („hot spots“) in Oberflächennähe auf der windzugeneigten Seite simuliert wurde. Hohe äußere Konvektion führte zu höheren Temperaturen in den „hot spots“, wobei mit steigender Windgeschwindigkeit eine Verschiebung dieser Punkte in Richtung der Schüttungsmitte simuliert wurde. Eine kritische Windgeschwindigkeit, ab der ein Umschlag in unterkritisches Verhalten auftritt (dominierende Wärmeabgabe), trat in den Berechnungen nicht auf.

Schmal [43] stellte ein Gleichungssystem auf, das unter Einbeziehung der Konvektion die Energieerhaltung und Massenerhaltung von Sauerstoff sowie flüssigem und dampfförmigem

Wasser beinhaltete. Der Quellterm für die Verdampfung und Kondensation war in empirischer Form exponentiell von der Temperatur abhängig. Simulationen von Kohlehalden führten zu dem Ergebnis, dass keine Selbstentzündung entstand, wenn sehr starke oder schwache Konvektion im Inneren der Schüttung vorhanden war (siehe auch Nordon [53]). Experimentelle Untersuchungen an Kohlehalden schienen diesen Zusammenhang zu bestätigen. Simulationen zeigten darüber hinaus Vergleiche zwischen den Aufheizkurven von trockenem und feuchtem Material. Durch die Verdampfung der Feuchtigkeit verlief der Temperaturanstieg ab ca. 40 °C deutlich langsamer als bei trockener Kohle. Die Kondensation von Feuchtigkeit führte ferner im kühleren Teil der Schüttung zu einem kurzzeitigen Anstieg der Wasserkonzentration.

Gray and Wake [54] untersuchten in einer theoretischen Abhandlung die Möglichkeiten einer durch Wasserzugabe induzierten Zündung von Schüttgütern (engl. „wetting induced ignition“). Die Ergebnisse wurden in dimensionsloser und stationärer Form präsentiert, wobei in Abhängigkeit von der durch Adsorptions- und Kondensationsenthalpie hervorgerufenen Temperaturerhöhung, der Umgebungstemperatur, der Geometrie der Schüttung und des Wassergehaltes mögliche Zündungen hervorgesagt werden können. In dieser Arbeit fehlten jedoch ergänzende experimentelle Untersuchungen, mit denen die Ergebnisse der numerischen Simulationen hätten bestätigt werden können.
McIntosh et al. [55] konnten mit ihrem Modellansatz einen durch Kondensation von Wasserdampf auf der Schüttgutoberfläche induzierten Umschlag in überkritisches Verhalten berechnen (engl. „condensation induced ignition“). Das eindimensionale Modell beinhaltete die Gleichungen zur Energie- und Massenerhaltung von flüssigem und dampfförmigem Wasser. Die Verdampfungsrate ist hierbei nicht nur exponentiell von der Temperatur abhängig, sondern auch von der freien Oberfläche (reagierendes Material und bereits kondensierte Tropfen). Die Kondensation wurde über einen linearen Ansatz modelliert. In einer parallelen Arbeit von McIntosh und Gray [56] wurde ein vergleichbares Modell zur Berechnung von kondensationsinduzierten Zündungen von Schüttgütern verwendet, jedoch hier mit der vereinfachenden Annahme, dass das brennbare Material komplett mit Wasser umschlossen ist. Experimentelle Untersuchungen, die die numerischen Simulationen bestätigen könnten, wurden in beiden Arbeiten nicht gegeben.
Ein auf dem Ansatz von Sisson et al. [57] - [58] aufbauendes Modell von Gray et al. [51] berücksichtigt des weiteren den Verbrauch von Sauerstoff und die durch Wasserzugabe freiwerdende Adsorptionswärme durch einen exponentiell von der Temperatur abhängigen Ansatz,

der mit einer empirisch angepassten Funktion modifiziert wurde. Der Verbrauch an Brennstoff wurde nicht berücksichtigt. In den eindimensionalen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass eine Halde bestehend aus Kohle durch direkte Wasserzugabe auf die Deckfläche oder Erhöhung der äußeren relativen Luftfeuchtigkeit in einen überkritischen Zustand gebracht werden konnte. In einem Großhaldenexperiment konnte dieser Zustand nach Wasserzugabe auf die Deckfläche der Kohlenhalde jedoch nicht beobachtet werden.

Zum Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Selbstentzündung von gelagerten Schüttgütern lieferte Chen [59] - [60] vergleichbare Ergebnisse. Chen [59] gab analytisch ermittelte stationäre Maximaltemperaturen in Kohlehalden bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten an. Hierbei wurde ein Anstieg der Maximaltemperaturen mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit berechnet. Weiterführend simulierte Chen [60] mit einem an den Ansatz von McIntosh et al. [55] angelehnten Modell den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf das Selbstentzündungsverhalten von brennbaren Materialien, jedoch ohne Berücksichtigung des Verbrauchs an Sauerstoff und Brennstoff. Das Modell beinhaltet zusätzlich den Feuchtigkeitstransport zwischen den Partikeln und der in den Zwischenräumen befindlichen Luft. Des weiteren wird die Verringerung der für die Oxidationsprozesse notwendigen freien Oberflächen durch die Zugabe von Wasser berücksichtigt. Diese Erweiterung des Modells hat jedoch den Nachteil, dass viele Parameter nicht bekannt sind und nur abgeschätzt werden können. Die Berechnungen lieferten bei einer unterkritisch gelagerten Schüttung nach Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit einen Umschlag in einen überkritischen Zustand. Eine experimentelle Validierung wurde nicht durchgeführt.

Eine weitere Anwendung des Modells nach Chen [60] wurde von Chong und Chen [61] für die Trocknung von Milchpulver durchgeführt. Numerische Rechnungen lieferten bei überkritischer Lagerung eine Zündung der untersuchten Proben, was durch experimentelle Untersuchungen bestätigt werden konnte.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Messtechnik

3.1.1 Temperatur

Für die experimentellen Untersuchungen wurden die Messungen der Temperatur mit Thermoelementen des Typs K (Ni-CrNi, d = 1 mm) der Firma Thermocoax durchgeführt. Dabei war die Erfassung der Temperatur in einem Bereich von -200 °C < T < 1200 °C möglich. Die Anschlüsse der Thermoelemente waren mit einem „Screw Terminal Accessory Board“ der Firma Keithley verbunden, welches auch die „kalte“ Vergleichsmessstelle enthielt. Von diesem Board aus wurden die temperaturabhängigen Spannungen mittels einer A/D-Wandlerkarte an einen Computer zur Messdatenerfassung weiter gegeben und anschließend in Temperaturwerte umgerechnet. Die entsprechende Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur beim vorliegenden standardisierten Thermoelement kann Grundwertetabellen entnommen werden, die implizit im Messdatenerfassungsprogramm Testpoint enthalten sind. Nach IEC-584-2 [62] beträgt die Toleranz der Thermoelemente des Typs K ± 2,5 °C bei T ≤ 333 °C und ± 0,75 % des Messwertes bei T > 333 °C. Der Signalfluss der Messwerterfassung ist schematisch in Bild 4 dargestellt.

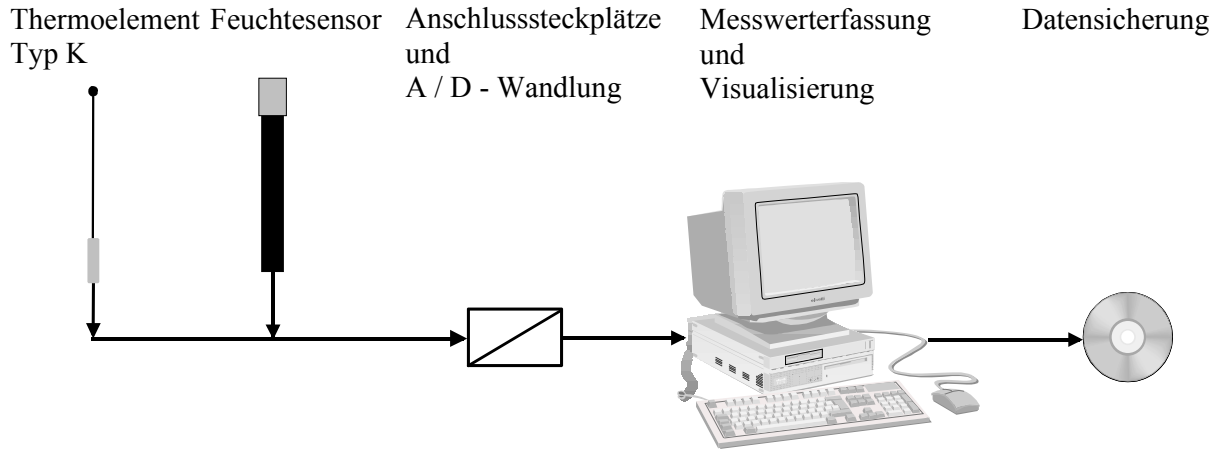

Bild 4: Schematische Darstellung des Signalflusses bei den durchgeführten experimentellen Untersuchungen

3.1.2 Relative Luftfeuchtigkeit (RH)

Zur Messung der relativen Luftfeuchtigkeit wurde ein Feuchtesensor der Firma Galltec verwendet. Der Messbereich lag bei einer Arbeitstemperatur von 40 °C bis 125 °C zwischen 0 % < RH < 100 %. Die Genauigkeit im Temperaturintervall 10 °C < T < 40 °C lag bei ± 2 % RH mit einem Zusatzmessfehler bei T < 10 °C und T > 40 °C von < 0,1 % RH. Der Sensor wurde ebenfalls mit dem „Screw Terminal Accessory Board“ der Firma Keithley verbunden (siehe Bild 4).

3.1.3 Strömungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit von Luft wurde mit Hilfe des Flügelradanemometers AV6 der Firma AIRFLOW™ gemessen. Der Messbereich lag zwischen 0,25 m/s und 30 m/s, mit einer Genauigkeit von ± 0,01 m/s.

3.2 Untersuchte Stoffe

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit zwei Fraktionen A (fein) und B (grob) Braunkohle (Herkunftsland: Deutschland), drei Fraktionen A (fein), B (grob), C (Feststoff) Steinkohle (Herkunftsland: China, Innere Mongolei, aus drei Abbaugebieten GU, RU, WU) und Korkmehl durchgeführt. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden Kohlen als Hauptuntersuchungsmaterialien gewählt, weil Kohlen

- für die Praxis besonders relevant sind und in großen Mengen abgebaut, verarbeitet, transportiert und gelagert werden,
- vergleichsweise niedrige SET (insbesondere bei Braunkohle) aufweisen, was die Untersuchung von größeren Probenvolumina ermöglicht,
- ungiftig und leicht zu handhaben sind,
- bei Benetzung mit Wasser Adsorptionswärme (bei Braunkohle) freisetzen.

Tabelle A-1 bis Tabelle A-7 im Anhang zeigen die Korngrößenverteilungen und Stoffeigenschaften der untersuchten Stoffe. Die in diesen Tabellen angegebenen kinetischen Parameter der heterogenen Verbrennungsreaktionen der untersuchten Materialien mit Luftsauerstoff wurden jeweils für ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung nach dem Ansatz von

Frank-Kamenetzkii (siehe Kapitel 3.5) angepasst. Bei Selbstentzündungsvorgängen kann davon ausgegangen werden, dass Brennstoff und Sauerstoff in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.
Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden ca. 350 kg Braunkohle, 50 kg Steinkohle und 2 kg Korkmehl verbraucht.

3.3 Ermittlung der Stoffwerte

Für numerische Simulationen ist die Kenntnis der Stoffwerte von den untersuchten Materialien notwendig. Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die angewandten Methoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften.

3.3.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmleitfähigkeit λ_S von Schüttgütern wurde mit einem von der BAM entwickelten Verfahren [64] durchgeführt (siehe Bild 5).

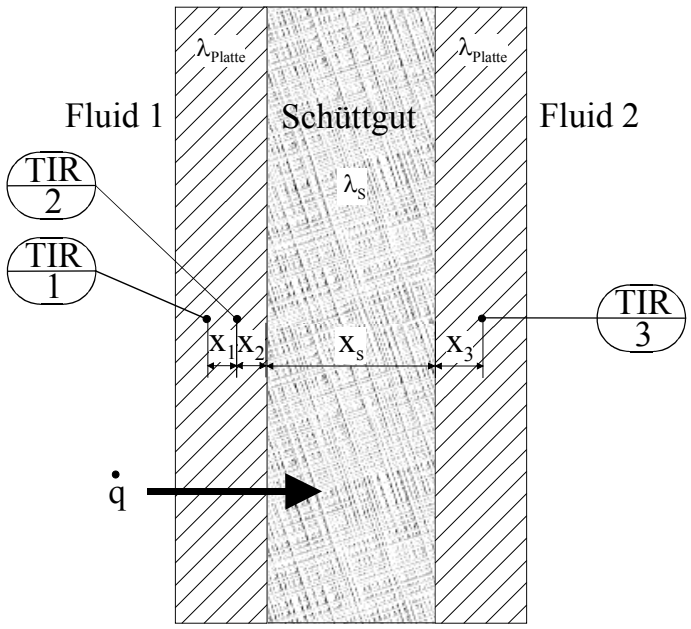

Bild 5: Messapparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Schüttgütern

Die Apparatur besteht aus zwei Platten mit bekannter Wärmeleitfähigkeit λ_{Platte}, die einen Hohlraum umschließen. Der Hohlraum wird mit dem zu untersuchenden Schüttgut befüllt. Drei Thermoelemente zur Messung der Temperatur sind innerhalb der beiden Platten ange-

bracht. Außerhalb der beiden Platten befinden sich jeweils ein Fluid unterschiedlicher Temperatur, die durch Thermostate geregelt wird. Aufgrund der Temperaturdifferenz der beiden Fluide entsteht ein Wärmestrom durch die Platten und das Schüttgut. Nach Gleichung (9) kann die Wärmeleitfähigkeit der Probe ermittelt werden:

$$\dot{q} = \frac{\lambda_{Platte}}{x_1} \cdot (T_1 - T_2) = \frac{(T_2 - T_3)}{x_2/\lambda_{Platte} + x_S/\lambda_S + x_3/\lambda_{Platte}}, \tag{8}$$

$$\lambda_S = \lambda_{Platte} \cdot \frac{x_S}{\frac{(T_2 - T_3)}{(T_1 - T_2)} \cdot x_1 - x_2 - x_3}. \tag{9}$$

In Gleichung (8) sind $\dot{q}$ die Wärmestromdichte, x_1 - x_3 die Zwischenabstände innerhalb der Platten und x_S die Hohlraumbreite.

3.3.2 Schüttdichte

Die Dichte der Schüttgüter ρ_S wurde in Anlehnung an die Standard-Arbeitsanweisung der BAM [65] gemessen. Die dafür verwendete Apparatur besteht aus einem 100 mL fassenden Zylinder mit abnehmbarem Fülltrichter. Das Behältnis wurde locker mit dem Schüttgut befüllt bis der Trichter zu ca. 1/3 der Höhe gefüllt war. Anschließend wurde der Behälter aus einer Höhe von ca. 1 cm auf eine feste Unterlage fallen gelassen, indem ein unter dem Zylinder befindliches Distanzstück entfernt wurde. Dieses wurde zweimal in einem zeitlichen Abstand von 10 s wiederholt. Dadurch sollten zufällig entstandene Hohlräume im Schüttgut zusammenfallen. Durch eine Wägung des gefüllten Zylinders konnte die Schüttdichte mittels Gleichung (10) ermittelt werden :

$$\rho_S = \frac{m_{Gesamt} - m_{Zylinder}}{V_S}. \tag{10}$$

3.3.3 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität der untersuchten Steinkohlen wurde durch kalorimetrische Messungen ermittelt. Hierbei wurden Kohlestücke hinreichend lange bei einer deutlich erhöh-

ten Temperatur gelagert und anschließend in einem mit Wasser gefüllten Dewar-Gefäß platziert. Die Wärmeabgabe des Körpers mit der höheren Temperatur entspricht im Idealfall der Wärmeaufnahme des Körpers mit der geringeren Temperatur (Annahmen: Quellfreiheit und Adiabasie). Durch die gemessene Temperaturdifferenz lässt sich die spezifische Wärmekapazität nach Gleichung (11) bestimmen:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{Kohle} &= \Delta Q_{Wasser} \\ m_{Kohle} \cdot c_{P,Kohle} \cdot (T_{Kohle,0} - T_m) &= m_W \cdot c_{P,W} \cdot (T_m - T_{W,0}) \\ c_{P,Kohle} &= \frac{m_W \cdot c_{P,W} \cdot (T_m - T_{W,0})}{m_{Kohle} \cdot (T_{Kohle,0} - T_m)} . \end{aligned} \tag{11}$$

Die spezifische Wärmekapazität von Braunkohle und Korkmehl wurde Literaturangaben entnommen (siehe Maloney et al. [66] und Schmidt [20]), da es bei Kontakt von Wasser mit den Partikeln der Braunkohle zur Ausbildung von Adsorptionswärme kommt. Die dadurch verursachte Temperaturerhöhung hätte die Messergebnisse im Dewar-Gefäß verfälscht.

3.3.4 Brennwert

Nach DIN 51900 (Teil 3) [67] ist der Brennwert ΔH definiert als Quotient aus der Wärmemenge, die bei vollständiger Verbrennung frei wird und der Masse der Probe. Das bei der Reaktion gebildete Wasser liegt anschließend in flüssiger Form vor. Innerhalb eines Bombenkalorimeters mit adiabatischem Mantel erfolgt die Verbrennung bei erhöhtem Druck unter Sauerstoffatmosphäre. Dabei entstehen gasförmige Produkte, Asche und flüssiges Wasser. Mit der Temperaturerhöhung des Kalorimeters ΔT, der spezifischen Wärmekapazität des Kalorimeters $c_{P,Kalorimeter}$, der Probenmasse m_{Probe} und den Fremdwärmen Q_{fremd} (Wärmemenge durch Bildung von Salpetersäure, Schwefelsäure etc.) lässt sich der Brennwert nach Gleichung (12) bestimmen:

$$\Delta H = (c_{P,Kalorimeter} \cdot \Delta T - \sum Q_{fremd}) / m_{Probe} . \tag{12}$$

3.3.5 Aschegehalt

Die Bestimmung des Aschegehaltes fester Brennstoffe ist in der DIN 51719 [68] beschrieben. Hierbei verbleiben ca. 1 g der Probe in einer Verbrennungsschale aus Porzellan 30 min bei 500 °C und anschließend weitere 60 min bei 815 °C im Ofen. Aus der Gewichtsdifferenz kann dann der prozentuale Aschegehalt ermittelt werden.

3.3.6 Feuchtegehalt

Zur Bestimmung des Feuchtegehaltes im Feststoff wurde die Methode nach Karl-Fischer verwendet (coulometrisches Verfahren; siehe [63]). Methanol als Lösungsmittel entzieht der Probe Wasser und wird anschließend einer Reagenzlösung zugeführt. Grundlage dieses Verfahrens ist die Reaktion von Iod mit Wasser, wobei das benötigte Iod im Arbeitsmedium elektrolytisch erzeugt wird ($2I^{-1} - 2e \rightarrow I_2$). Zwischen elektrischer Ladung und der an einer Elektrode abgeschiedenen Stoffmenge lässt sich dabei ein quantitativer Zusammenhang herstellen. Aus dieser Beziehung kann der Wassergehalt abgeleitet werden. Sobald das Wasser verbraucht ist, wird der Endpunkt der Titration voltametrisch bestimmt, d.h. die angelegte Spannungsdifferenz nimmt durch den deutlichen Überschuss an Iod drastisch ab.

3.3.7 Korngrößenverteilung

Für Partikeldurchmesser < 2.000 µm wurden die Korngrößenverteilungen der untersuchten Materialien mit Hilfe eines Partikelanalysators, der nach dem Prinzip der Laserlichtbeugung arbeitet, bestimmt. Bei Schüttungen mit größeren Partikeldurchmessern wurde eine manuelle Siebanalyse durchgeführt.

3.4 Versuchsaufbau und -durchführung

Mit den experimentellen Untersuchungen sollte geklärt werden, ob sich ein rascher Wechsel der Umgebungsbedingungen bei einer Schüttgutlagerung, wie Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit, Wasserzugabe (z.B. Regen auf einer Halde) und starken Luftbewegungen (z.B. Winde oder Stürme), auf das thermische Verhalten der gelagerten Schüttgüter auswirkt. Insbesondere war hierbei zu klären, ob Änderungen der Lagerungsbedingungen einen Umschlag

von unterkritischem in überkritisches Verhalten (Zündung mit anschließendem Abbrand) herbeiführen können.

Der allgemeine Weg zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen ist in Bild 6 dargestellt (rechter Teil). Die im linken Bildteil erwähnten Simulationsrechnungen werden in Kapitel 4 erläutert. Nach der Entscheidung über die anzuwendende Untersuchungsmethode wurden die Proben entsprechend vorbereitet (Zerkleinerung, Siebung und ggf. Trocknung). Die durchgeführten Experimente wurden anschließend kritisch bewertet. Weiter verwendet wurden nur die reproduzierbaren Untersuchungsergebnisse, die bei einer Wiederholung des Versuchs unter entsprechenden Bedingungen vergleichbare Resultate lieferten.

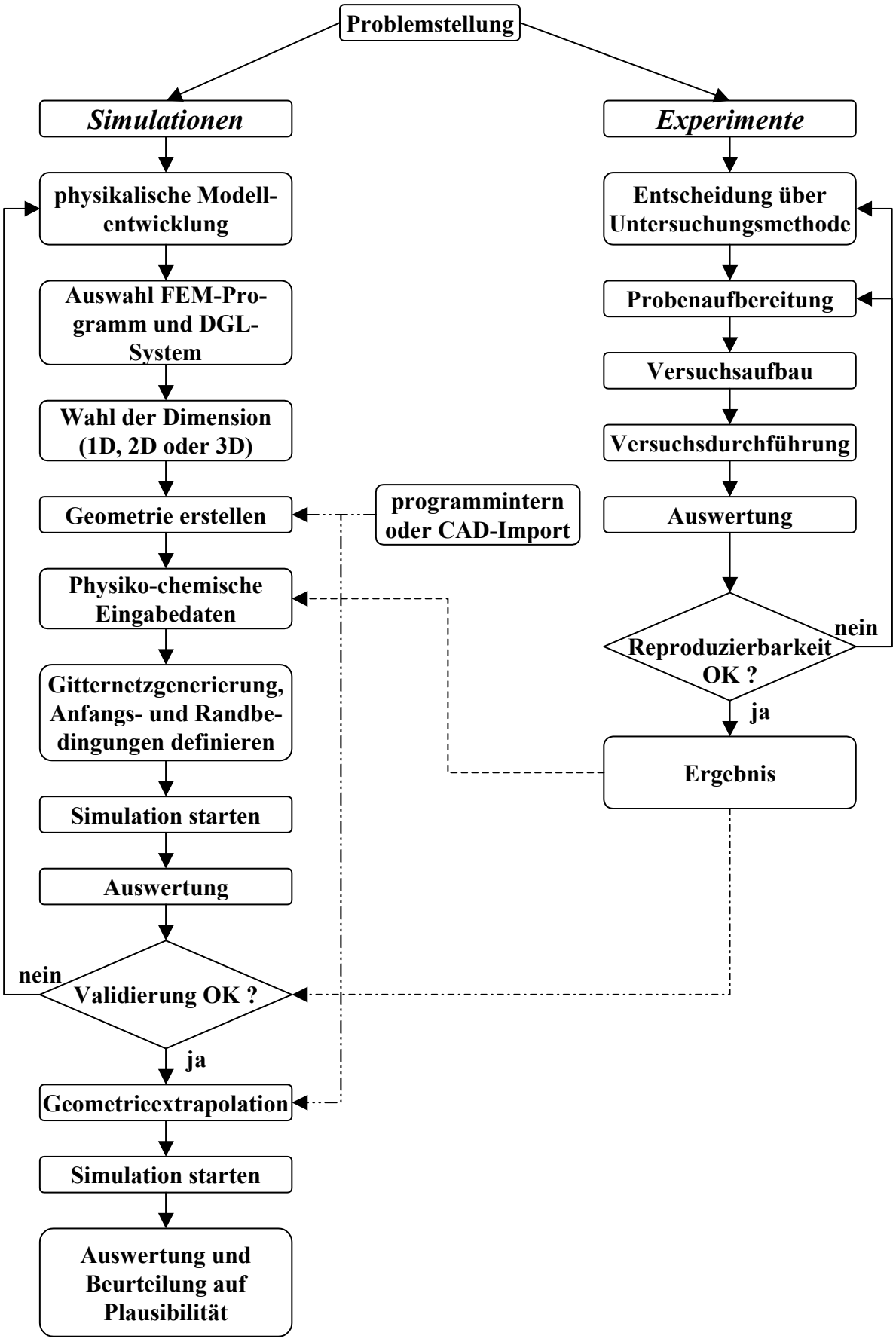

Bild 6: Fließschema zum Ablauf der experimentellen Untersuchungen und numerischen Simulationen

3.4.1 Selbstentzündungstemperatur (SET)

Für die Bestimmung der SET wurde ein Versuchsaufbau verwendet, wie er in Bild 7 dargestellt ist. Mit Hilfe von Trockenschränken der Firma Heraeus (natürliche Konvektion, Volumen 194 L und 410 L, Maximaltemperatur 300 °C) wurden die Proben unter isoperibolen Bedingungen gemäß der VDI Richtlinie 2263 [21] gelagert. Die Labortrockenschränke wurden zur Vorbereitung der Versuche vorgeheizt. Sobald die Temperatur im Ofen den Sollwert erreicht hatte, wurden die Proben in der Mitte des Ofens platziert. Während der gesamten Warmlagerung konnte der Temperaturverlauf in der Mitte der Schüttung und auf halber Distanz zwischen Probenrand und Ofenwand mit Hilfe von Thermoelementen aufgezeichnet werden. Vor und nach dem Versuch wurde mit einer Waage das Gewicht der Probe ermittelt.

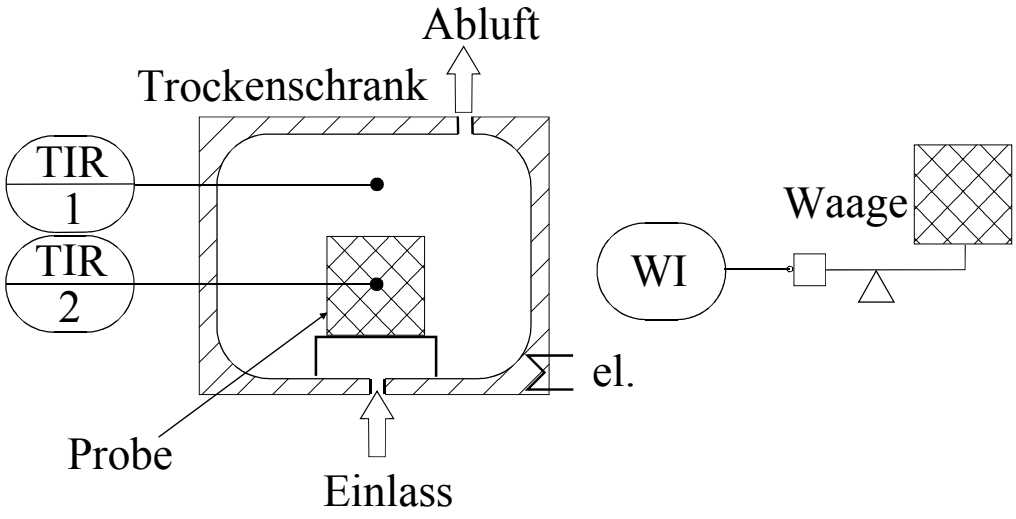

Bild 7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur

Nach der VDI Richtlinie 2263 wird als Zündung der Schüttung gewertet, wenn die Temperatur in der Mitte der Probe eine festgelegte Temperaturgrenze von 400 °C überschreitet. Eine weitere Bewertungsmethode findet häufig im angelsächsischen Raum Anwendung (European Standard prEN 15188 [69]). In diesem Fall wird als Zündung gewertet, wenn (unabhängig von der absoluten Temperatur in der Probe) der Temperaturunterschied zwischen Probenmitte und Umgebung + 60 K übersteigt. Sobald eine Probe bei einer bestimmten Lagerungstemperatur gezündet hatte, wurde in neuen Versuchen mit gleichem V/A-Verhältnis der Probe die Ofentemperatur solange reduziert, bis keine Zündung mehr beobachtet wurde. Die Differenz zwischen der niedrigsten Ofentemperatur, die zur Zündung geführt hat und der höchsten Ofentemperatur, die keine Zündung zur Folge hatte, betrug für alle Versuche 4 K. Die Selbst-

entzündungstemperatur SET ist nach der VDI-Richtlinie 2263 [21] definiert als höchste Lagerungstemperatur, die nicht zu einer Zündung der Schüttung führt. Aufgrund der iterativen Ermittlung der SET sind für die Bestimmung eines Wertes häufig 4 - 6 Versuche notwendig.
Als Probenbehältnisse wurden äquidistante Drahtnetzzylinder (d/h = 1) der Größen 31 mL, 100 mL, 200 mL, 400 mL, 800 mL, 1.600 mL, 3.200 mL, 6.400 mL und 12.800 mL verwendet. Für die Steinkohle aus dem Abbaugebiet GU (Fraktion C) war es ferner möglich, aus größeren Feststoffstücken Würfel verschiedener Kantenlängen (1 cm, 4 cm und 6 cm) mit Hilfe des Wasserstrahl-Verfahrens zu schneiden (Bild 8).

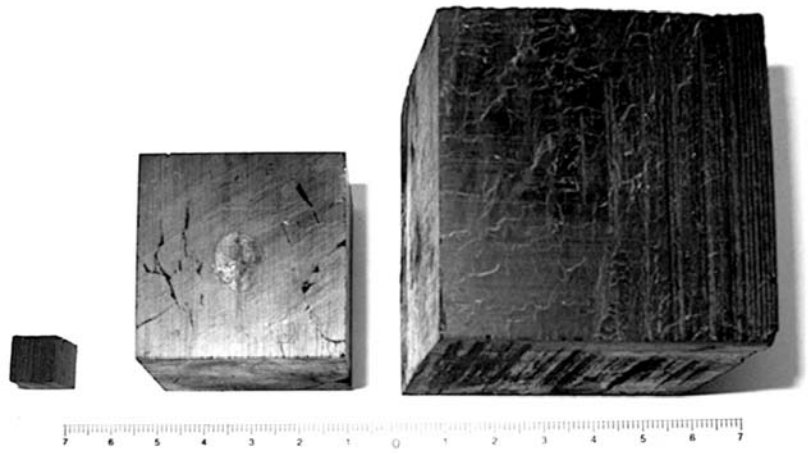

Bild 8: Probenwürfel (Steinkohle aus dem Abbaugebiet GU, Fraktion C)

3.4.2 Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils

Zur Bestimmung des Einflusses eines reduzierten Sauerstoffvolumenanteils (Inertisierung) in der Schüttgutumgebung auf die SET wurde der Versuchsaufbau in Bild 7 modifiziert. Dies ist in Bild 9 dargestellt.
Vor Beginn der Warmlagerung wurde das Gewicht der Probe ermittelt. In einem Vakuumtrockner (mit Pumpe P1) konnte anschließend die Probe evakuiert und somit die im Zwischenvolumen der Schüttung befindliche Luft entfernt werden. Daraufhin wurde Spülgas (Gemisch aus Druckluft und Stickstoff aus einer Flaschenbatterie) mit dem gewünschten Sauerstoffvolumenanteil in einer Mischkammer hergestellt und in den Vakuumtrockner geleitet. Rechnergesteuerte Strömungsregler erlaubten die Einstellung des Spülgasvolumenstromes (100 L/h).

Die so im Vakuumtrockner vorbereitete Probe wurde in den vorgeheizten Trockenschrank gestellt. Eine zusätzlich eingebaute Kammer aus Stahl innerhalb des Trockenschrankes hatte die Aufgabe, den Vorgang der Verminderung des Sauerstoffvolumenanteils in der Umgebung der Probe zu stabilisieren. Während der Warmlagerung wurde die Kammer durch einen Federmechanismus verschlossen gehalten. Zusätzlich wurde die Kammer durch temperaturbeständiges Klebeband abgedichtet, um einen definierten Sauerstoffvolumenanteil in der Kammer realisieren zu können.
Das Gas wurde vor dem Eintritt in die innere Kammer mit Hilfe einer Kupferrohrschlange auf die im Trockenschrank herrschende Temperatur vorgewärmt. Der erwärmte Spülgasstrom traf anschließend auf eine Prallplatte, die zu einer möglichst homogenen Verteilung in der Kammer führen sollte.

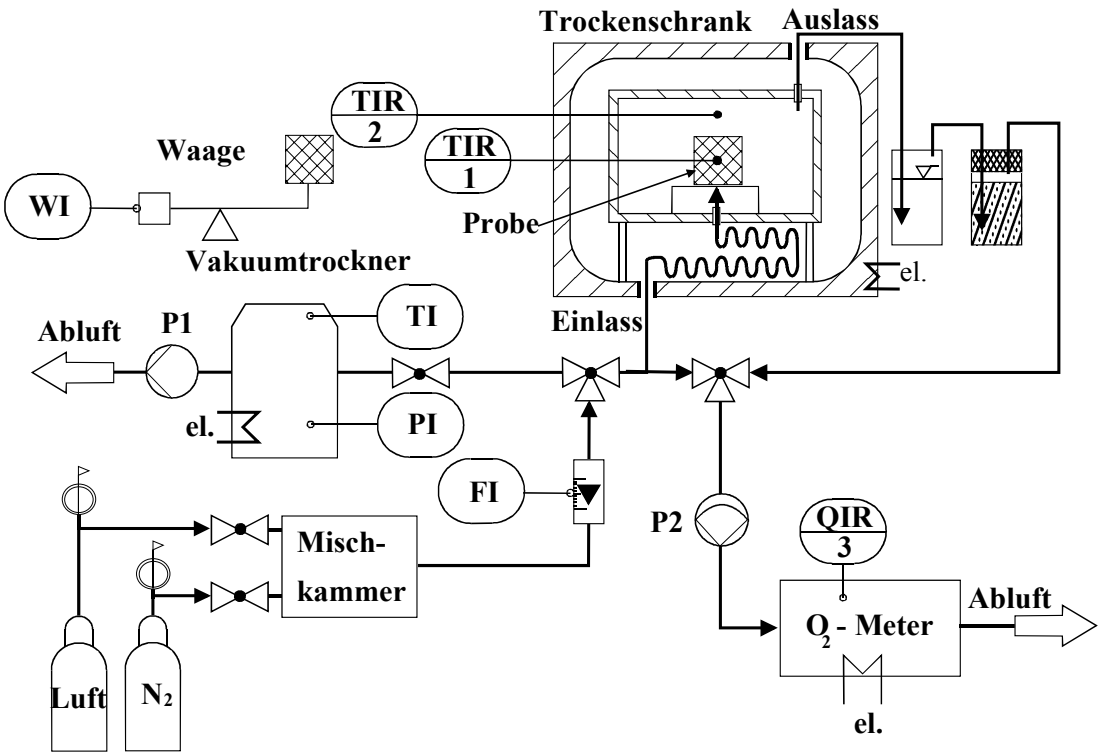

Bild 9: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil

Die Temperatur-Zeitverläufe in der Mitte der Schüttung und auf halber Distanz zwischen Probenrand und Ofenwand wurden mit Hilfe von Thermoelementen fortlaufend gemessen.
Aus dem Auslassstutzen der Kammer wurde der Abgasstrom mit Hilfe einer Membranpumpe (P2) kontinuierlich entnommen. Eine Gaswaschflasche und eine Flasche gefüllt mit Trock-

nungsperlen sorgten für eine Reinigung des Abgasstroms, bevor dieser in das Sauerstoffmessgerät (Typ Servomex) geleitet und der Sauerstoffvolumenanteil bestimmt wurde.
Nach dem Versuch wurde zur Ermittlung des Massenverlustes das Gewicht der Probe erneut gemessen.

Für diese Untersuchungen durfte eine Temperatur im Ofen von 280 °C nicht überschritten werden, da das Dichtungsmaterial der inneren Kammer keiner höheren Belastung standhielt. Aus diesem Grund wurden die experimentellen Untersuchungen nur mit Steinkohle aus dem Abbaugebiet WU (Fraktion A) durchgeführt, da im Vergleich mit den Fraktionen der anderen Abbaugebiete GU und RU mit den niedrigsten SET zu rechnen war. Als Probenkörper wurden äquidistante Drahtnetzzylinder (100 mL) verwendet.
Versuche bei reduziertem Sauerstoffvolumenanteil mit Braunkohle und Korkmehl wurden bereits von Schmidt et al. [37] - [38] und im Rahmen eigener Arbeiten [39] durchgeführt.

3.4.3 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit

Für beide Braunkohlefraktionen wurde in Experimenten der Einfluss einer erhöhten RH auf das Selbstentzündungsverhalten untersucht.
Die Versuche mit Fraktion A wurden in einem Klimaschrank der Firma Vötsch (Zwangskonvektion, Volumen 104 L) durchgeführt. Mit diesem Klimaschrank war es möglich, die Ofentemperatur und die RH unabhängig voneinander zu regeln ($-40\ °C < T_{Ofen} < 90\ °C$, $10\ \% < RH < 98\ \%$). Aufgrund des limitierten Volumens des Klimaschrankes, konnten in diesem Fall jedoch keine Versuche mit einem Probenvolumen von größer als 1.600 mL durchgeführt werden. Die Temperaturmessungen in Probenmitte und im Ofen wurde in gleicher Weise wie oben erläutert durchgeführt. Zusätzlich zur Temperaturmessung wurde ein Feuchtigkeitssensor zur Messung der RH während der Warmlagerungsversuche neben dem Thermoelement zur Messung der Ofentemperatur angebracht. Alle Proben wurden bei diesen Versuchen unterhalb ihrer SET bei niedrigen Werten der RH gelagert. Nachdem die Temperatur in Probenmitte den Wert der Ofentemperatur erreicht hatte, wurde die RH auf über 90 % erhöht, während die Ofentemperatur auf einem konstanten Niveau gehalten wurde. Aufgrund der Temperatur- und Volumenlimitierung des Trockenschrankes wurden diese Versuche nur mit Fraktion A durchgeführt, da sie von allen untersuchten Stoffen die niedrigsten SET aufwies und daher bei den zu untersuchenden V/A-Verhältnissen am ehesten mit einer Zündung

(induziert durch kondensierenden Wasserdampf and Adsorption von Wassermolekülen an Partikeloberflächen) zu rechnen war.

Der experimentelle Aufbau bei den Versuchen mit Fraktion B ist in Bild 10 dargestellt. Anstelle des Klimaschrankes wurde in diesem Fall ein Labortrockenschrank verwendet. Wie bei den Versuchen zur Bestimmung der SET, wurden die Temperatur-Zeitverläufe in der Mitte der Proben und auf halber Distanz zwischen Probenrand und Ofenwand gemessen.

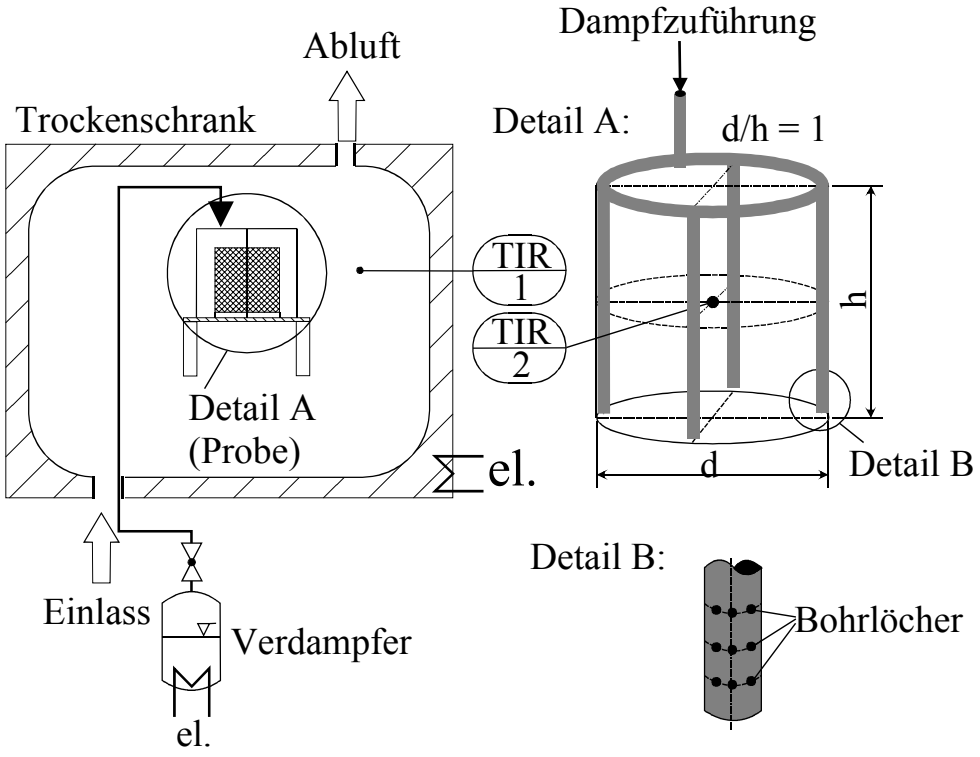

Bild 10: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Einflusses von kondensierendem Wasserdampf auf das Selbstentzündungsverhalten von Braunkohle

Zu dem Zeitpunkt, an dem die Temperatur im Zentrum der Probe den Wert der Ofentemperatur erreicht hatte, wurde gesättigter Wasserdampf durch ein System von ringförmig um den Probenzylinder angebrachten Düsen auf die Probe geleitet. Ein Verdampfer außerhalb des Ofens sorgte für die Bereitstellung eines Dampfmassenstroms von $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ kg/s. Die Versuchsreihen wurden bei unterschiedlichen Ofentemperaturen ausgeführt, die jedoch stets kleiner waren als die jeweilige SET.

3.4.4 Einfluss der Wasserzugabe

In diesen Versuchsreihen sollte der Einfluss einer Wasserzugabe („Regen“) auf die Schüttungsoberfläche während unterkritischer Lagerung von brennbaren Schüttgütern untersucht werden. Auch in diesem Fall galt es zu prüfen, ob die durch die Wasserzugabe und anschließende Adsorption von Wassermolekülen an den Partikeloberflächen freigesetzte Wärme einen Umschlag in überkritisches Verhalten verursachen kann.

Die Versuche wurden mit Braunkohle in äquidistanten Drahtnetzzylindern verschiedener Größen durchgeführt, wobei die Temperatur-Zeitprofile ebenfalls in der Mitte der Schüttung und auf halber Distanz zwischen Schüttungsrand und Ofenwand kontinuierlich aufgezeichnet wurden. Alle Proben wurden unterkritisch gelagert, wobei die Temperatur des Ofens stets auf einen Wert unterhalb der dem jeweiligen Volumen zuzuordnenden SET eingestellt wurde. Sobald in der Mitte der Probe die höchste Temperatur der Aufheizphase erreicht war, wurden ca. 1.000 mL Wasser auf die Oberfläche der Proben gegeben. Die Temperatur des zugegebenen Wassers hatte bei allen Versuchen den Wert der Ofentemperatur. Die Versuche wurden bei verschiedenen Ofentemperaturen durchgeführt.

In Vorversuchen galt es, die durch Adsorption von Wasser freigesetzte Wärme zu quantifizieren. Die Adsorptionswärme wurde jeweils in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchte und der zugeführten Wassermenge ermittelt, da bei niedriger Anfangsfeuchte aufgrund der größeren freien Oberfläche mit deutlich höherer Adsorptionswärme zu rechnen war (siehe Kapitel 2). Der Versuchsaufbau ist dargestellt in Bild 11.

Für die Bestimmung des Einflusses der Anfangsfeuchtigkeit des Materials auf die Adsorptionswärme wurden die Proben bei 60 °C unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Trocknungszeit wurde dafür variiert und lag zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen.
Die Anfangstemperaturen der zu untersuchenden Braunkohle und Wasser wurden vor den Versuchen gemessen. Anschließend wurden 0,1 kg der Braunkohle in einem Dewar-Gefäß platziert und Wasser zugegeben. Mit Hilfe eines Rührers konnte in ca. 30 s ein homogenes Kohle/Wasser-Gemisch erzeugt und gleichzeitig die Temperaturmessung gestartet werden. Die Versuche wurden für mehrere Anfangsfeuchteanteile und verschiedene prozentuale Wasserzugaben durchgeführt. Die durch die Adsorption der Wassermoleküle hervorgerufene

Temperaturerhöhung wurde auf die Mischungstemperatur T_m bezogen, die sich beim Kontakt zweier Medien einstellt (hier Kohle mit Wasser; Umformung der Gleichung (11) nach T_m).

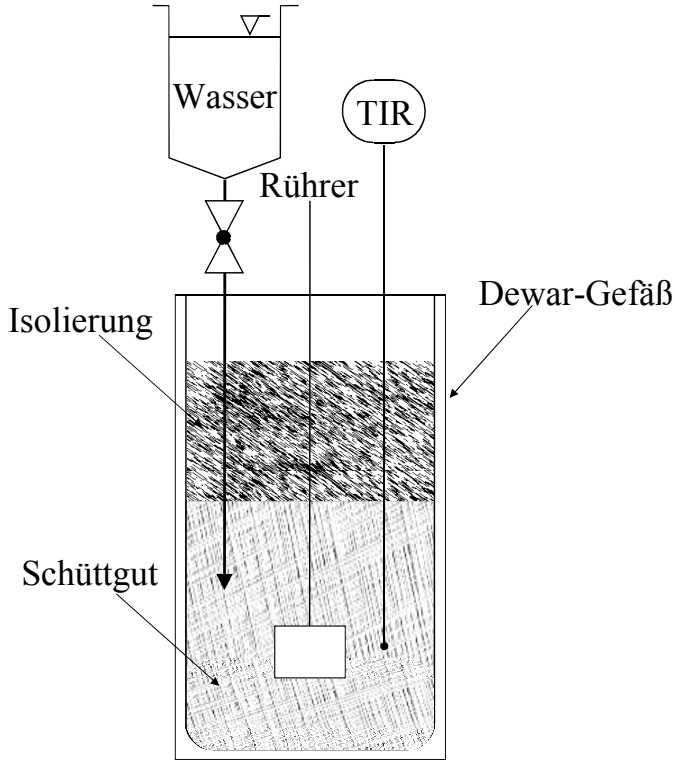

Bild 11: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Adsorptionswärmen bei der Benetzung von Braunkohle mit Wasser

3.4.5 Einfluss der Konvektion

In diesen Versuchsreihen sollte zum einen der Einfluss einer gleichförmigen Umströmung einer Schüttung auf die SET und zum anderen der Einfluss einer einseitigen Anströmung auf die Zündortverschiebung während überkritischer Lagerungsbedingungen experimentell untersucht werden.

Für die Bestimmung des Einflusses einer gleichförmigen Umströmung einer Schüttung auf die SET wurde der in Bild 12 dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

Während der gesamten Warmlagerung konnte der Temperaturverlauf in der Mitte, auf halben Radius, am Rand der Schüttung und in der Ofenkammer mit Hilfe von Thermoelementen aufgezeichnet werden.

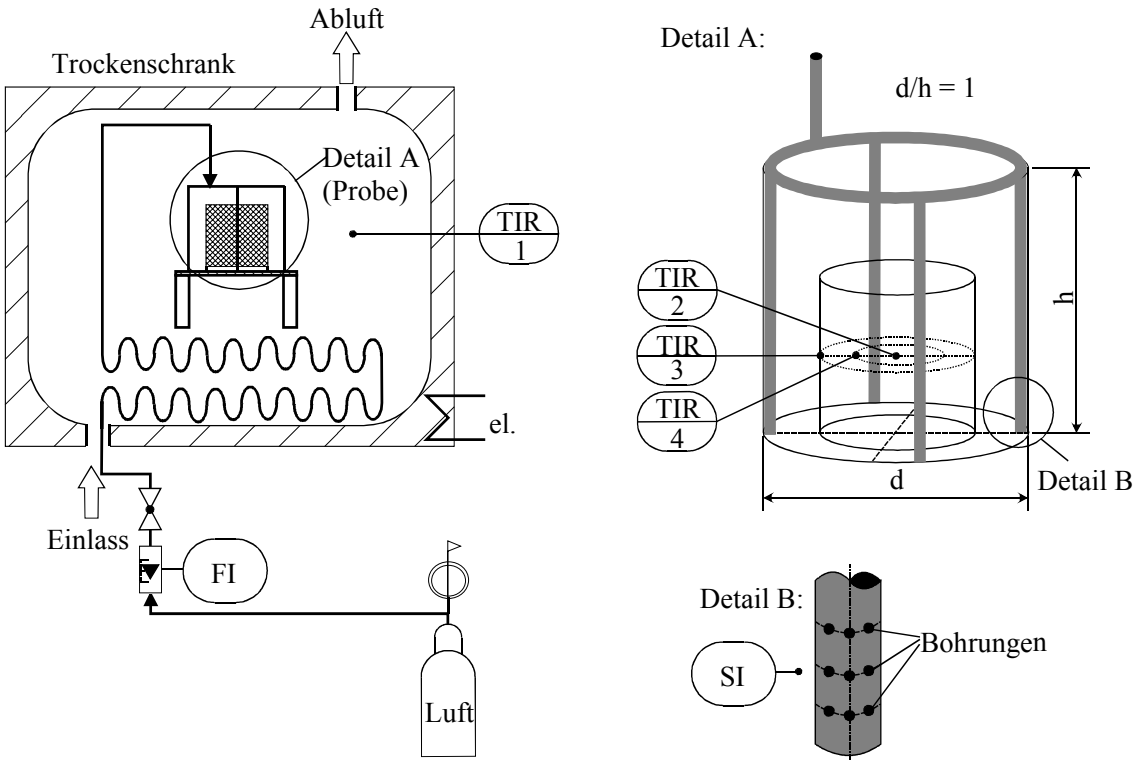

Bild 12: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur in Abhängigkeit von einer gleichförmigen Umströmungsgeschwindigkeit

Für diese Versuchsreihen wurde das Ofen-Thermoelement speziell kalibriert und lieferte im Temperaturintervall von 30 °C < T < 200 °C eine maximale Abweichung von 0,1 K. Aus diesem Grund konnte zur Bestimmung der SET die Ofentemperaturdifferenz zwischen „Zündung“ und „Nicht-Zündung“ bei diesen Versuchsreihen auf 1 K reduziert werden. Als Probenbehälter wurden äquidistante Drahtnetzzylinder (400 mL) gewählt, wobei Braunkohle der Fraktion B und Korkmehl zur Verwendung kamen. Mit Hilfe eines Ringdüsensystems konnte die Probe gleichmäßig von vier Seiten mit auf Ofentemperatur vorgewärmter Druckluft angeströmt werden. Die Austrittsgeschwindigkeit der Druckluft aus den Ringdüsen wurde mit Hilfe eines Flügelradanemometers gemessen. Tabelle A-8 im Anhang zeigt die durchgeführten Versuche für Braunkohlestaub und Korkmehl in Abhängigkeit von der gewählten Spülrate.

Die schematische Versuchsanordnung zur Bestimmung des Einflusses der Konvektion auf den Ort der Zündung und das Abbrandverhalten während einer überkritischen Warmlagerung ist in Bild 13 dargestellt.

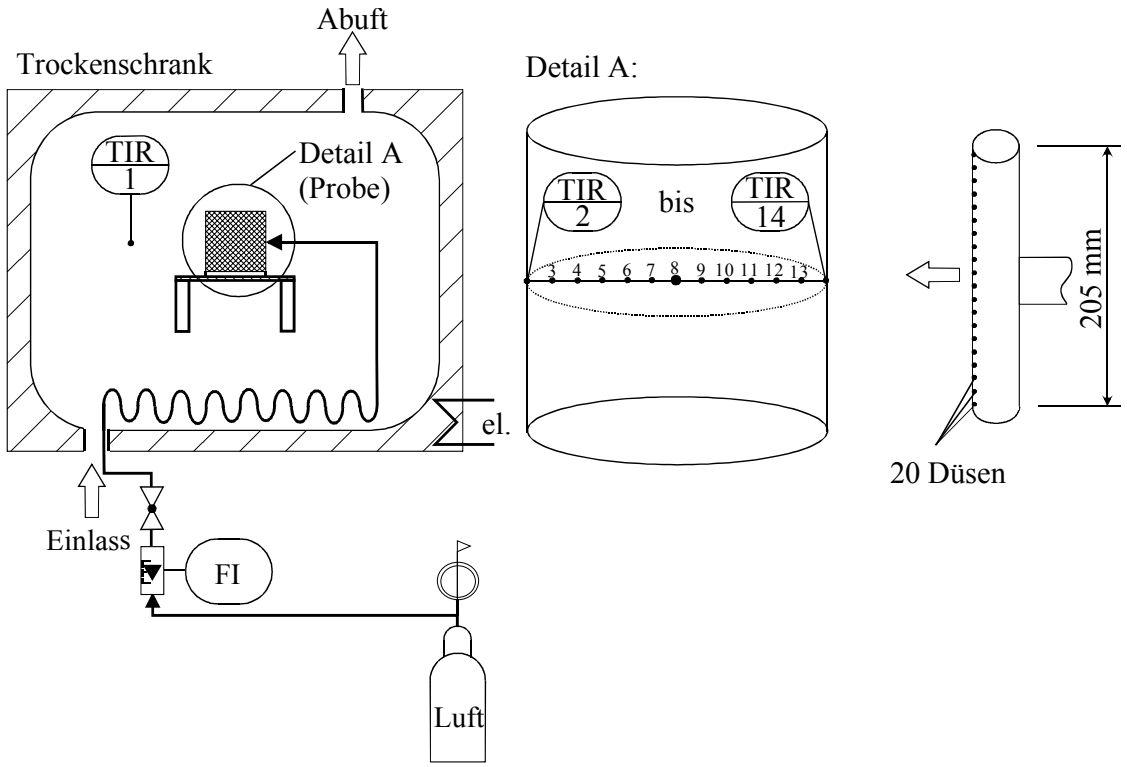

Bild 13: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Einflusses einer einseitigen Anströmung der Schüttung auf den Ort der Zündung

In Bild 14 ist der Innenraum eines Trockenschrankes inklusive Versuchsaufbau mit Probenzylinder, Anbringung der Thermoelemente im Probenkörper , Luftvorwärmung und Luftaustritt zu erkennen.

Der Zündort ist hierbei definiert als der Ort innerhalb der Schüttung, an dem als erstem eine Temperatur von 150 °C überschritten wird. Dies kann als grobes Kriterium für einen anlaufenden Schwelbrand verwendet werden kann. Bei einer Lagerungstemperatur geringfügig oberhalb der SET und bei allseitig gleichmäßigem Wärme- und Stoffübergang liegt der Zündort stets im Mittelpunkt der Schüttung. Eine Verschiebung des Zündortes tritt durch zwei Umstände ein: Erstens durch eine Erhöhung der Lagerungstemperatur auf einen Wert deutlich oberhalb der SET (einige 10 K Differenz) und zweitens durch einen ungleichmäßigen Wärme- und Stoffübergang, wie er beispielsweise bei einseitiger erzwungener Anströmung der Schüttung zustande kommt. Bei den hier vorgestellten Experimenten wurden die Probenbehälter während der isoperibolen Warmlagerungsversuche gezielt von einer Seite mit vorgewärmter Luft angeströmt (1.000 L/h), wobei die Lagerungstemperatur nur einige Kelvin oberhalb der SET lag.

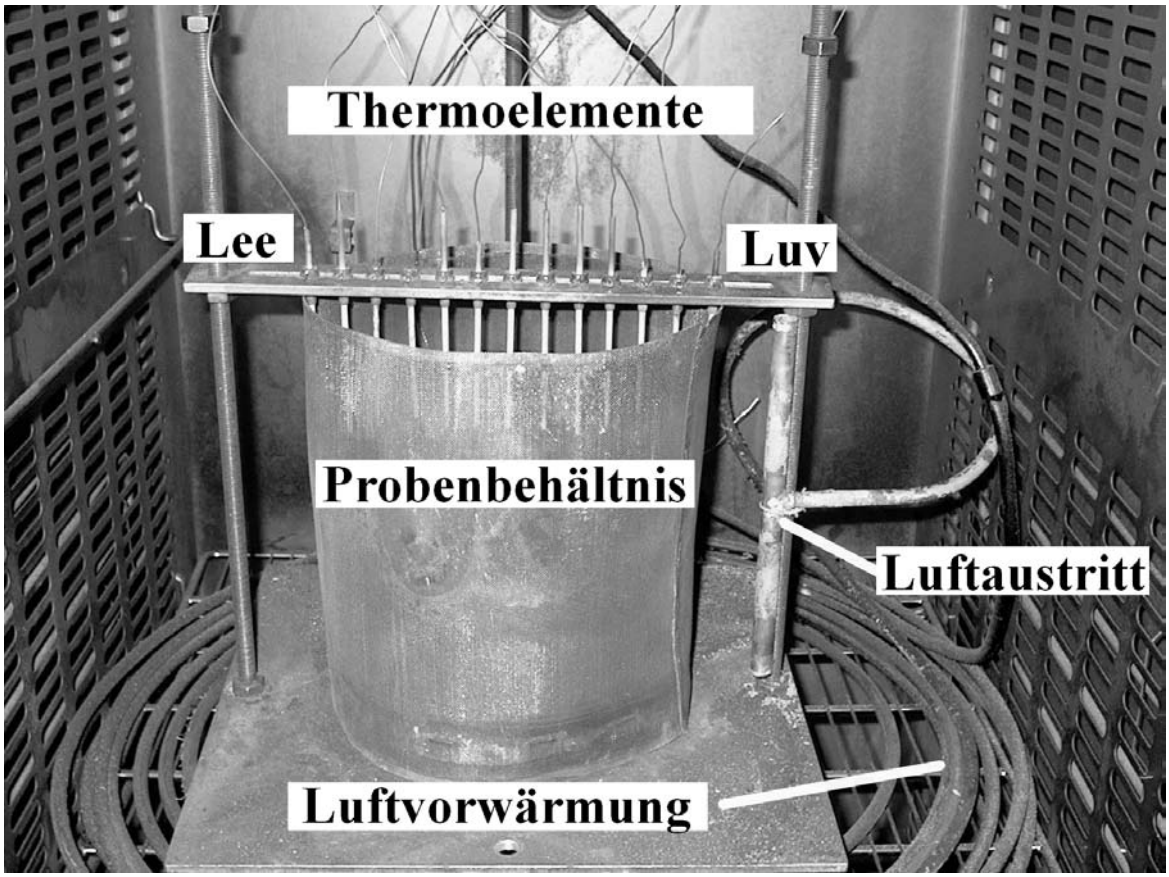

Bild 14: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Einflusses einer einseitigen Anströmung der Schüttung auf den Ort der Zündung

Die Verteilung der Druckluft auf der gewählten Probenseite erfolgte über ein vertikal angeordnetes Rohr mit gleichmäßig verteilten Bohrungen. Als Versuchsmaterial diente hierbei Braunkohle der Fraktion B.

Um in weiteren Versuchen den Einfluss des Neigungswinkels der Probe auf den Ort der Zündung bei gezielter Anströmung zu untersuchen, wurden verschiedene Behälter mit dem selben Verhältnis von $V/A = 0{,}0266$ m verwendet (quadratische Pyramidenstümpfe, Würfel und äquidistanter Zylinder). Bild 15 zeigt die verwendeten Geometrieformen, Tabelle A-9 im Anhang enthält die dazugehörigen Abmaße der Behälter.

Mit Hilfe von Thermoelementen wurden die Temperatur-Zeitverläufe im Ofen und in den Proben kontinuierlich gemessen. Um den Wärmetransport aus der Schüttung zu minimieren, wurden die Thermoelemente während der Messung mit Keramikröhrchen umschlossen. Die Anordnung der Thermoelemente in den Proben geht aus Tabelle A-10 im Anhang hervor, wobei stets auf einer Ebene (Hälfte der Höhe) gemessen wurde (vgl. Bild 13). In allen Versuchen befand sich das Thermoelement 2 auf der vom Wind abgewandten Seite (Lee), während die jeweils höchste Nummer auf der Seite der direkten Anströmung (Luv) angebracht wurde.

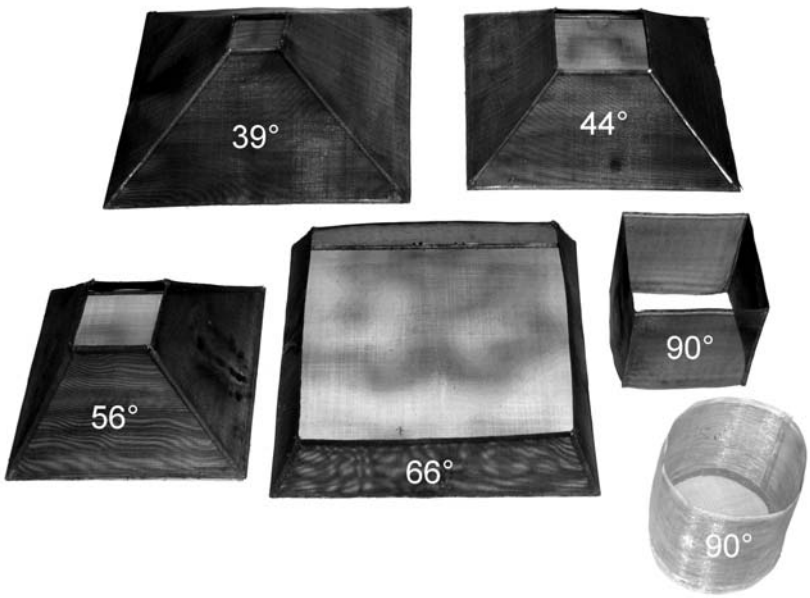

Bild 15: Versuchsgeometrien mit verschiedenen Neigungswinkeln der Schüttungen bei einem konstanten Verhältnis von V/A = 0,0266 m

3.5 Kinetische Parameter

Nach einer Umformung von Gleichung (3) erhält man Gleichung (13), mit deren Hilfe sich die scheinbare Aktivierungsenergie E und der präexponentielle Faktor k_0 der Oxidationsreaktion bestimmt lassen:

$$\ln\left(\delta_c \cdot \frac{SET^2}{r^2}\right) = -\frac{E}{\Re} \cdot \frac{1}{SET} + \ln\left(\frac{E}{\Re} \cdot \frac{\Delta H \cdot \rho_S \cdot k_0}{\lambda_S}\right). \tag{13}$$

Für die Bestimmung der beiden Parameter ist die Kenntnis der SET für verschiedene V/A-Verhältnisse notwendig. Diese müssen experimentell bestimmt werden. Wird in dem Diagramm $\ln(\delta_c \cdot SET^2/r^2)$ über SET^{-1} aufgetragen, ergibt sich nach Gleichung (13) eine Gerade. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt können die scheinbare Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor ermittelt werden. Bild 16 zeigt dieses Diagramm exemplarisch für Braunkohle der Fraktion B.

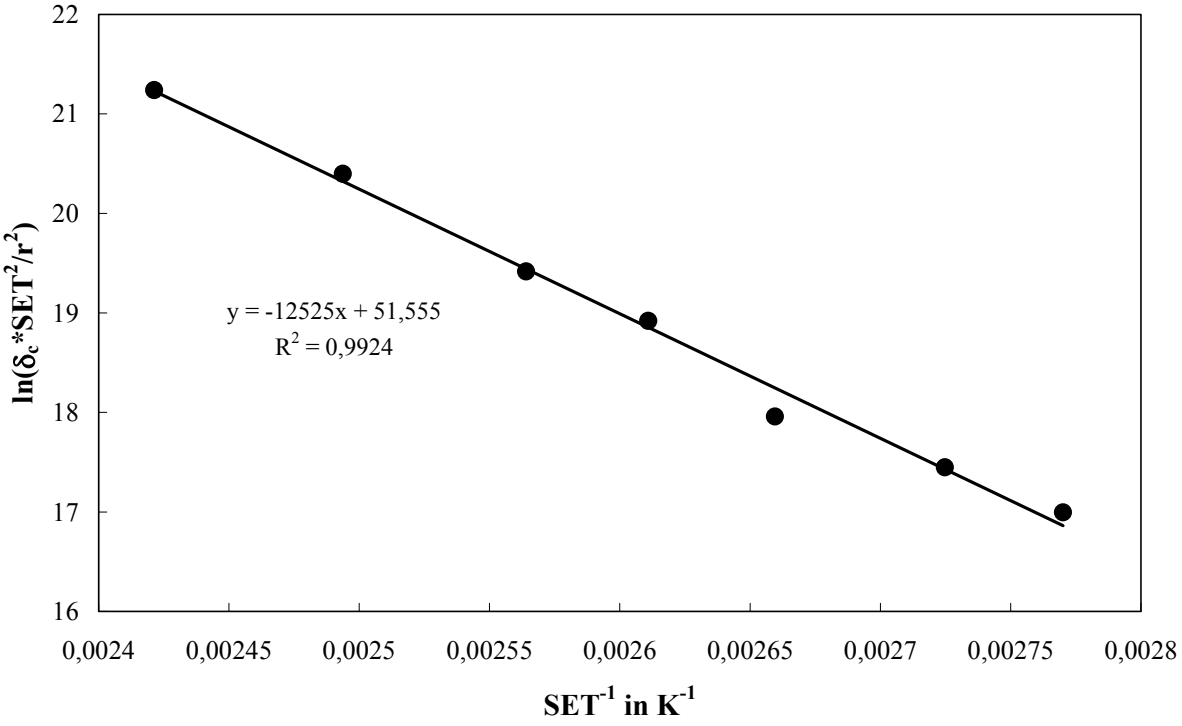

Bild 16: SET von Braunkohle (Fraktion B) nach Frank-Kamenetzkii

3.6 Ergebnisse experimenteller Untersuchungen

3.6.1 Selbstentzündungstemperaturen

Die Bewertung der experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung der SET hinsichtlich „Zündung“ und „Nicht-Zündung“ wurde bei Braunkohle und Korkmehl nach der Empfehlung der VDI-Richtlinie 2263 [21] und des European Standard prEN 15188 [69] durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1). Es ist demnach von einer Zündung des Materials auszugehen, wenn die Temperatur in Probenmitte während der Warmlagerung 400 °C überschreitet oder eine Temperaturdifferenz zwischen Probenmitte und Umgebung von mehr als + 60 K erreicht wurde.
Bild 17 zeigt exemplarisch die Temperatur-Zeitverläufe von zwei Braunkohleproben (Fraktion B, 3.200 mL) bei Nicht-Zündung (Ofentemperatur = 100 °C) und Zündung (Ofentemperatur = 104 °C).

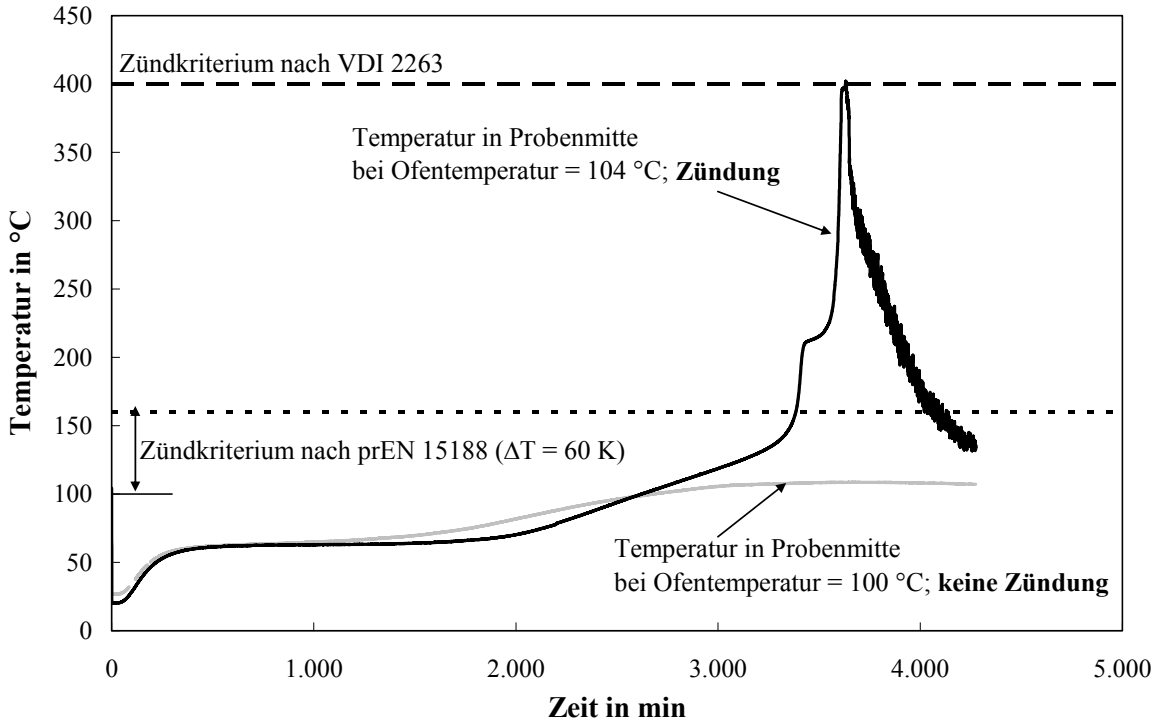

Bild 17: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von zwei Braunkohleproben (Fraktion B, 3.200 mL, bei einer Ofentemperatur von 100 °C und 104 °C)

Sowohl nach [21] als auch nach [69] konnte hierbei eindeutig zwischen Zündung und Nicht-Zündung unterschieden werden. Dies galt für alle Versuche mit Braunkohle und Korkmehl.

Bei Messungen mit Steinkohle (kompakte, würfelförmige Probenkörper) konnte jedoch eine klare Unterscheidung nach den o.g. Kriterien zwischen Zündung und Nicht-Zündung bei einigen Versuchen nicht getroffen werden. Für diese Fälle mussten weiterreichende Kriterien ermittelt werden.

Bei Betrachtung des Temperatur-Zeitverlaufes in Bild 18 ist bei einer Bewertung nach [21] und nach [69] nicht von einer Zündung der Probe auszugehen, da weder eine Temperatur in der Probenmitte von 400 °C überschritten, noch eine Temperaturdifferenz zwischen Probenmitte und Umgebung von + 60 K erreicht wurde. Eine Wägung im Anschluss an diesen Warmlagerungsversuch ergab jedoch einen vergleichsweise hohen Massenverlust von ca. 37 %. Darüber hinaus brach der Steinkohlewürfel auseinander und wies zahlreiche Klüfte und Risse auf. Der Würfel hatte ferner eine starke Verfärbung und enthielt Ascheschichten.

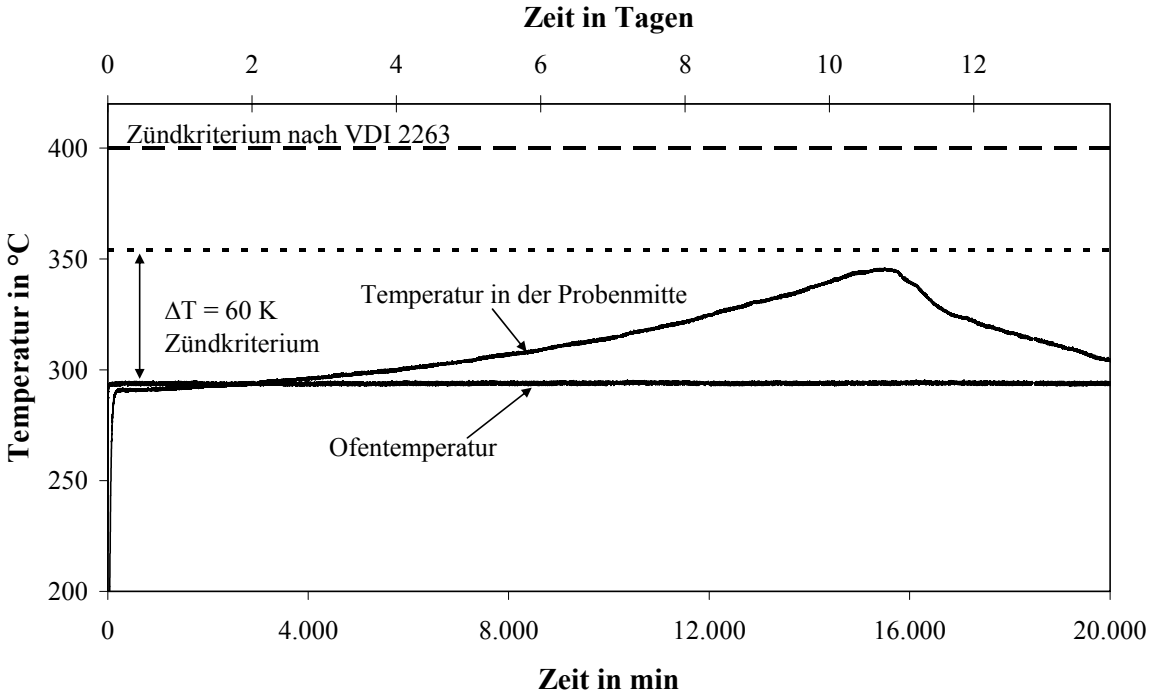

Bild 18: Temperatur-Zeitverlauf im Zentrum eines Würfels mit 6 cm Kantenlänge (Steinkohle, Abbaugebiet GU) bei einer Ofentemperatur von 294 °C

Dies alles deutete auf erfolgte exotherme Reaktionen in der Probe hin, die in diesem Fall über eine lange Zeit auftraten (das Temperaturmaximum von 345 °C wurde erst nach etwas mehr als 10,5 Tagen erreicht). Der Versuch ist daher als Zündung zu werten. Für diesen Würfel lies sich eine SET von 290 °C bestimmen.

Der umgekehrte Fall wird in Bild 19 deutlich. Ein Warmlagerungsversuch von Steinkohlenstaub (GU, Fraktion A, 200 mL) bei einer Ofentemperatur von 233 °C wurde hierbei als Nicht-Zündung gewertet, obwohl eine maximale Temperatur in Probenmitte von 422 °C und eine maximale Temperaturdifferenz zwischen Probenmitte und Umgebung von $\Delta T = 189$ K erreicht wurde. Dies war darauf zurückzuführen, dass weder eine Verfärbung des Materials noch ein signifikanter Massenverlust (0,5 %) oder Aschebildung beobachtet werden konnten.

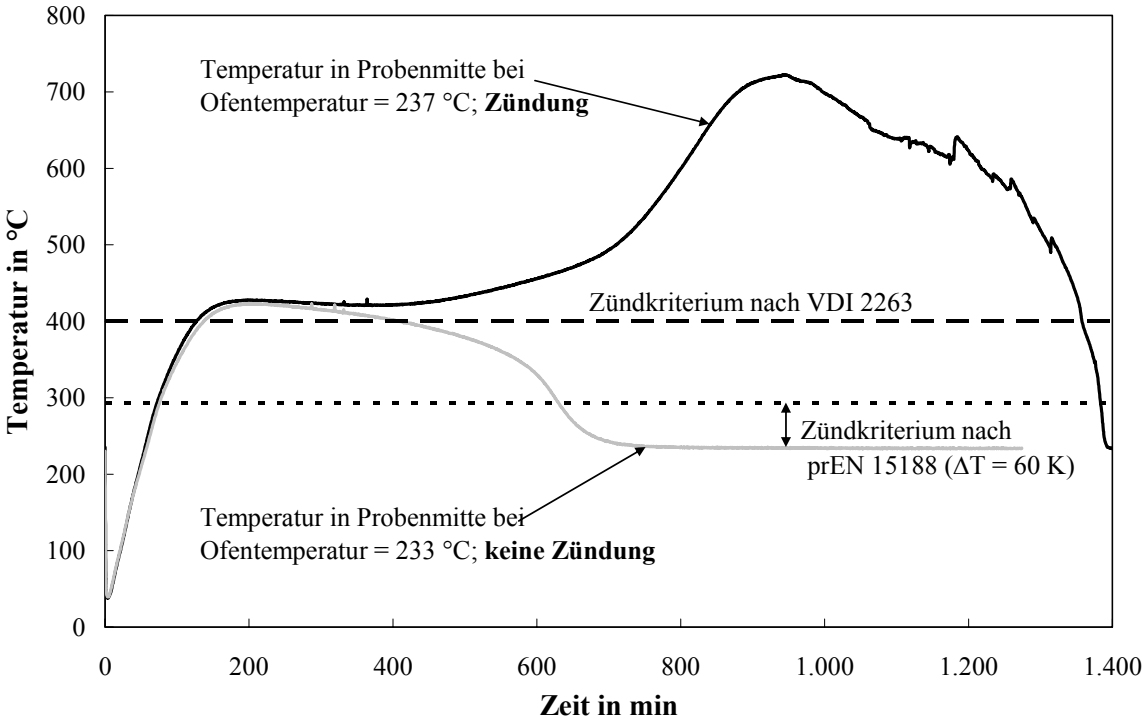

Bild 19: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von zwei Steinkohleproben (GU, Fraktion A, 200 mL, bei einer Ofentemperatur von 233 °C und 237 °C)

Eine Erhöhung der Umgebungstemperatur auf 237 °C bei einer zweiten Probe gleichen Volumens führte zu einer eindeutigen Zündung, wobei diese Probe nach dem Versuch vollständig verascht vorlag.

Ein ähnliches Ergebnis wurde mit 400 mL Steinkohlenstaub der Fraktion A aus dem Abbaugebiet RU erzielt (siehe Bild 20). Auch in diesem Fall wurde ein Versuch bei einer Ofentemperatur von 184 °C als Nicht-Zündung gewertet, obwohl die Kriterien nach [21] und nach [69] auf eine Zündung deuteten. Nach diesem Versuch konnten keine Verfärbungen (Aschebildung) beobachtet werden. Eine Erhöhung der Ofentemperatur in einem neuen Versuch bei gleichem Volumen auf 188 °C führte zu deutlich höheren Temperaturen in der Schüttungsmitte verbunden mit einem Massenverlust von 75,5 %.

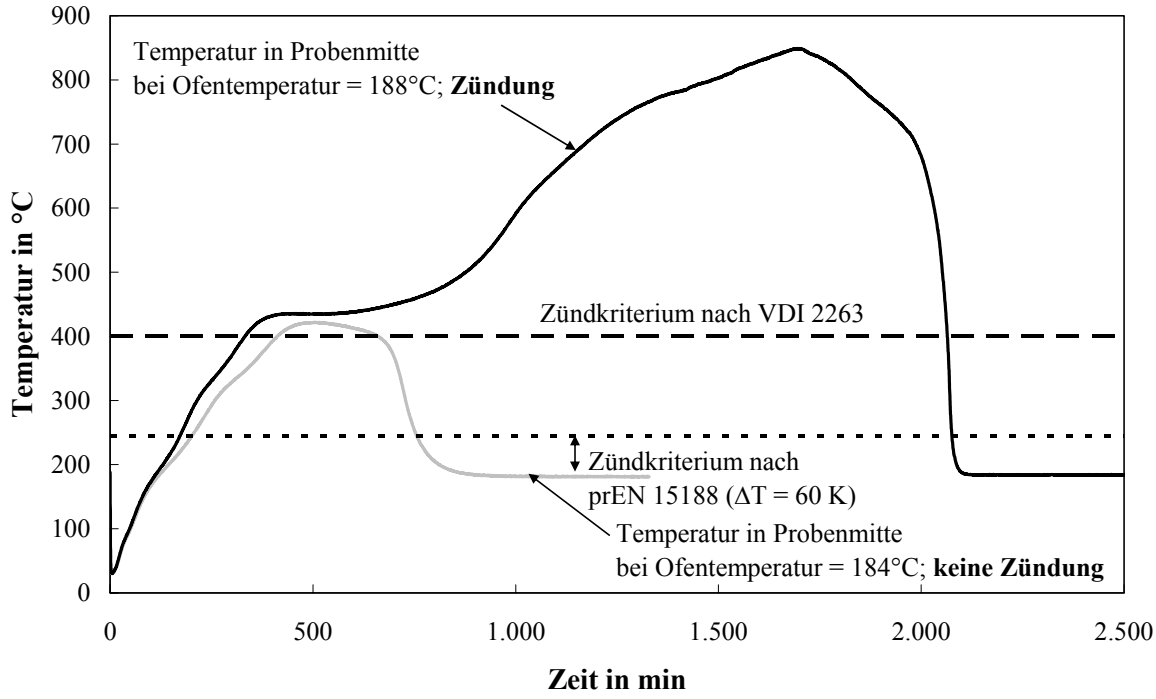

Bild 20: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von zwei Steinkohleproben (RU Fraktion A, 400 mL, bei einer Ofentemperatur von 184 °C und 188 °C)

Die in Bild 19 und Bild 20 dargestellten Temperaturverläufe der Steinkohlenstäube stellen Extremfälle dar, da bei Nicht-Zündungen größtenteils nur Maximaltemperaturen zwischen 300 °C und 400 °C gemessen wurden. Trotz dieser starken exothermen Effekte bei den untersuchten Steinkohlen wurde nur dann von einer Zündung ausgegangen, wenn nach dem Versuch Aschebildung und ein signifikanter Massenverlust beobachtet wurden.
Bei einigen Versuchen mit Steinkohle, die nicht als Zündung gewertet wurden, konnten im Anschluss an die Warmlagerungen leichte Massenzunahmen von < 2 % beobachtet werden. Dies kann nach Wang et al. [10] auf die physikalische und chemische Sorption von Sauerstoff zurückzuführen sein.

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen von Warmlagerungsversuchen geht hervor, dass eine zweifelsfreie, auf alle Stoffe und Bedingungen übertragbare Einstufung als Zündung und Nicht-Zündung gemäß der VDI-Richtlinie 2263 [21] und des European Standard prEN 15188 [69] nicht erfolgen kann. Es ist aber möglich und daher sinnvoll, durch Betrachtung einer Kombination von Zündkriterien anstelle eines einzigen Zündkriteriums die Sicherheit bei der Beurteilung zu erhöhen. Die Feststellung basiert auf dem Temperatur-Zeitverlauf, dem Aus-

sehen der Probe und dem Massenverlust nach dem Versuch. Deuten mehrere dieser drei Kriterien auf stark oxidative Prozesse hin, ist eine Einstufung als Zündung angemessen.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung der SET der verwendeten Materialien sind nach der VDI-Richtlinie 2263 [21] im Diagramm log(V/A) über SET^{-1} in Bild 21 und Bild 22 dargestellt. In Tabelle A-11 und Tabelle A-12 im Anhang sind die Werte der Selbstentzündungstemperaturen aufgelistet.

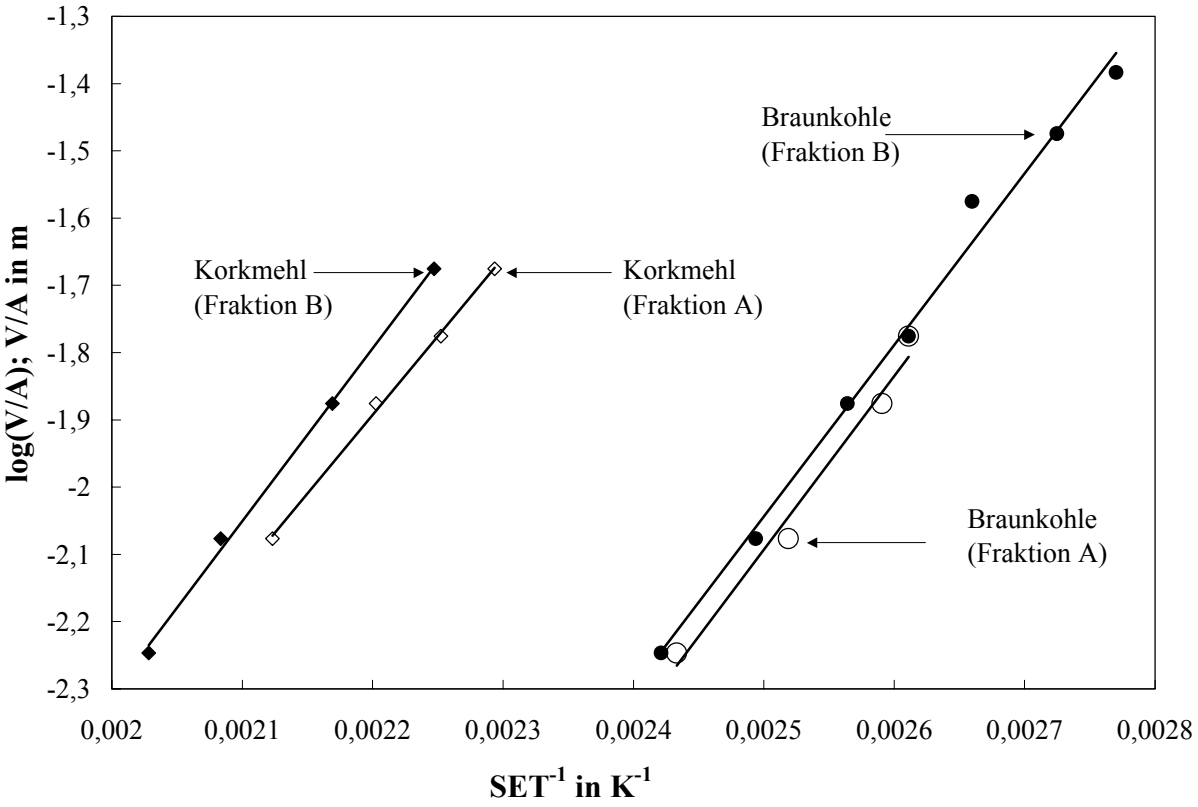

Bild 21: Experimentell ermittelte Selbstentzündungstemperaturen SET in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis für Braunkohle (Fraktionen A und B) und Korkmehl (Fraktionen A und B); Daten von Korkmehl der Fraktion B aus Schmidt [20]

Aus beiden Diagrammen ist die Abhängigkeit der SET vom V/A-Verhältnis der Schüttung ersichtlich. Für alle untersuchten Materialien konnte bei der jeweiligen Partikelgrößenfraktion mit steigendem V/A-Verhältnis eine fallende SET festgestellt werden. Dieses Verhalten ist auf die Erhöhung des Wärmeleitwiderstandes der Schüttung mit zunehmendem V/A-Verhältnis zurückzuführen.

Aus Bild 21 und Bild 22 ist ferner der Einfluss der Partikelgröße auf die SET zu erkennen. Für alle untersuchten Stäube nahm die SET bei konstantem V/A-Verhältnis mit abnehmender

Partikelgröße ab. Dies ist mit der deutlich erhöhten aktiven Oberfläche bei kleineren Partikeln zu begründen.

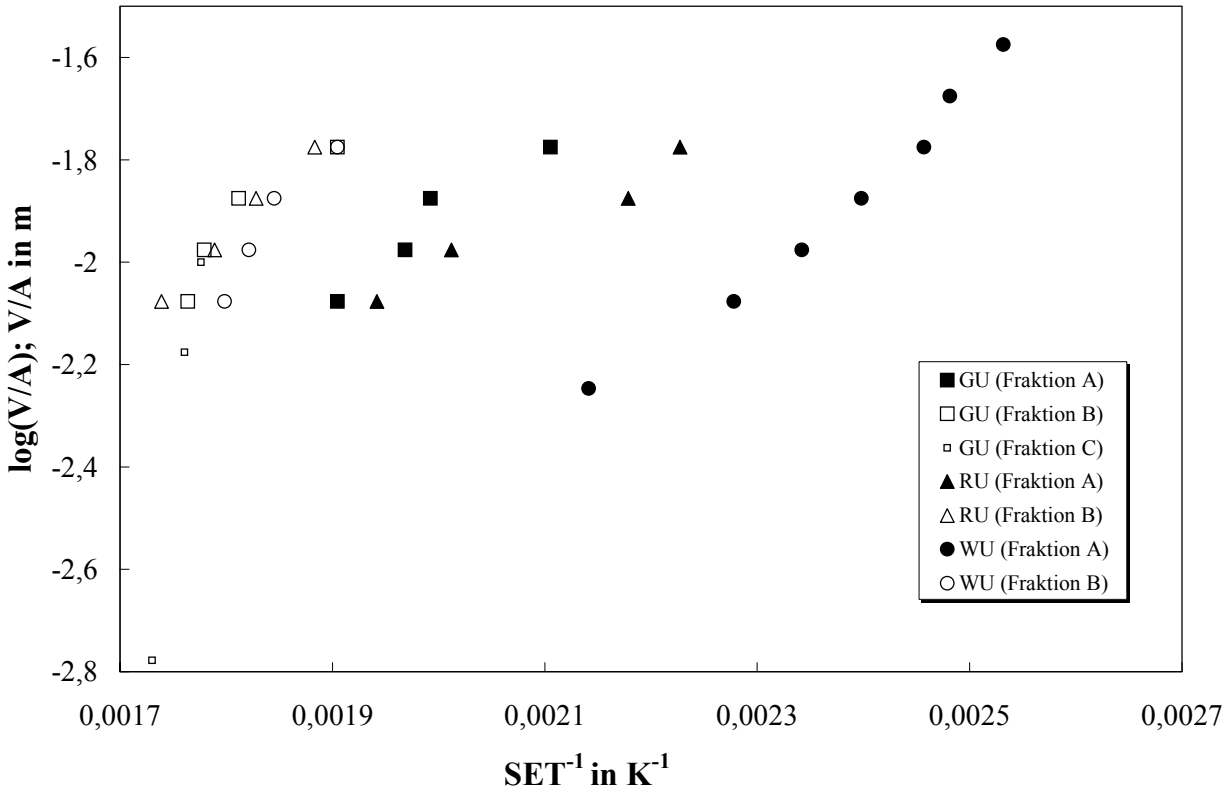

Bild 22: Experimentell ermittelte Selbstentzündungstemperaturen SET in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis für Steinkohlen aus den Abbaugebieten GU, RU und WU (Fraktionen A, B und C)

War der Unterschied zwischen den SET der feinen Fraktion A und der groben Fraktion B bei Braunkohle und Korkmehl noch vergleichsweise gering, so konnte insbesondere bei den untersuchten Steinkohlen eine deutlich höhere durchschnittliche Differenz (Gleichung (14)) der SET festgestellt werden:

$$\overline{\Delta SET}_{Stoff} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^{N} (SET_B - SET_A)_{j,Stoff} , \qquad (14)$$

	Steinkohle				
	GU	RU	WU	Braunkohle	Korkmehl
$\overline{\Delta SET}_{Stoff}$	49 K	73 K	121 K	3 K	8 K .

In Gleichung (14) ist N die Anzahl der untersuchten Volumina und j der Laufindex.

Beim Vergleich der Werte für die Steinkohlen fällt auf, dass die $\overline{\Delta SET}_{WU}$ für die Kohle aus dem Abbaugebiet WU besonders hoch ist. Dies könnte auf den relativ hohen Anteil an feinem Staub (Fraktion A mit 33,63 % < 20 µm) bei dieser Fraktion zurückzuführen sein (siehe Tabelle A-3 im Anhang).

Des weiteren lagen die SET der Fraktionen B von den Steinkohlen sehr dicht beieinander. Da diese Fraktionen sehr geringe Feinstaubanteile aufwiesen (und damit geringe aktive Oberflächen), könnten die Einflüsse der Stoffeigenschaften der Kohlen auf die jeweiligen SET durch die Einwirkungen der größeren Partikeldurchmesser hierbei dominiert worden sein.

Die Unterschiede in den Partikelgrößen der untersuchten Fraktionen wirkten sich auch auf die Stoffwerte und kinetischen Parameter der Materialien aus.

Mit Ausnahme von Korkmehl konnte für alle untersuchten Materialien ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender mittlerer Partikelgröße festgestellt werden. Da gemischte Schüttungen einen höheren Feststoffanteil aufweisen (Auffüllen der Lückenvolumina mit kleineren Partikeln), steigt die integrale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung an, da Feststoffe im Vergleich zu Luft eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen. Bei Korkmehl konnte keine signifikante Änderung der Wärmeleitfähigkeit bei Veränderung der Partikelgröße gemessen werden.

Ähnliche Ergebnisse wurden hinsichtlich der Schüttdichte erzielt. Bei allen untersuchten Materialien stieg die Schüttdichte mit zunehmender mittlerer Partikelgröße an. Dies war auf das Auffüllen der Zwischenvolumina mit den kleineren Partikeln bei den groben Schüttungen (Fraktionen B) zurückzuführen.

Für die untersuchten Stoffe konnte des weiteren eine Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie E und des präexponentiellen Faktors k_0 mit der Partikelgröße festgestellt werden. Außer der untersuchten Braunkohle wurde für alle Stoffe ein Anstieg der Aktivierungsenergie mit zunehmender Partikelgröße beobachtet.

Des weiteren wäre ein Abfall des präexponentiellen Faktors mit zunehmender Partikelgröße (kleinere aktive Oberfläche) zu erwarten gewesen. Die Versuche mit den Steinkohlen und Korkmehl haben jedoch ein entgegengesetztes Verhalten gezeigt, der präexponentielle Faktor mit stieg zunehmender Partikelgröße an.

Dieses Verhalten könnte einerseits auf die Anwendung der kinetischen Gastheorie auf heterogenen Gas/Feststoffreaktionen zurück zu führen sein. Die Vorstellung eines „Frequenzfak-

tors“, der die Anzahl der Molekülkollisionen pro Zeit beschreibt, scheint nach den vorgestellten Ergebnissen auf diese Mechanismen nicht direkt anwendbar zu sein.
Andererseits ist die Auswertung der Selbstentzündungsversuche mit einer Temperaturdifferenz von 4 K zwischen Zündung und Nicht-Zündung problematisch, da bereits geringe Unsicherheiten bei der Ermittlung der SET (insbesondere bei wenigen Werten) die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor erheblich verändern können. Eine sichere Aussage über die Abhängigkeit der kinetischen Parameter von der Partikelgröße scheint mit diesen Auswertemethoden nicht möglich zu sein.

Zur Veranschaulichung der verschiedenen Phasen der Temperaturentwicklung während einer überkritischen Warmlagerung dient Bild 23.
Dargestellt sind die Temperatur-Zeitverläufe einer Warmlagerung von 400 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer Ofentemperatur von 120 °C. Die SET für dieses Volumen lag bei 117 °C. Von Beginn an erwärmte sich die Probe, bis nach ca. 500 min ein Temperaturausgleich in der Probe stattfand. Zu diesem Zeitpunkt lag ein homogenes Temperaturfeld innerhalb der Schüttung vor. Im Anschluss an die Selbsterwärmungsphase folgte die Zündung des Materials, da in diesem Fall die durch die Reaktion produzierte Wärme größer als die Wärmeabgabe an die Umgebung war. Nach etwa 580 min stieg die Temperatur in der Probenmitte deutlich an und der entstandene Schwelbrand breitete sich zum Rand der Schüttung aus, wobei das Material nicht vollständig umgesetzt wurde. Nach Erreichen der Oberfläche stand mehr Sauerstoff für Oxidationsreaktionen zur Verfügung und ein Umschlag in einen Glimmbrand (verbunden mit deutlich höheren Temperaturen) erfolgte nach ungefähr 610 min. Auch dieser Zeitpunkt war durch ein homogenes Temperaturfeld gekennzeichnet. Die Probe brannte schließlich vom Rand zur Mitte vollständig ab.

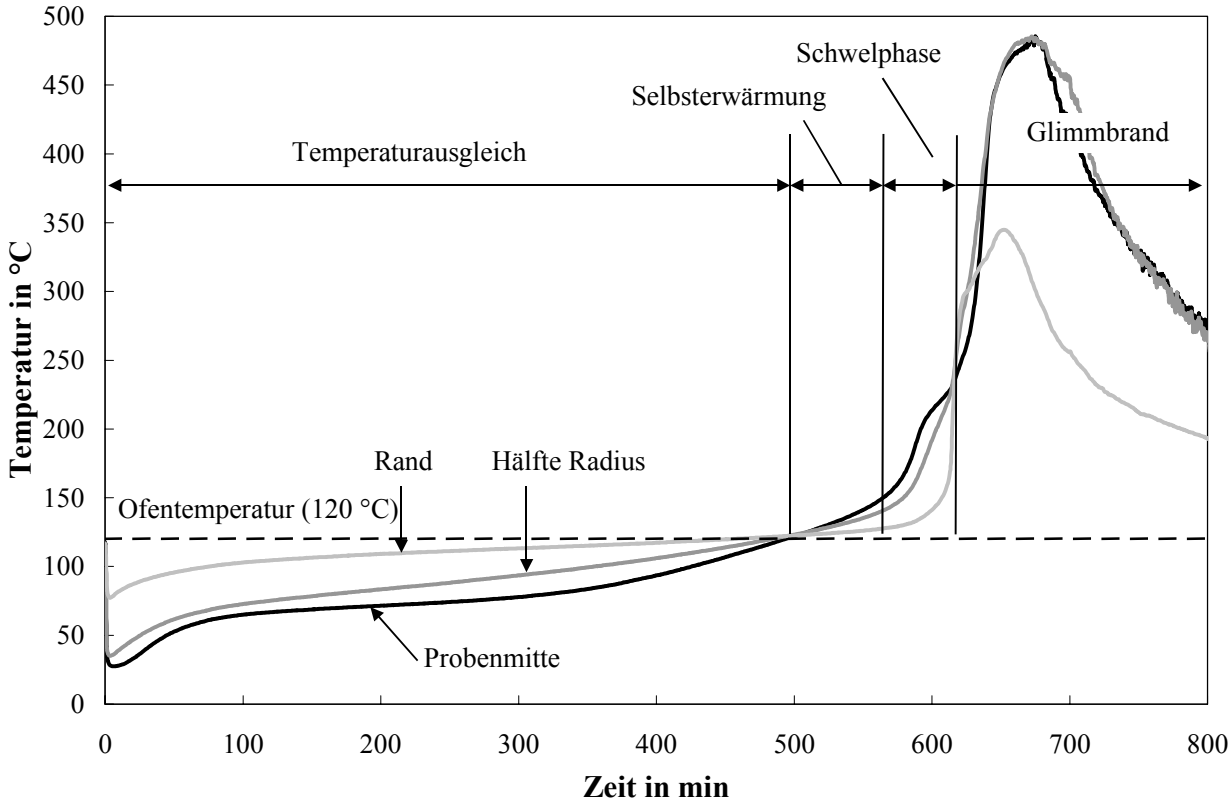

Bild 23: Temperatur-Zeitverläufe von 400 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer überkritischen Warmlagerung (Ofentemperatur 120 °C)

3.6.2 Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils

Zur Bestimmung des Einflusses einer Inertisierung auf den Selbstentzündungsvorgang von Steinkohle, wurden die SET bei reduziertem Sauerstoffvolumenanteil in der Schüttungsumgebung gemessen (siehe Kapitel 3.4.2).

Bild 24 zeigt den Einfluss eines reduzierten Sauerstoffvolumenanteils auf die SET von 100 mL Steinkohle (WU, Fraktion A).
Wie bereits von Wiemann und Scholl [36], Schmidt et al. [37] - [38] und in eigener Arbeit [39] berichtet, konnte für ein konstantes V/A-Verhältnis ein deutlicher Anstieg der SET mit abnehmendem Sauerstoffvolumenanteil in der Schüttgutumgebung gemessen werden. Aufgrund des reduzierten Sauerstoffvolumenanteils benötigt das System für durchgehende Reaktionen höhere Lagerungstemperaturen und Reaktionszeiten.

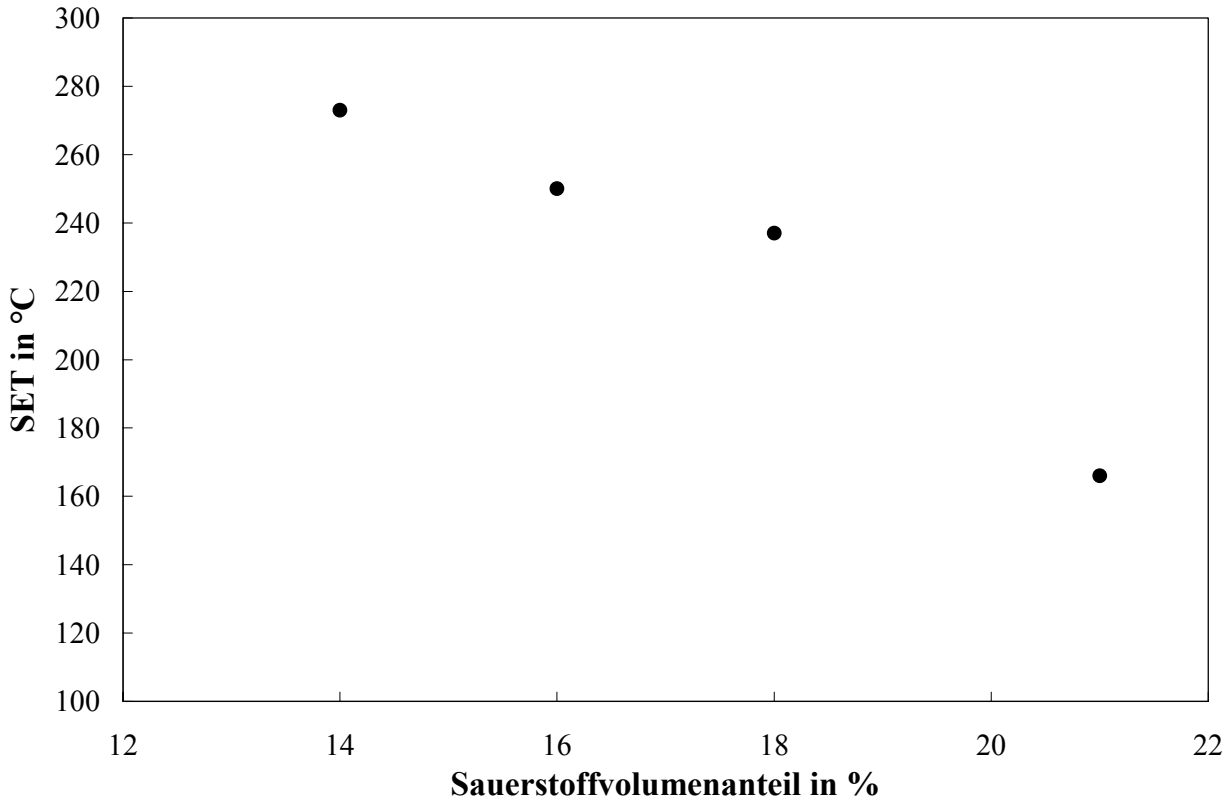

Bild 24: Selbstentzündungstemperaturen SET von 100 mL Steinkohle (WU, Fraktion A) in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil

Deutlich wird dieser Zusammenhang in Bild 25. Dargestellt sind die Temperatur-Zeitverläufe in der Schüttungsmitte bei verschiedenen Sauerstoffvolumenanteilen und Lagerungstemperaturen, bei denen jeweils eine Zündung eingetreten ist. Bei Betrachtung der Temperatur-Zeitverläufe wird deutlich, dass die Reaktionszeit mit abnehmendem Sauerstoffvolumenanteil deutlich anstieg. Gleichzeitig konnte eine Abnahme der Verbrennungstemperaturen beobachtet werden. Ein Glimmbrand, verbunden mit hohen Verbrennungstemperaturen, trat bei den Versuchen mit reduziertem Sauerstoffvolumenanteil nicht mehr auf. Das über eine vergleichsweise lange Zeit nahezu konstante Temperaturniveau (~ 400 °C für etwa 400 min bzw. 800 min) bei den Versuchen mit 14 % und 16 % Sauerstoffvolumenanteil deutet folglich auf ein Verschwelen der Probe hin. Dies ist auf die verminderte Reaktivität des Reaktionssystems zurückzuführen. Eine Erhöhung der Induktionszeit mit abnehmenden Sauerstoffvolumenanteil konnte hingegen nicht beobachtet werden. Dieser Effekt ist mit den deutlich erhöhten Lagerungstemperaturen bei vermindertem Sauerstoffvolumenteil zu erklären.

Im Anhang (Tabelle A-13) sind die Bild 24 zugrunde gelegten Daten der Selbstentzündungstemperaturen für 100 mL Steinkohle (WU, Fraktion A) bei vermindertem Sauerstoffvolumenanteil angegeben.

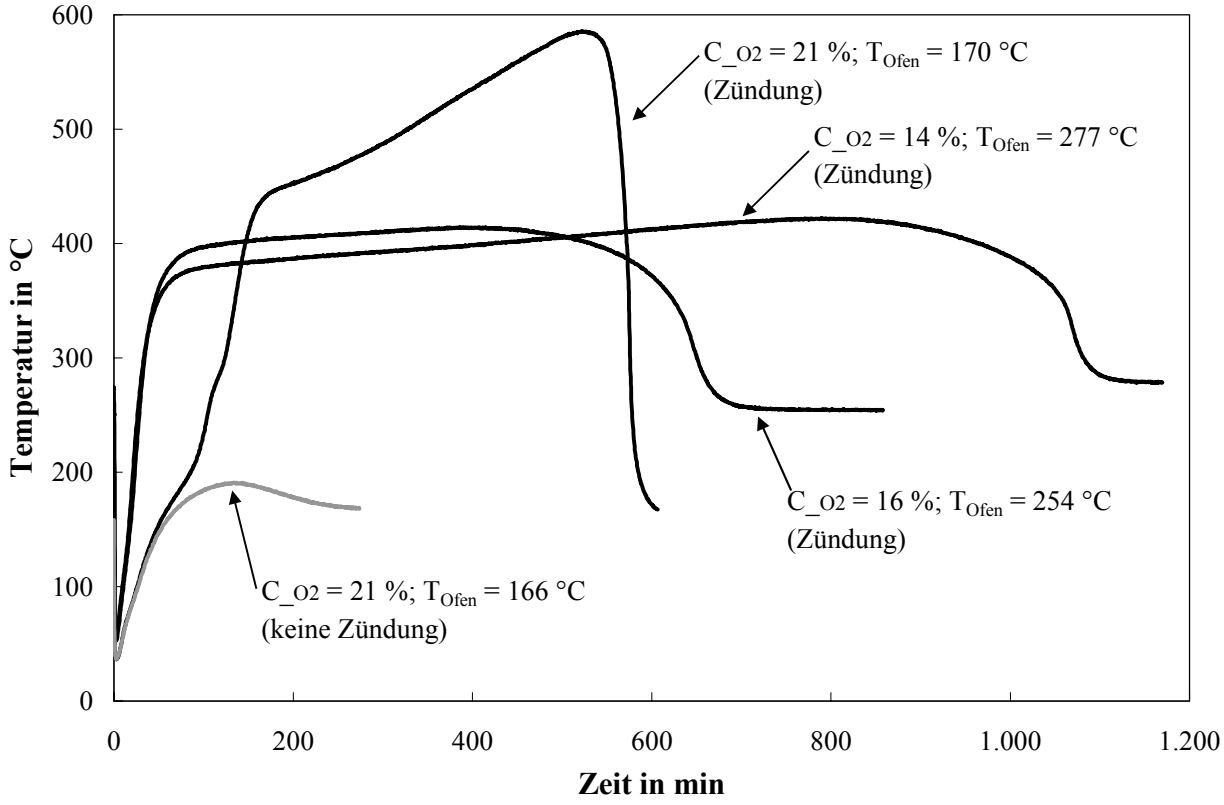

Bild 25: Temperatur-Zeitverläufe in der Schüttungsmitte von Steinkohle (WU, Fraktion A, 100 mL) bei verschiedenen Sauerstoffvolumenanteilen und Lagerungstemperaturen

3.6.3 Einfluss der Anfangsfeuchtigkeit

Zur Ermittlung des Einflusses der Anfangsfeuchtigkeit von Braunkohle auf das Selbstentzündungsverhalten (SET, Induktionszeit und Abbrandzeit) und die Ausbildung von Adsorptionswärme bei Benetzung mit Wasser, wurden die Proben unter Vakuum bei 60 °C getrocknet (siehe auch Kapitel 3.4) und anschließend bei überkritischen Temperaturen gelagert. Die Ergebnisse zum Einfluss der Anfangsfeuchtigkeit auf das Selbstentzündungsverhalten sind exemplarisch für Braunkohle der Fraktion A (100 mL) in Bild 26 dargestellt. Aufgezeichnet sind die Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte bei verschiedenen Anfangsfeuchtigkeiten $C_{W,0}$ sowie zwei Lagerungstemperaturen (128 °C und 124 °C).

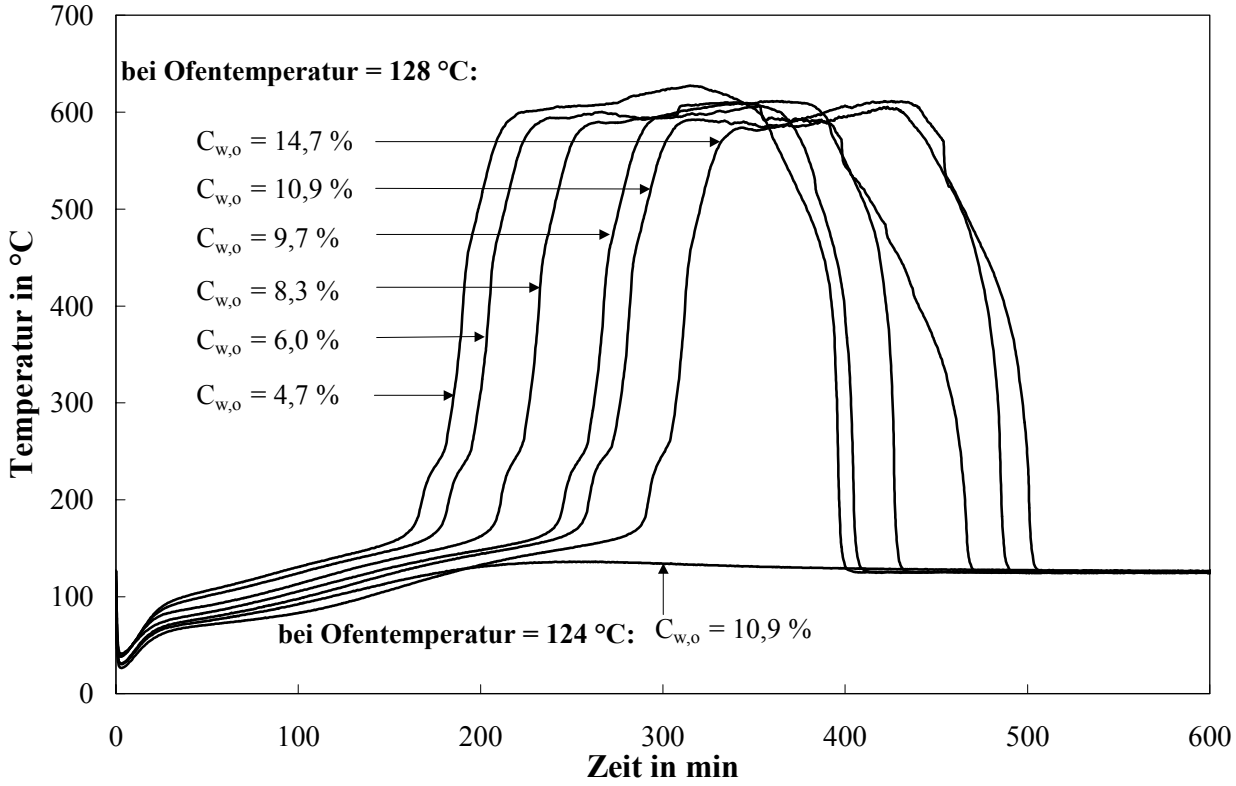

Bild 26: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von Braunkohleproben (Fraktion A, 100 mL) bei überkritischer (Ofentemperatur 128 °C) und unterkritischer (Ofentemperatur 124 °C) Lagerung sowie verschiedenen Anfangsfeuchtigkeiten $C_{W,0}$

Bei der Betrachtung der Temperatur-Zeitverläufe wird deutlich, dass die Reaktionsmechanismen bei unterschiedlicher Anfangsfeuchtigkeit keine signifikanten Änderungen zeigten. Die Temperaturverläufe traten allerdings zeitlich versetzt auf. Sowohl die SET bei konstantem V/A-Verhältnis, als auch die beim Abbrand erreichten Maximaltemperaturen und Abbrandzeiten waren nahezu unabhängig von der Anfangsfeuchtigkeit des Schüttgutes.

Für alle drei Volumina konnte ferner bestätigt werden, dass mit steigender Anfangsfeuchtigkeit die Induktionszeit deutlich vergrößert wurde. Dies war auf die Verdampfung und Desorption des im Schüttgut gebundenen Wassers zurückzuführen. Da es sich hierbei um einen endothermen Vorgang handelt, wurde der Temperaturanstieg in der Probe mit zunehmender Anfangsfeuchtigkeit des Schüttgutes gehemmt.

Der Einfluss der Anfangsfeuchtigkeit auf die Induktionszeit (hier definiert als Zeitpunkt, bei dem die Temperatur in Probenmitte 200 °C erreicht) für Braunkohle der Fraktion A bei drei verschiedenen Volumina (31 mL, 100 mL und 400 mL) ist in Bild 27 detailliert gezeigt.

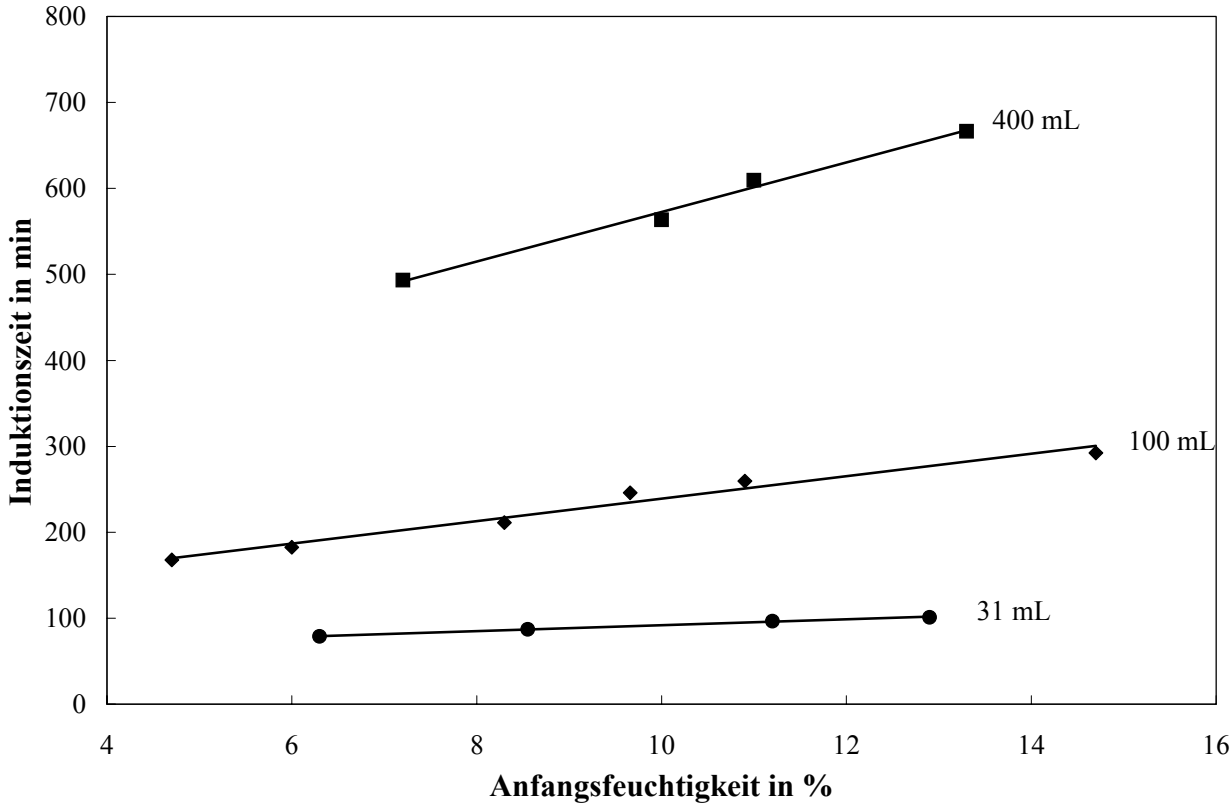

Bild 27: Induktionszeiten von Braunkohle (Fraktion A, 31 mL, 100 mL und 400 mL) in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit

Im Gegensatz zu Vance et al. [31] konnte hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Induktionszeit und der Anfangsfeuchtigkeit ermittelt werden.
Erwartungsgemäß wurde für eine konstante Anfangsfeuchtigkeit ein Anstieg der Induktionszeit mit steigendem Volumen festgestellt. Des weiteren fällt auf, dass die Steigungen der Ausgleichsgeraden in Bild 27 mit zunehmendem Volumen größer werden. Zurückzuführen ist dies auf den höheren Wärmeleitwiderstand der größeren Schüttungen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass für die Handhabung von trockenen Materialien in der Praxis besondere Vorsicht geboten ist. Obwohl die SET der untersuchten Braunkohle mit abnehmender Feuchtigkeit nahezu konstant blieb, war die Induktionszeit teilweise deutlich herabgesetzt. Diese Erkenntnis ist besonders für Prozessschritte wichtig, in denen große Mengen

an Material (kleine SET) für eine gewisse Zeit überkritisch gelagert oder transportiert werden sollen.

In Bild 28 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur und des Massenanteils Wasser in der Mitte einer Braunkohleschüttung (Fraktion B, 3.200 mL) bei überkritischer Lagerung (Ofentemperatur = 109 °C) dargestellt. Der Massenanteil Wasser wurde mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration (siehe Kapitel 3.3.6) zu 17 verschiedenen Zeitpunkten ermittelt. Für die Messungen mussten jeweils ca. 2 g Braunkohle aus der Schüttungsmitte entnommen werden.

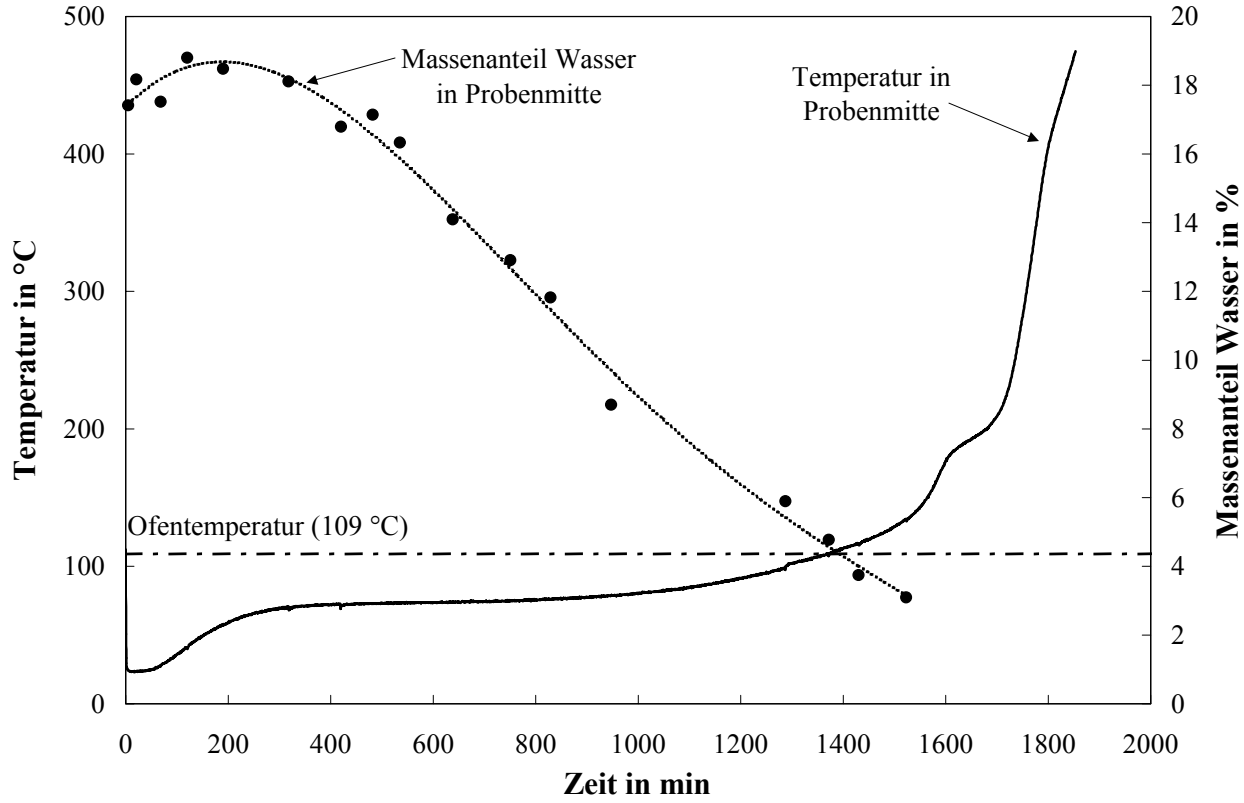

Bild 28: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des Massenanteils Wasser in der Mitte eine Braunkohleschüttung (Fraktion B, 3.200 mL) bei überkritischer Lagerung (Ofentemperatur = 109 °C)

Zu Beginn des Versuchs entsprach der Massenanteil Wasser der Anfangsfeuchtigkeit des Schüttgutes, in diesem Fall 17,4 %. Da die anfänglich „kalte“ Schüttung in einer „heißen“ Umgebung gelagert wurde, verdampfte die Feuchtigkeit in Randnähe der Schüttung zuerst. Aufgrund des Konzentrationsgefälles diffundierten Teile des Dampfes sowohl in den Ofen als auch in die Schüttung. An den noch kalten Partikeln im Inneren der Schüttung kondensierte Wasserdampf und führte somit zu einem kurzzeitigen Anstieg der Wasserkonzentration am

Anfang der Warmlagerung. Aufgrund des Wärmetransportes in Richtung Schüttungsmitte kam es dort langsam zu einem Temperaturanstieg, sodass nach ca. 200 min der bis dahin dominierende Vorgang der Kondensation des Wasserdampfes mit anschließender Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen in Schüttungsmitte durch die Verdampfung und Desorption des bereits kondensierten Wassers abgelöst wurde. Von diesem Zeitpunkt an sank der Massenanteil des Wassers kontinuierlich auf einen Wert von 3 % nach 1.520 min ab.

Der Einfluss der Anfangsfeuchtigkeit von Braunkohle und der Wasserzugabe auf die Ausbildung von Adsorptionswärme ist in dreidimensionaler Form für Fraktion A in Bild 29 und für Fraktion B in Bild 30 dargestellt. Sowohl die gemessene Adsorptionswärme als auch die prozentuale Wasserzugabe wurden auf die im Dewar-Gefäß vorhandene Masse an Braunkohle bezogen.
Die Bild 29 und Bild 30 zugrunde gelegten Daten der gemessenen Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit und der zugeführten Wassermenge sind im Anhang für beide Fraktionen A und B der Braunkohle in Tabelle A-14 aufgelistet.

Wie zu erwarten war, stieg die freigesetzte Adsorptionswärme mit abnehmender Anfangsfeuchtigkeit an. Zurückzuführen war dies auf eine höhere Anzahl freier Oberflächen bei niedriger Anfangsfeuchtigkeit. Diese Ergebnisse bestätigen demnach die Beobachtungen von McCutcheon et al. [47], Mahajan [48] und Glanville et al. [49]. Die Größenordung der ermittelten Adsorptionswärme entspricht den Werten aus Glanville et al. [49] (85 kJ/kg).
Bei Bezug der Adsorptionswärme auf die zugeführte Wassermasse wurde bei steigender Wasserzugabe eine Abnahme der Adsorptionswärme pro kg_{Wasser} beobachtet. Dies deutete auf eine zunehmende Mehrschichtadsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen hin, da die zusätzlichen Wasserschichten deutlich weniger Adsorptionswärme freisetzten als die unterste (direkt auf der Partikeloberfläche adsorbierte) Wasserschicht.
Aus der dreidimensionalen Darstellung in Bild 29 und in Bild 30 ist ersichtlich, dass eine Abhängigkeit der Adsorptionswärme (hier pro kg_{Kohle}) von der zugeführten Wassermasse existiert. Bei konstanter Anfangsfeuchtigkeit und zunehmender Wasserzufuhr stieg die Adsorptionswärme vorerst an, da vermutlich ein Übergang von monomolekularer Adsorption zur Mehrschichtadsorption stattfand. Ab einer kritischen Wassermenge jedoch existierten hinreichend viele adsorbierte Wasserschichten, sodass eine zusätzliche Wasserzugabe keine weitere Freisetzung von Adsorptionswärme bewirkte und sich somit ein nahezu konstanter Endwert einstellte.

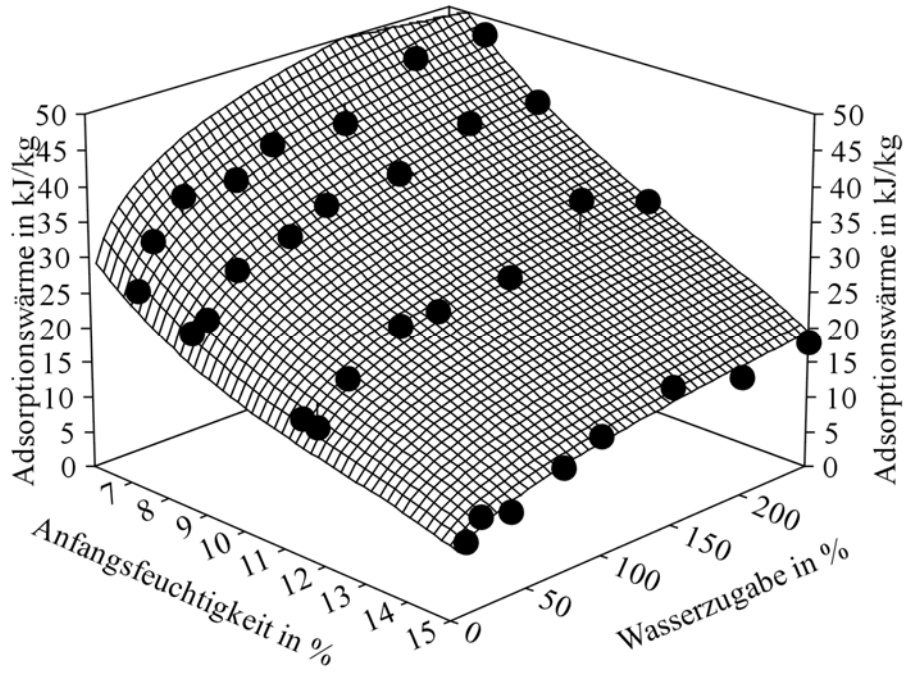

Bild 29: Freigesetzte Adsorptionswärme von Braunkohle der Fraktion A bei Benetzung mit Wasser in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit und der Wasserzugabe

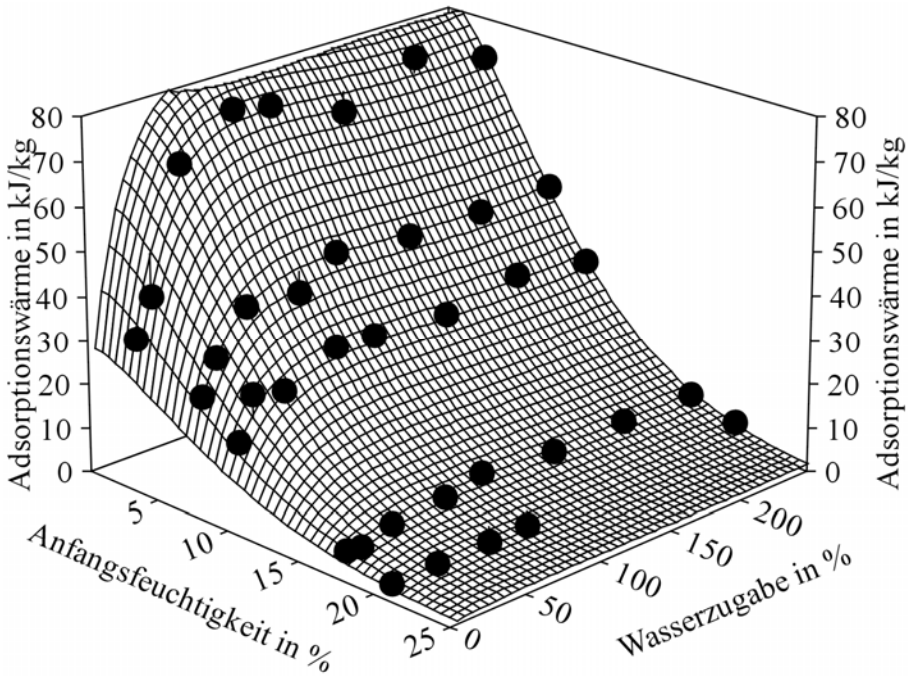

Bild 30: Freigesetzte Adsorptionswärme von Braunkohle der Fraktion B bei Benetzung mit Wasser in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit und der Wasserzugabe

Bild 31 zeigt exemplarisch die Temperaturerhöhung durch die Freisetzung von Adsorptionswärme im Dewar-Gefäß nach Zugabe von 10 g Wasser zu 100 g Braunkohle (Fraktion B) in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit.
Im Bereich großer Anfangsfeuchtigkeiten konnte bei Wasserzugabe keine signifikante Temperaturerhöhung beobachtet werden. Für die Anfangsfeuchtigkeit von 2,5 % wurde hingegen eine maximale Temperaturerhöhung von 20,3 K erreicht.

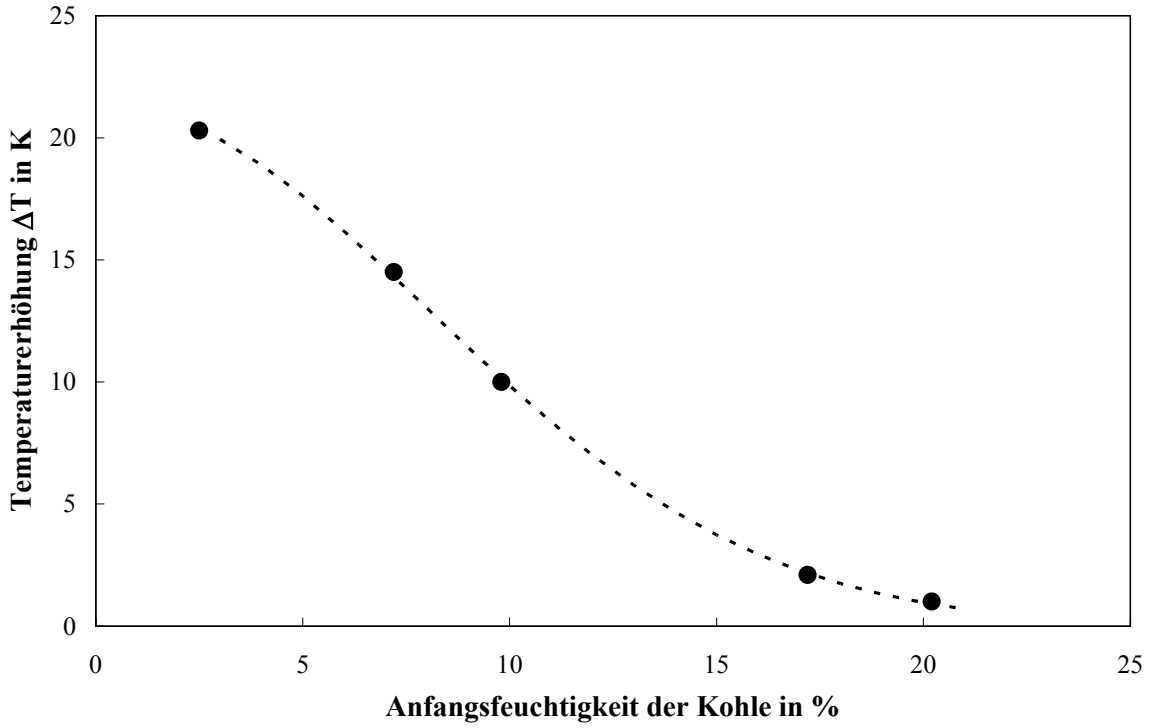

Bild 31: Temperaturerhöhung von 100 g Braunkohle (Fraktion B) nach Zugabe von jeweils 10 g Wasser durch Freisetzung von Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit der Kohle

Aus den hier präsentierten Ergebnissen ist ersichtlich, dass aufgrund der durch Adsorption von Wassermolekülen an den Partikeloberflächen freigesetzten Wärme innerhalb der Schüttung ein Umschlag von unterkritischem in überkritisches Verhalten nicht auszuschließen ist. Die Gefahr einer durch Wasserzugabe induzierten Zündung gelagerter Schüttgüter ist demnach bei niedrigem Feuchtigkeitsanteil besonders hoch (z.B. Regen bei der Haldenlagerung von Kohle).

3.6.4 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit

Zur Bestimmung des Einflusses der RH auf das Aufwärmverhalten von Schüttgütern, wurden für Braunkohle der Fraktion A drei Volumina (31 mL, 100 mL und 400 mL) im Klimaschrank bei einer konstanten Lagerungstemperatur von 78 °C (in allen Fällen unterkritisch) und verschiedenen RH gelagert. Die mittlere Anfangsfeuchtigkeit der Proben betrug ca. 15 %.
In Bild 32 sind die Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte für die Versuche mit 400 mL bei verschiedenen RH (11 % - 93 %) exemplarisch dargestellt.

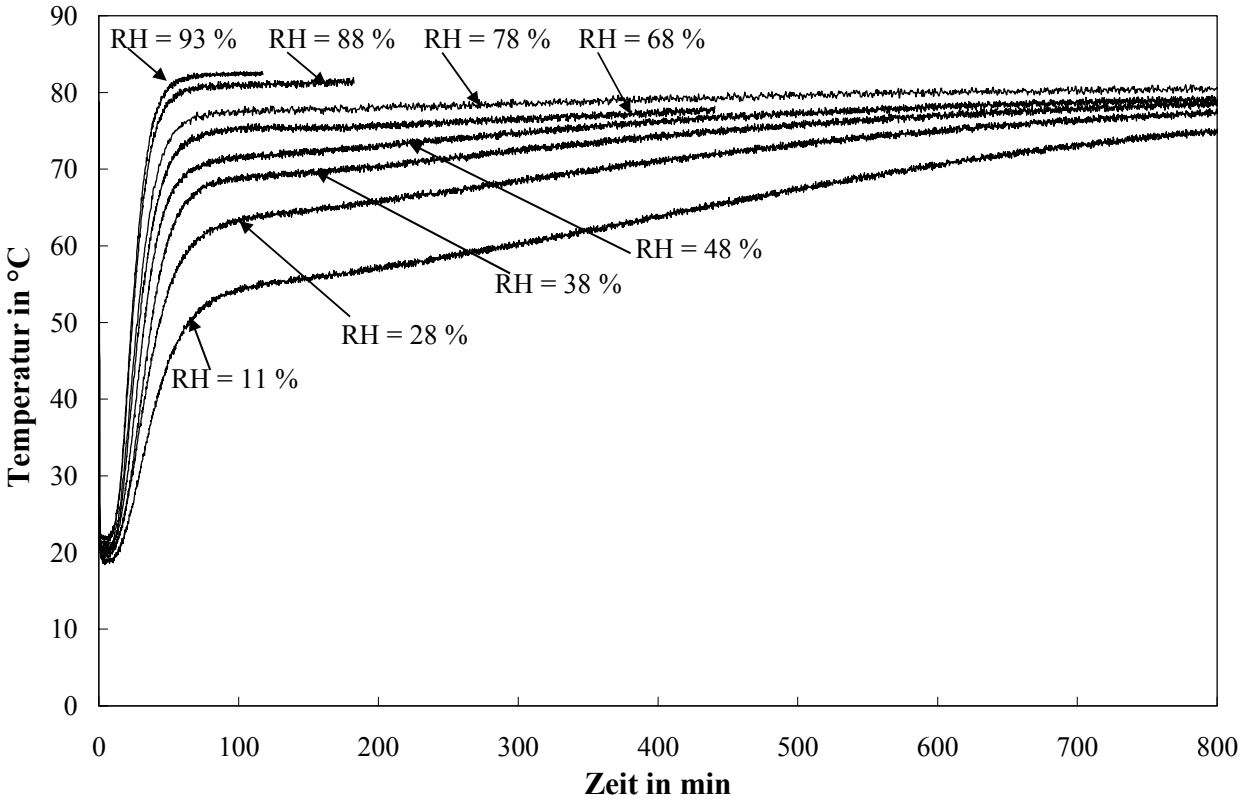

Bild 32: Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte von 400 mL Braunkohle der Fraktion A bei einer Ofentemperatur von 78 °C und verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten

Erwartungsgemäß konnte mit zunehmender RH ein deutlich schnellerer Temperaturanstieg in der Probe festgestellt werden. Da die Proben zu Beginn der Warmlagerung mit ca. 20 °C in den vorgeheizten Ofen gegeben wurden, kam es durch Kondensation des Wasserdampfes mit anschließender Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen zu einem raschen Temperaturanstieg. Dies führte bei hohen Luftfeuchtigkeiten (78 % - 93 %) sogar zu einer leichten Temperaturerhöhung über die Lagerungstemperatur von 78 °C hinaus.

In Bild 33 ist die Zeit bis zum Erreichen von 40 °C (in Probenmitte) in Abhängigkeit von der RH für die Probenvolumina 31 mL, 100 mL und 400 mL dargestellt.
Es zeigt sich für Braunkohle der Fraktion A ein linearer Zusammenhang zwischen dem Aufwärmvorgang (hier Zeitpunkt bis zum Erreichen 40 °C in Probenmitte) und der RH. Mit steigendem Volumen der Schüttung wurde darüber hinaus eine deutlich stärkere Abhängigkeit (Steigung der Ausgleichsgeraden) der Aufwärmzeit von der RH beobachtet. Bei dem Probenvolumen von 400 mL wurde mit Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 11 % auf 93 % eine Halbierung der Aufwärmzeit gemessen.

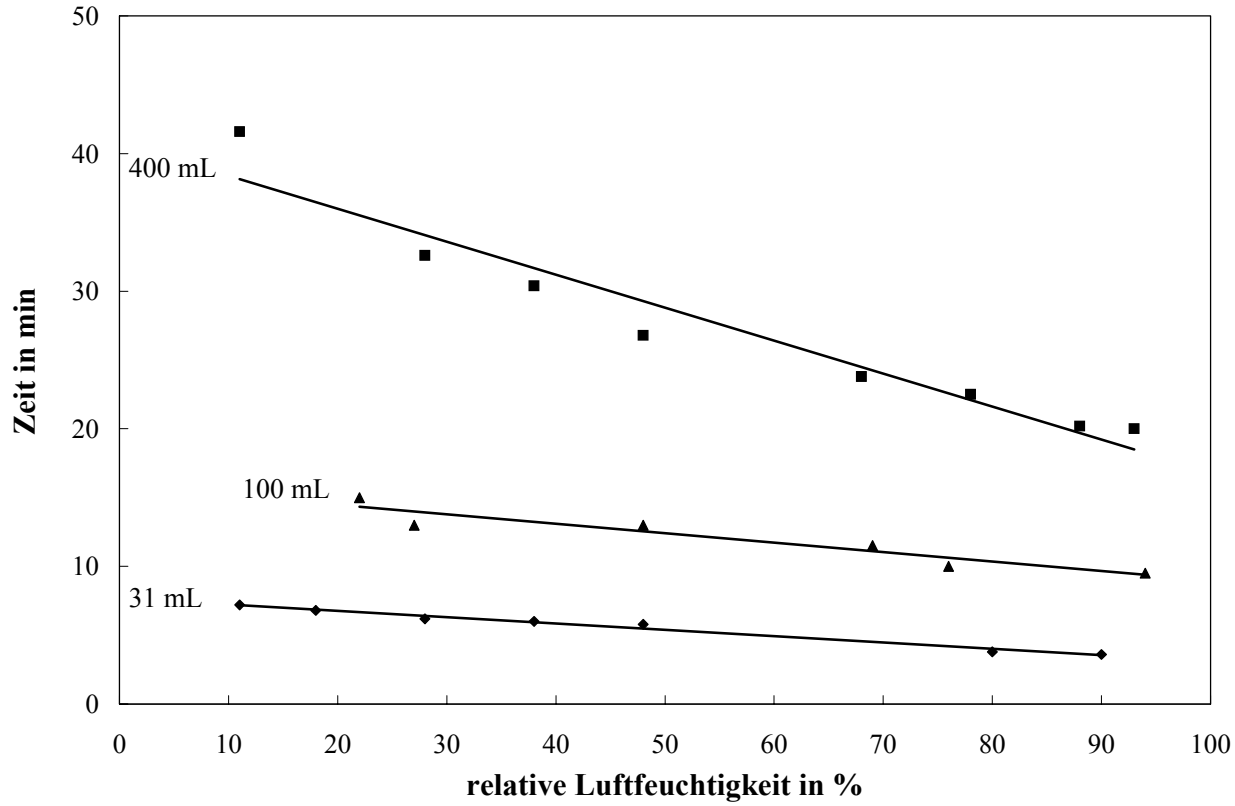

Bild 33: Zeit bis zum Erreichen von 40 °C in Probenmitte von Braunkohle der Fraktion A in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit für drei Probenvolumina bei einer konstanten Lagerungstemperatur von 78 °C

Bild 34 und Bild 35 stellen die Auswirkungen eines raschen Anstiegs der RH auf den Temperatur-Zeitverlauf bei unterkritisch gelagerter Braunkohle der Fraktion A dar. Bild 34 zeigt sowohl den Verlauf der Temperatur in Probenmitte (400 mL), als auch den Verlauf der RH im Klimaschrank bei einer unterkritischen Warmlagerung (Ofentemperatur = 78 °C). Die SET betrug in diesen Fall 113 °C.

Zu Beginn des Versuches wurde die RH im Klimaschrank auf 21 % eingestellt. Sobald die Temperatur in Probenmitte den Wert der Ofentemperatur von 78 °C erreicht hatte, wurde die RH bei gleichbleibender Ofentemperatur innerhalb von ca. 30 min auf einen Wert von über 95 % erhöht. Durch Kondensation und Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen stieg die Temperatur in Probenmitte auf 108 °C an. Infolge der offenbar erreichten Sättigung kühlte die Schüttung nach etwa 1.450 min Zeit wieder ab.

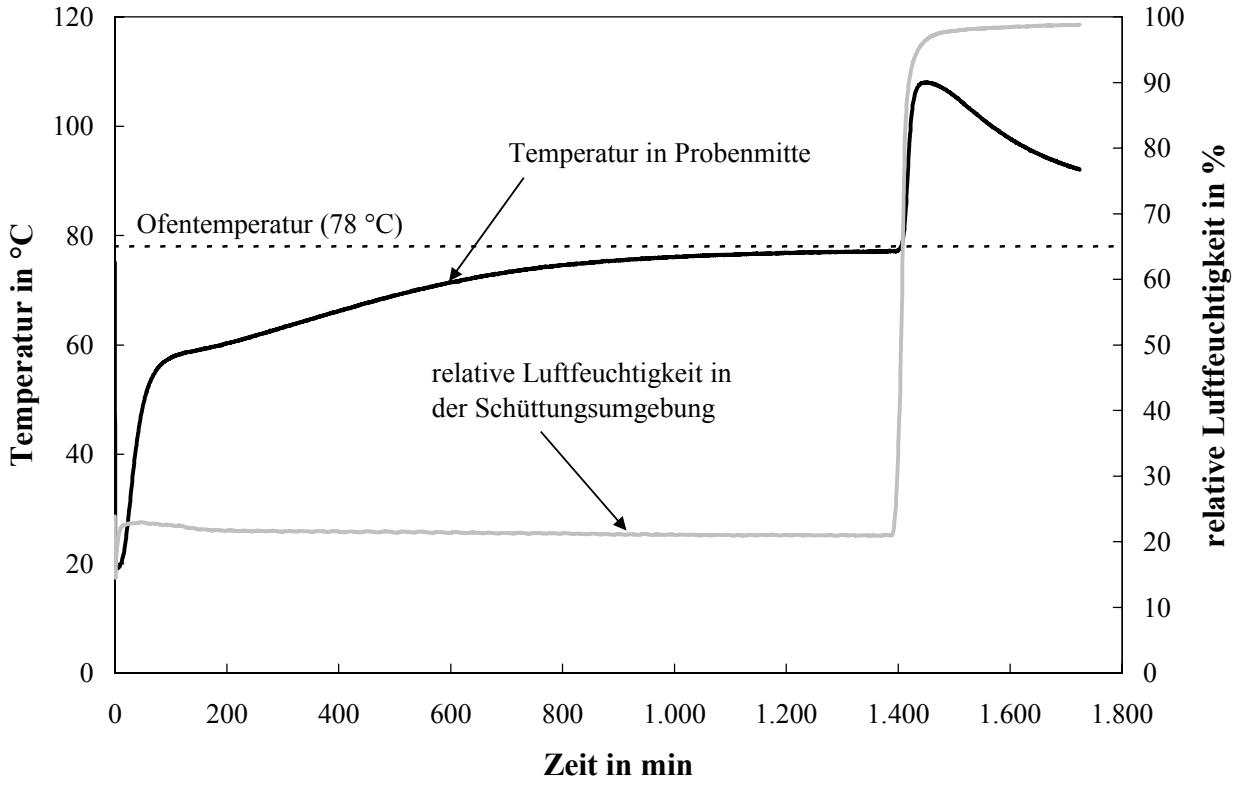

Bild 34: Zeitlicher Verlauf der Temperatur in Probenmitte (400 mL Braunkohle der Fraktion A) und der relativen Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank bei einer Ofentemperatur von 78 °C

Vergleichbare Verläufe wurden mit 1.600 mL Braunkohle der Fraktion A bei einer Lagerungstemperatur von 88 °C beobachtet (siehe Bild 35). Die (extrapolierte) SET lag in diesem Fall bei 105 °C.

Dabei wurde eine maximale Temperatur in Probenmitte von 154 °C erreicht. Trotz der Temperaturerhöhung um 66 K wurde dieser Versuch als Nicht-Zündung gewertet, da weder ein signifikanter Massenverlust noch eine Verfärbung des Materials erfolgten. Dies könnte auf die vergleichsweise niedrige Lagerungstemperatur (< SET) und das im geschlossenen Klima-

schrank (kein Luftaustausch mit der Umgebung) limitierte Sauerstoffangebot zurückzuführen sein.

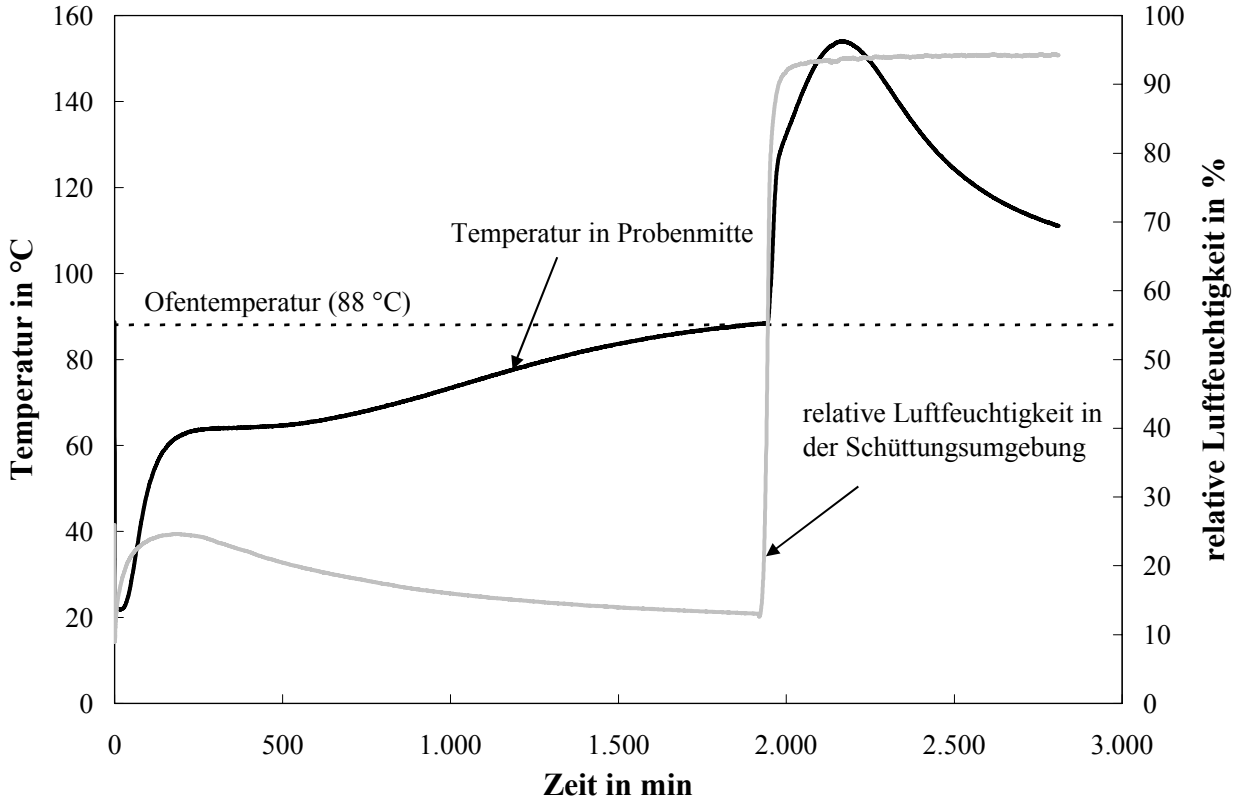

Bild 35: Zeitlicher Verlauf der Temperatur in Probenmitte (1.600 mL Braunkohle der Fraktion A) und der relativen Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank bei einer Ofentemperatur von 88 °C

Die Berechnung des für die Verbrennung von 1.600 mL Braunkohle notwendigen Sauerstoffbedarfs nach Krause [76] soll diesen Sachverhalt klären. Hierbei gelten folgende Annahmen:

- Strukturformel von Braunkohle nach Schmidt [20] $C_{241}H_{228}N_4S_1O_{46}$,
- unvollständige Verbrennung (Massenanteil von CO beträgt $\varphi = 0{,}2$, Massenanteil unverbrannte Kohle beträgt $\omega = 0{,}05$ [geschätzte Werte]).

Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf $O_{stöch}$ pro Kilogramm Brennstoff lässt sich nach Gleichung (15) bestimmen:

$$O_{Stöch} = \frac{c}{M_C} \cdot \left[\sigma - \left(\frac{\varphi}{2} + \omega \right) \right] , \tag{15}$$

$$\sigma = 1 + \frac{1}{2 \cdot c} \cdot \frac{M_C}{M_{H_2}} \cdot \left[h + 2 \cdot \left(\frac{M_{H_2}}{M_S} \cdot s - \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}} \cdot o \right) \right] . \tag{16}$$

Hierbei sind:

$O_{Stöch}$	stöchiometrisch benötigte Sauerstoffmenge in [kmol/kg_{Br}]
M	jeweilige Molekularmasse von Kohlenstoff C, Schwefel S, Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2
c, s, h, o	jeweiliger, auf die Brennstoffmasse bezogener, Massenanteil.

Mit Hilfe der gegebenen Strukturformel für den Brennstoff Braunkohle, sowie den Molekularmassen von Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff ergibt sich ein Sauerstoffbedarf pro Kilogramm Brennstoff von $O_{stöch}$ = 0,06 $kmol_{O2}/kg_{Br}$. Dies entspricht einer Sauerstoffmasse von m_{O2} = 1,92 kg_{O2}/kg_{Br} oder einer Luftmasse von m_{Luft} = 9,14 kg_{Luft}/kg_{Br}. Mit Hilfe der Brennstoffdichte lässt sich für die Verbrennung von 1.600 mL Braunkohlenstaub ein Luftbedarf von m_{Luft} = 8,2 kg errechnen. Die im Klimaschrank (V = 0,104 m^3) befindliche Masse an Luft beträgt jedoch nur 0,1245 kg.
Daraus folgt, dass im geschlossenen Klimaschrank nicht genügend Sauerstoff für die Verbrennung des Brennstoffs zur Verfügung stand. Aufbauende Versuche mit einer zusätzlichen Luftspülung des Ofens (1,2 kg_{Luft}/h) führten jedoch unter gleichen Bedingungen ebenfalls nicht zu einer Zündung des Materials. Aufgrund der langen Versuchsdauer von etwa 45 Stunden, hätte, sofern die Lagerungstemperatur näher an der SET gewesen wäre, diese Spülrate zumindest eine Zündung ermöglichen müssen. Als Hauptgrund für eine Nicht-Zündung in den oben beschriebenen Versuchen im Klimaschrank (Bild 34 und Bild 35) sind daher die deutlich unterkritischen Lagerungstemperaturen (< SET) anzusehen.

In Bild 36 bis Bild 40 werden die experimentellen Ergebnisse mit Braunkohle der Fraktion B im Labortrockenschrank (mit natürlicher Konvektion, siehe Kapitel 3.4.3) vorgestellt. Hieraus wird deutlich, dass eine unterkritisch gelagerte Schüttung durch die Zufuhr von Wasserdampf in einen überkritischen Zustand überführt werden kann.

Bild 36 zeigt den Temperatur-Zeitverlauf in der Schüttungsmitte von 3.200 mL Braunkohle. Die SET für dieses Volumen wurde zu 103 °C bestimmt und lag damit oberhalb der Temperatur des Sattdampfes bei Umgebungsdruck.

Nach 1.886 min (siehe vergrößertes Fenster) wurde die Wasserdampfzufuhr in den Trockenschrank gestartet. In Folge des durch Kondensation und Adsorption der Wassermoleküle hervorgerufenen Wärmetransportes in Richtung Schüttungsmitte stieg die Temperatur im Zentrum an, erreichte einen Maximalwert von 126 °C und fiel danach um etwa 2 K ab.

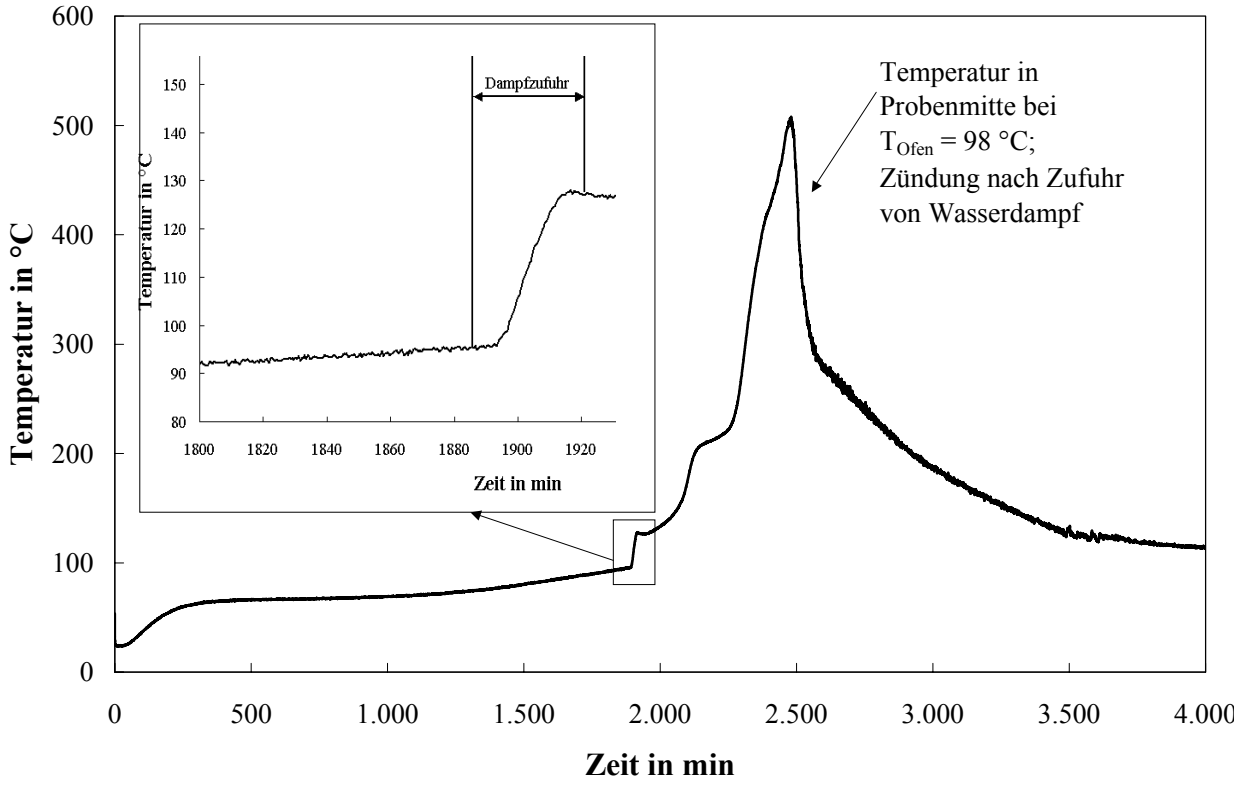

Bild 36: Temperatur-Zeitverlauf in Probenmitte (3.200 mL Braunkohle der Fraktion B) bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C und Zündung nach Zufuhr von Wasserdampf

Daraufhin wurde die Wasserdampfzufuhr gestoppt. Durch die mit freiwerdender Adsorptionswärme verbundene Temperaturerhöhung erreichte die Probe nunmehr einen überkritischen Zustand, worauf hin die Temperatur in Probenmitte erneut anstieg und sich ein Schwelbrand innerhalb der Probe entwickelte (nach ca. 2.160 min). Deutlich zu erkennen ist die Schwelphase in Bild 36, verbunden mit einem erheblich flacheren Temperaturanstieg. Nach 2.220 min erreichte der Schwelbrand die Schüttungsoberfläche. Von diesem Zeitpunkt an

stand mehr Sauerstoff zur Verbrennung zur Verfügung und die Temperatur in Probenmitte stieg erneut stärker an, was zu einem Abbrand des Materials vom Rand zur Mitte führte.

Eine klare Trennung zwischen Kondensation des Wasserdampfes und Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen kann hierbei nicht durchgeführt werden. Solange die Temperatur innerhalb der Schüttung kleiner ist als die Temperatur des Sattdampfes bei Umgebungsdruck (100 °C), werden Kondensation und Adsorption gemeinsam auftreten. Je mehr sich hierbei die Temperatur in der Schüttung 100 °C nähert, desto kleiner wird der Anteil der Kondensation am Wärmeeintrag. Liegt die Temperatur in der Schüttung oberhalb von 100 °C, kann Kondensation ausgeschlossen werden. Es tritt in diesem Fall nur Adsorption von Wassermolekülen auf. Folglich wird bei einer Temperatur von 98 °C in der Schüttungsmitte die Kondensation des Wasserdampfes vernachlässigbar gegenüber der Adsorption der Wassermoleküle sein.

Gleiche Effekte traten bei niedrigeren Lagerungstemperaturen auf (Bild 37). Dargestellt sind die Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte von zwei Schüttungen (3.200 mL) aus Braunkohle der Fraktion B bei unterschiedlichen Lagerungstemperaturen (90 °C und 81 °C).

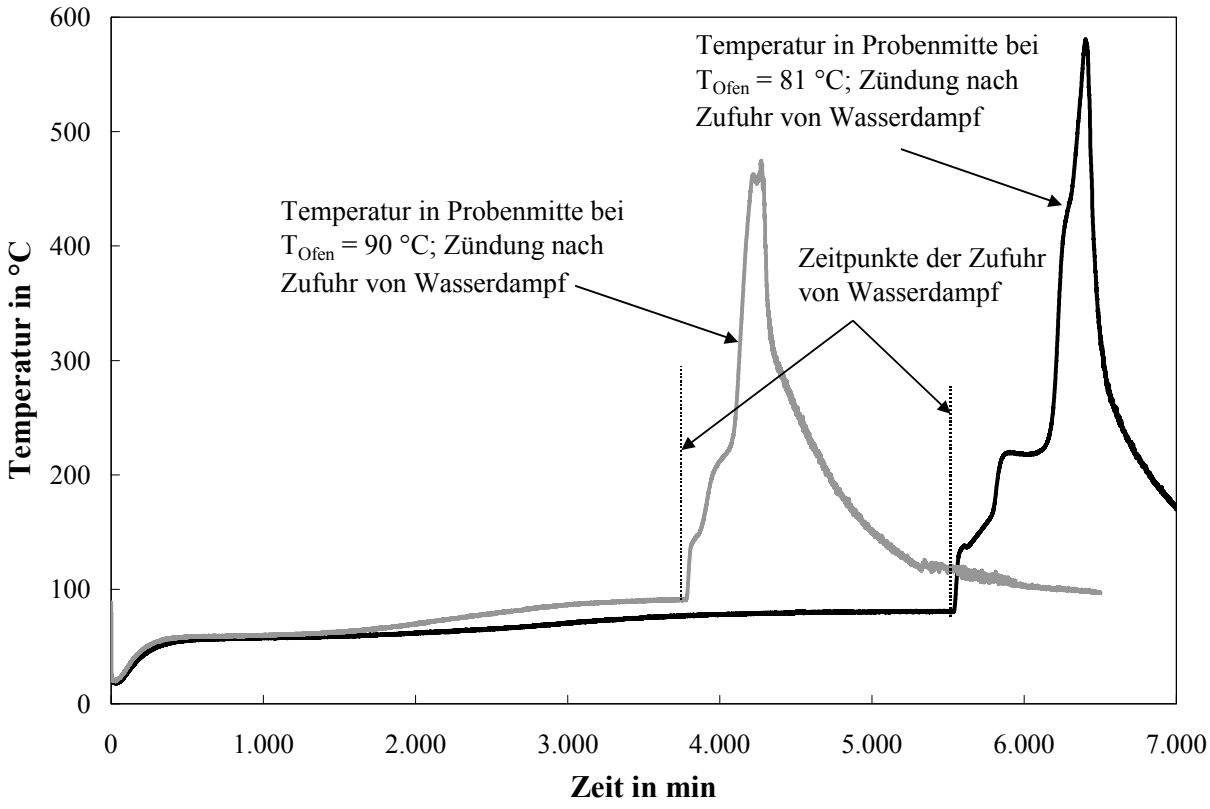

Bild 37: Temperatur-Zeitverlauf in Probenmitte (3.200 mL Braunkohle der Fraktion B) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen und Zündung nach Zufuhr von Wasserdampf

Auch bei diesen deutlich unterkritischen Lagerungstemperaturen wurde durch Dampfzufuhr ein Umschlag in überkritisches Verhalten induziert.

Die Versuchsreihe wurde bei niedrigeren Temperaturen fortgesetzt, um eine Grenztemperatur für die Lagerung zu ermitteln, bei der trotz Zufuhr von gesättigtem Wasserdampf keine Zündung der Kohle erfolgte. Die höchste Lagerungstemperatur, bei der trotz Wasserdampfzufuhr keine Zündung der Kohle erreichte wurde, lag bei dem gegebenen Volumen von 3.200 mL bei 76 °C. Dieser Wert ist somit um 27 K niedriger als die dem Volumen zugehörige SET (103 °C).

Bild 38 stellt die Temperatur-Zeitverläufe bei zwei 6.400 mL-Schüttungen bestehend aus Braunkohle der Fraktion B bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen dar. Die experimentell ermittelte SET für dieses Volumen lag bei 95 °C.

Ohne die Zufuhr von Wasserdampf zündete die Schüttung bei einer Lagerungstemperatur von 96 °C. Wurde Wasserdampf in den Ofen geleitet, erfolgte eine Umschlag in überkritisches Verhalten bei einer Lagerungstemperatur von 77 °C.

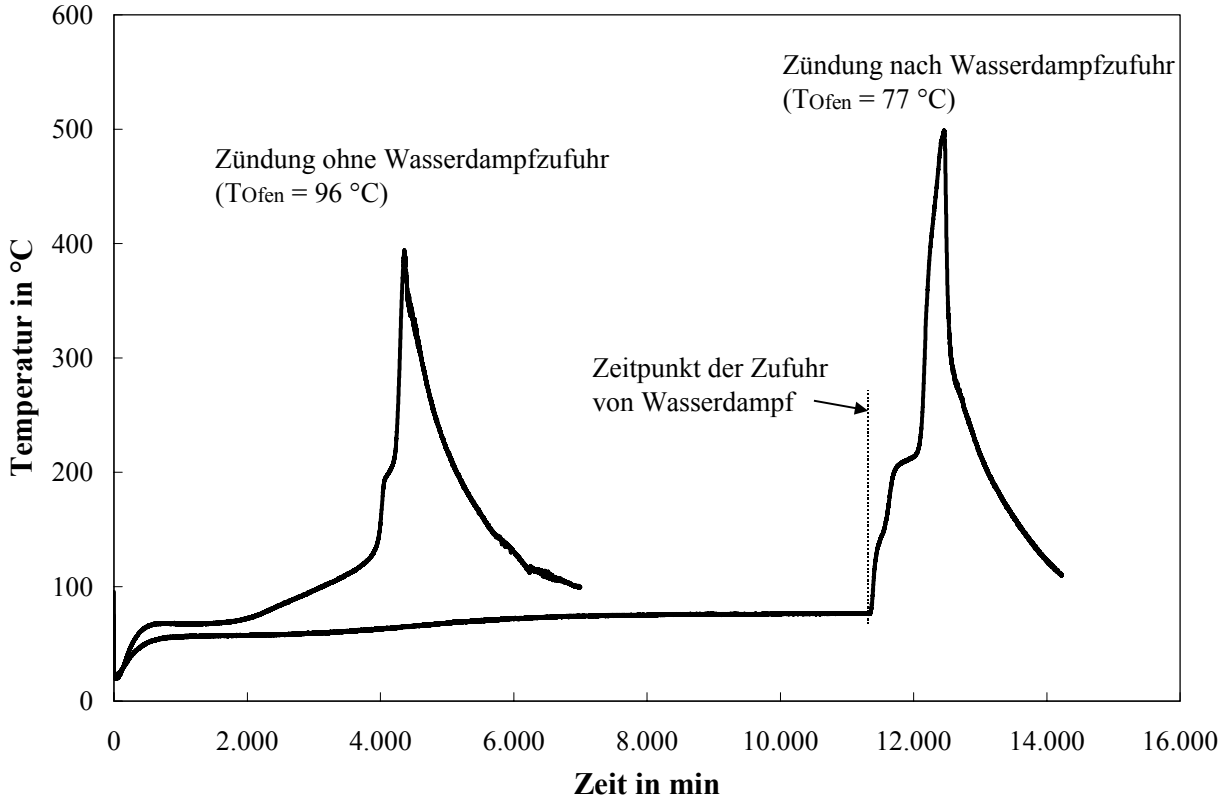

Bild 38: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von 6.400 mL-Schüttungen bestehend aus Braunkohle der Fraktion B bei 96 °C und 77 °C, mit und ohne Wasserdampfzufuhr

Bild 39 zeigt die Temperatur-Zeitverläufe von zwei Braunkohleschüttungen (6.400 mL Fraktion B) bei einer Lagerungstemperatur von 94 °C und 82 °C (mit und ohne Wasserdampfzufuhr).
Bei einer Lagerungstemperatur von 82 °C konnte durch die Zufuhr von Wasserdampf in den Trockenschrank eine Zündung herbeigeführt werden. Zum Vergleich ist eine unterkritische Lagerung ohne Zufuhr von Wasserdampf bei 94 °C aufgezeichnet.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen mit 6.400 mL betrug die höchste Lagerungstemperatur, bei der kein Umschlag in kritisches Verhalten erzeugt werden konnte, 72 °C. Dieser Wert ist um 23 K niedriger als die dem Volumen zugehörige SET mit 95 °C.

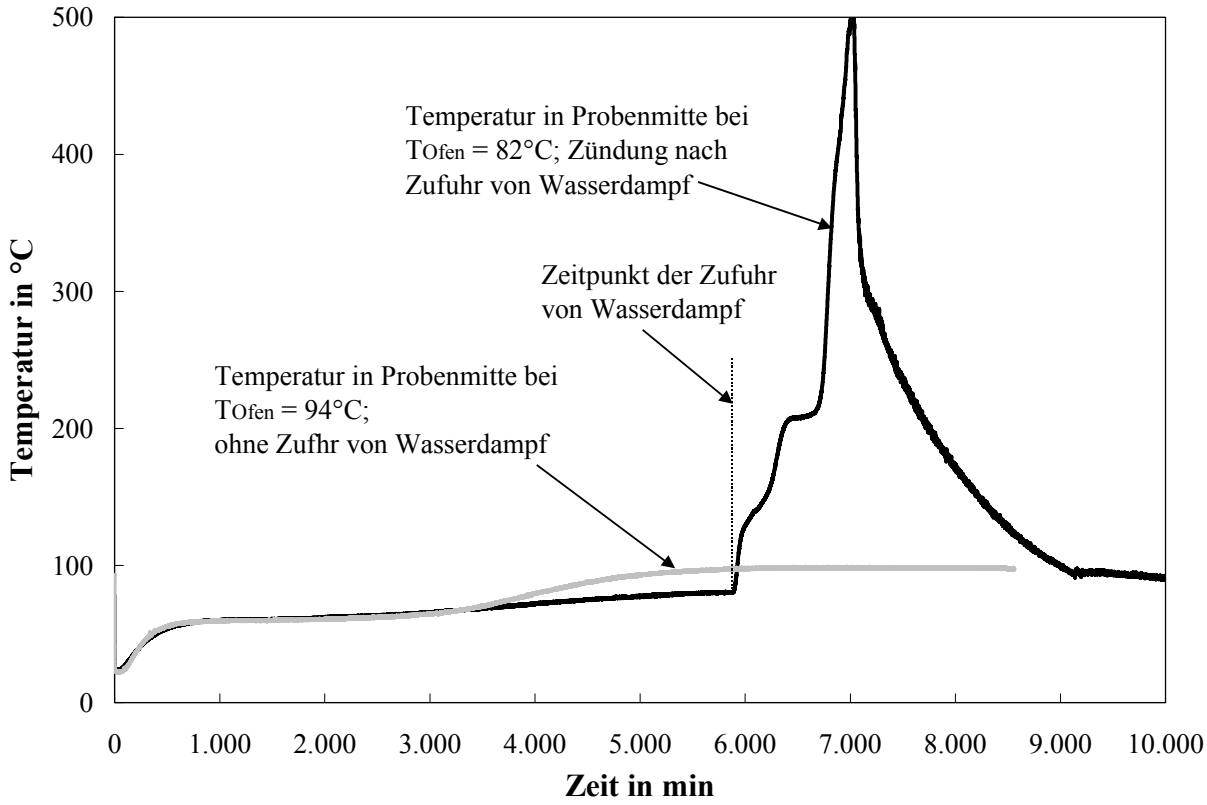

Bild 39: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von 6.400 mL-Schüttungen bestehend aus Braunkohle der Fraktion B bei 94 °C und 82 °C, mit und ohne Wasserdampfzufuhr

In Bild 40 sind die Temperatur-Zeitverläufe von vier verschiedenen Probenvolumina (400 mL, 800 mL, 1.600 mL und 3.200 mL) aus Braunkohle der Fraktion B und jeweiliger Zuführung von Wasserdampf dargestellt. Die Lagerungstemperatur (98 °C) ist für alle Volumina unterkritisch.

Die experimentell ermittelten SET für 800 mL und 400 mL Braunkohle der Fraktion B liegen bei 110 °C und 117 °C. Bei den Versuchen mit 3.200 mL, 1.600 mL und 800 mL konnte durch die Zuführung von Wasserdampf ein Umschlag in überkritisches Verhalten erzeugt werden. Im Gegensatz dazu, war dies bei 400 mL trotz ständiger Wasserdampfeinspeisung in den Ofen nicht möglich. Zurückzuführen ist dies darauf, dass in diesem Fall die Adsorptionswärme nicht ausreichte, um eine Temperaturerhöhung zu erzielen, die der Differenz zwischen Selbstentzündungs- und Lagerungstemperatur von 19 K entsprach.

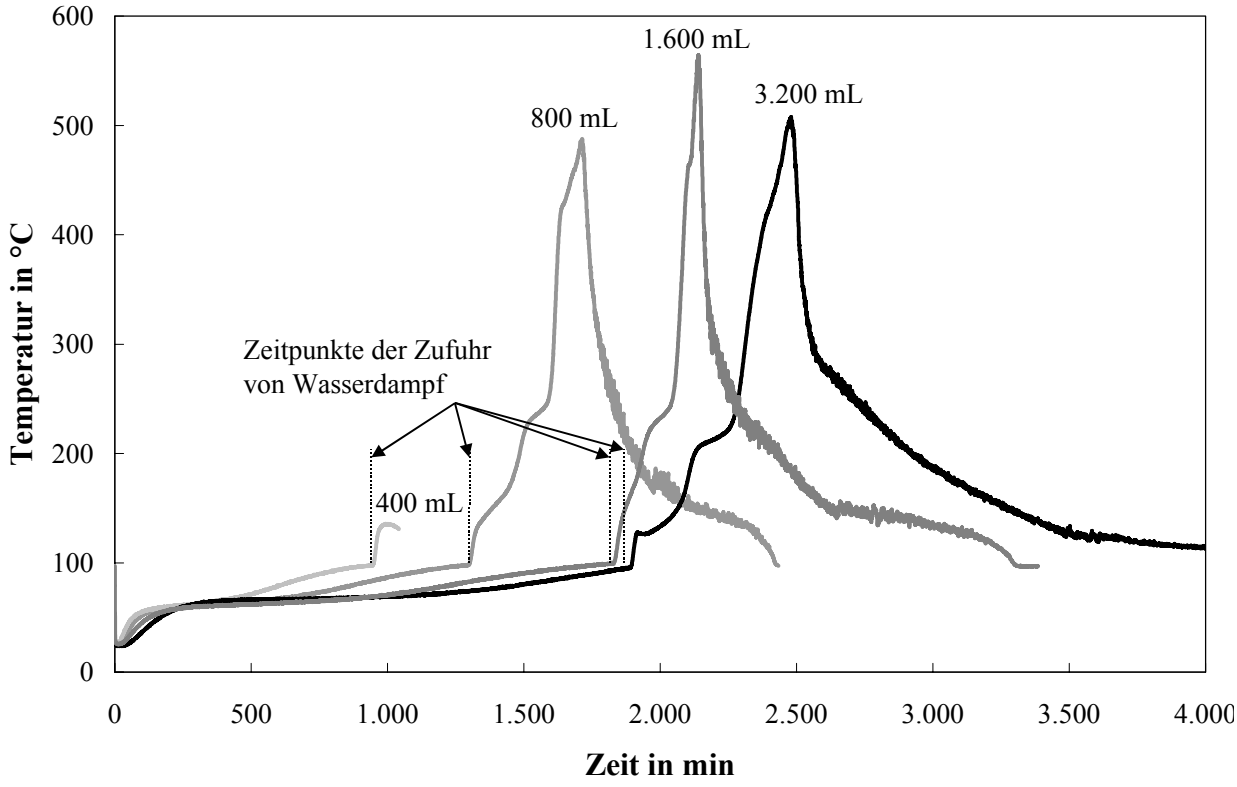

Bild 40: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von verschiedenen Braunkohleschüttungen bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C und Zuführung von Wasserdampf

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass die rasche Erhöhung der RH während einer Schüttgutlagerung unter ungünstigen Umständen, d.h. nach Überschreitung bestimmter Lagerungstemperaturen, zu einem Umschlag in überkritisches Verhalten führen kann. Die Experimente haben gezeigt, dass durch die Zufuhr von Wasserdampf die kritische Umgebungstemperatur um 27 K (bei 3.200 mL) und 23 K (bei 6.400 mL) herab gesetzt werden konnte.

3.6.5 Einfluss der Wasserzugabe

Durch Zugabe von Wasser im flüssigen Zustand und damit der durch Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen freigesetzten Wärme während eines unterkritischen Lagerungsprozesses wird das Selbstentzündungsverhalten von Braunkohle ebenfalls beeinflusst.

Bild 41 zeigt die Temperatur-Zeitverläufe aus nach Kapitel 3.4.4 unternommenen Versuchen in der Schüttungsmitte von drei Braunkohleschüttungen der Fraktion B (3.200 mL) bei unterschiedlichen Lagerungstemperaturen. Die Versuche bei 103 °C und 104 °C wurden ohne Zufuhr von Wasser durchgeführt. Sie zeigen im Fall einer Lagerungstemperatur von 103 °C eine Nicht-Zündung und im Fall einer Lagerungstemperatur von 104 °C Zündung der Braunkohle.

In einem weiteren Versuch bei unterkritischer Lagerungstemperatur (95 °C) wurde die Schüttung durch Zufuhr von Wasser auf die Schüttungsoberfläche in einen überkritischen Zustand überführt. Nachfolgend brannte die Schüttung vollständig ab und lag nach dem Versuch verascht vor.

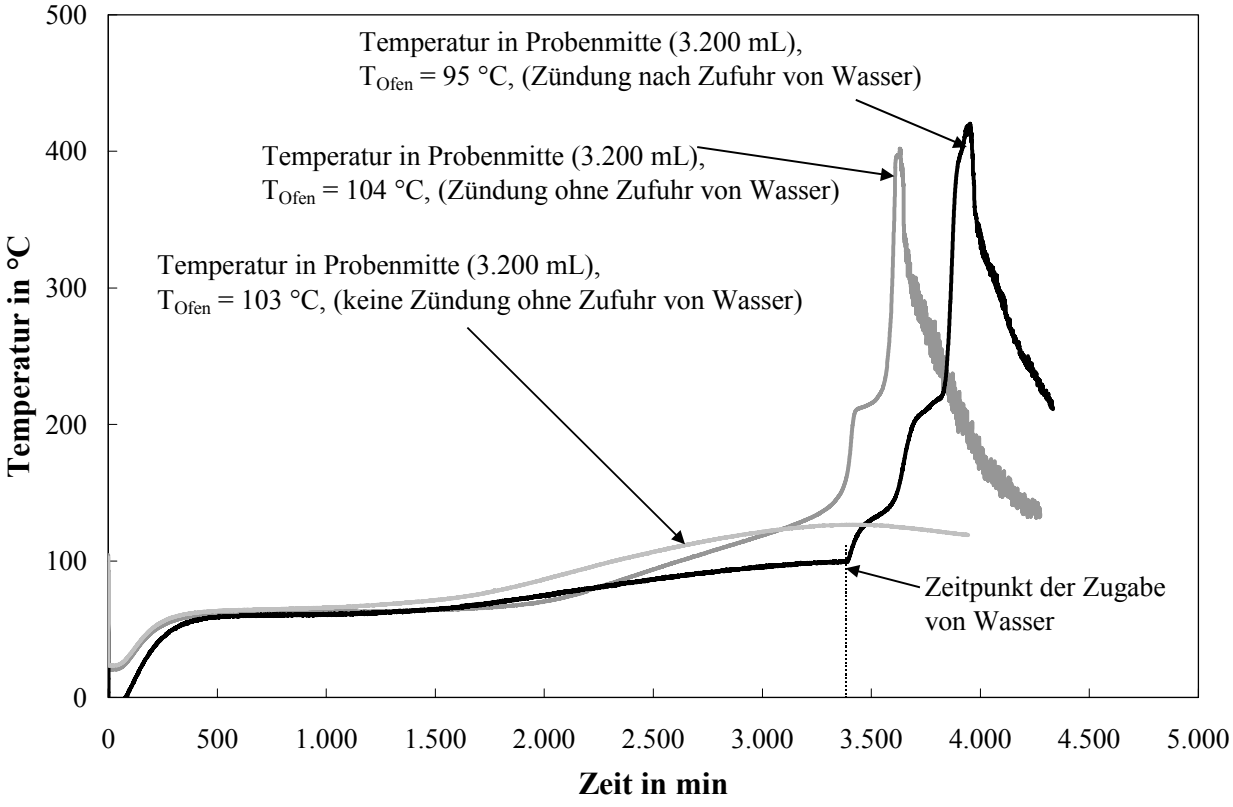

Bild 41: Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte von Braunkohle (Fraktion B, 3.200 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen, mit und ohne Wasserzufuhr

Das Wasser (1.000 mL) wurde bei unterkritischen Lagerungstemperaturen zum Zeitpunkt der jeweils höchsten Temperatur der Aufheizphase in der Schüttungsmitte auf die Probe gegeben. Aufgrund des durch Adsorption von Wassermolekülen an den Partikeloberflächen freigesetzten Wärmestroms in Richtung Schüttungsmitte war im Zentrum der Probe eine deutliche Temperaturerhöhung festzustellen. Dies führte zur Ausbildung eines Schwelbrandes. Beide Temperaturverläufe in Bild 41 weisen die für Schwelzustände charakteristische Stagnation der Temperaturentwicklung (hier bei ca. 220 °C) auf. Sie unterscheiden sich jedoch beim Übergang in die Schwelphase. Im Fall der durch Wasserzufuhr ausgelösten Zündung bei einer Lagerungstemperatur von 95 °C hemmte die Verdampfung des Wassers in Oberflächennähe nach ca. 3.500 min vorerst den Temperaturanstieg. Nach der Verdampfung des Wassers stieg die Temperatur wieder schneller an und lief in die Schwelphase über.

Bild 42 zeigt eine Zündung und eine Nicht-Zündung von jeweils 3.200 mL Braunkohle der Fraktion B bei unterschiedlichen Lagerungstemperaturen.

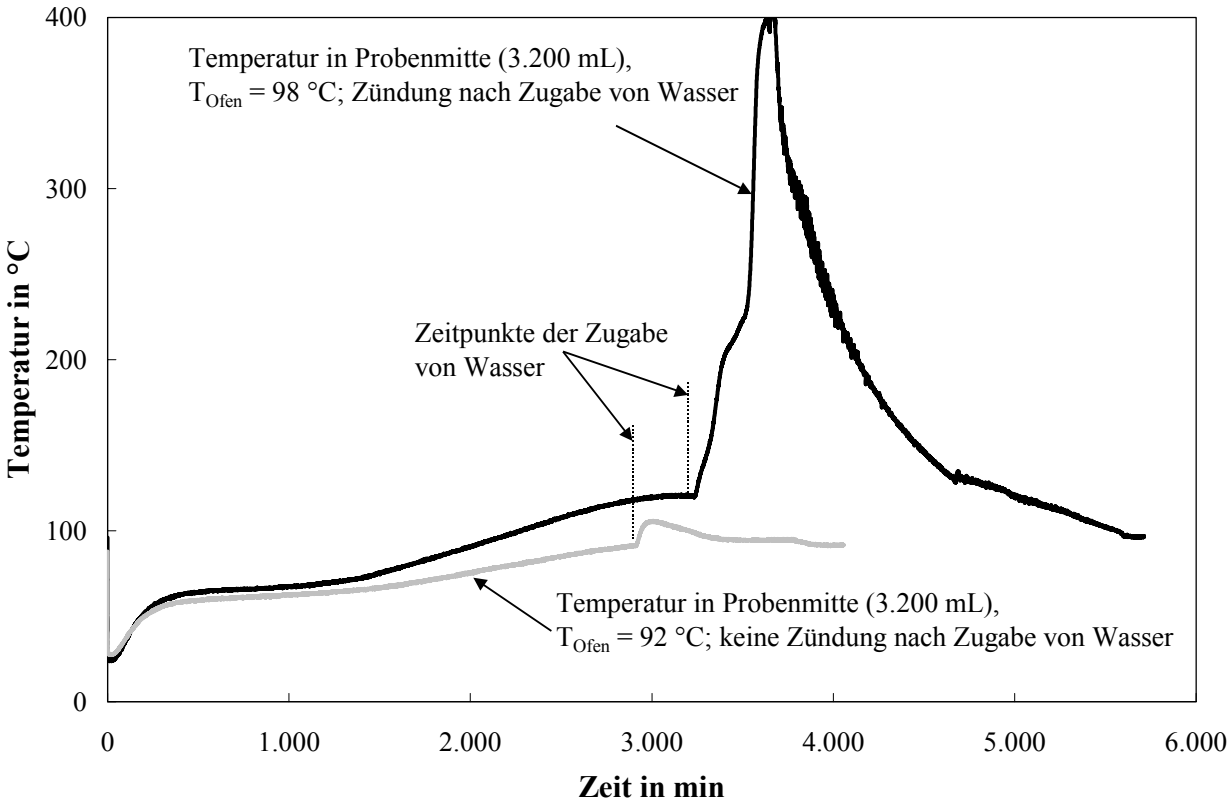

Bild 42: Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte von Braunkohle der Fraktion B (3.200 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen mit Zufuhr von Wasser

Bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C konnte in diesem Fall ebenfalls eine Zündung der Braunkohle durch Zufuhr von Wasser auf die Schüttungsoberfläche erreicht werden. Ab einer Temperatur von 92 °C war dies jedoch bei dem gegebenen Volumen nicht mehr möglich, da diese Lagerungstemperatur mit 11 K deutlich unterhalb der SET (103 °C) lag. Dennoch wurde nach der Wasserzugabe in diesem Fall ein Temperaturanstieg in Probenmitte auf etwa 105 °C verzeichnet.

Aufgrund des „fettigen“ Charakters der Kohle konnte bei einer Wasserzufuhr auf Kohleschüttungen kein signifikantes Eindringen des Wassers in die Lückenräume der Braunkohle festgestellt werden. Es bildete sich jedoch eine 1 cm - 2 cm starke Schicht auf der Deckfläche aus, in der sich die Kohle mit Wasser vermischte. Der überwiegende Teil des zugeführten Wassers benetzte sowohl die Deckfläche als auch die Mantelfläche der Kohleschüttung. Der Rest des Wassers floss an der Probe hinunter und stand damit dem Adsorptionsprozess nicht mehr zur Verfügung. Eine Quantifizierung der adsorbierten Wassermasse war unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Versuchsverläufe mit 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B sind in Bild 43 dargestellt.

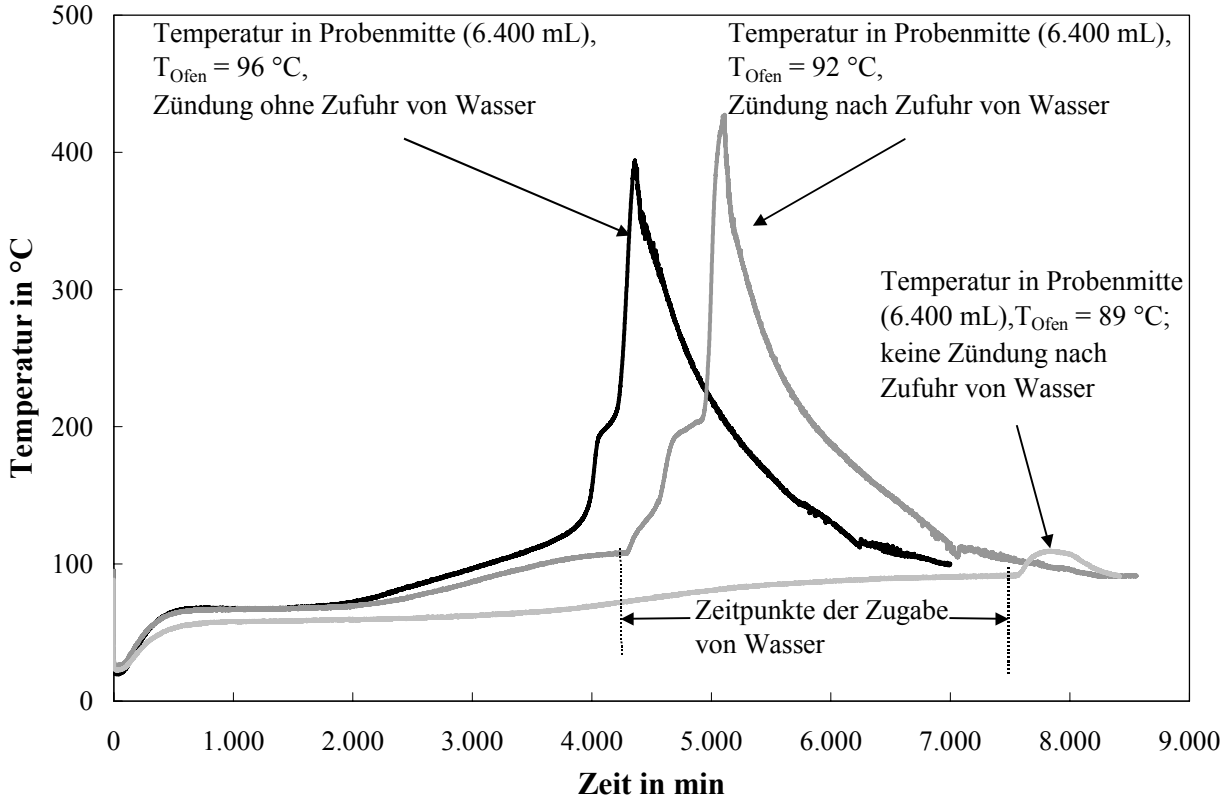

Bild 43: Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte von Braunkohle (Fraktion B, 6.400 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen, mit und ohne Wasserzufuhr

Bei einer überkritischen Lagerungstemperatur von 96 °C trat für 6.400 mL erwartungsgemäß eine Zündung des Materials ohne zusätzliche Wasserzufuhr ein. Bei einer um 4 K niedrigeren Temperatur hingegen setzte keine Zündung mehr ein. Erkennbar ist dies in Bild 43 durch das Erreichen der höchsten Temperatur der Aufheizphase (108 °C) nach ca. 4.200 min. Zu diesem Zeitpunkt wurde Wasser auf die Oberfläche der Kohle gegeben und damit ein Umschlag in kritisches Verhalten herbeigeführt.
Auch für dieses Volumen konnte eine maximale Lagerungstemperatur gefunden werden, unterhalb derer die Zufuhr von Wasser nicht mehr zu einer Zündung der Schüttung führte. Diese Temperatur betrug 89 °C (siehe Bild 43) und lag damit 6 K unterhalb der SET dieses Volumens.

Bild 44 illustriert den Einfluss der „Alterung“ (Voroxidation) der Kohle auf den Selbstentzündungsprozess bei Zuführung von Wasser.

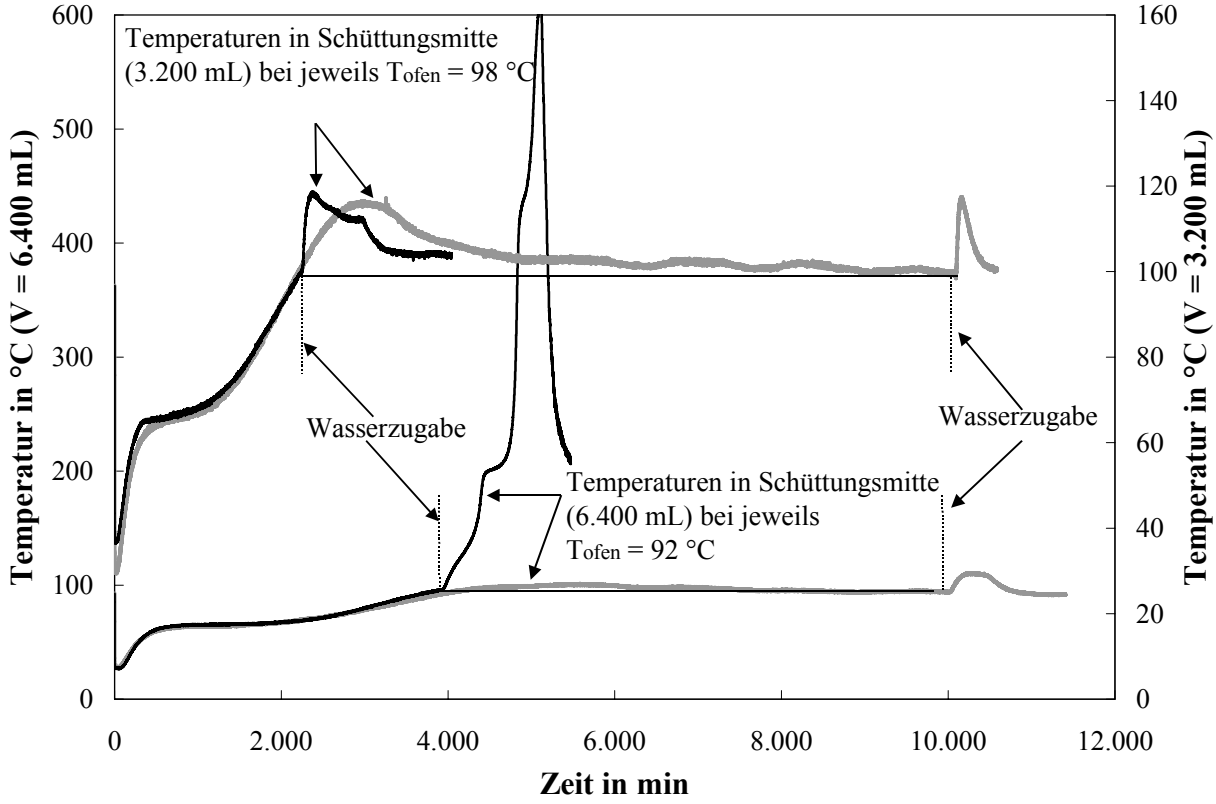

Bild 44: Vier Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte von Braunkohle der Fraktion B (3.200 mL und 6.400 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen und unterschiedlichen Zeitpunkten der Wasserzugabe

Abgebildet sind vier Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von Schüttungen aus Braunkohle der Fraktion B (6.400 mL auf der linken und 3.200 mL auf der rechten Ordinate) bei zwei verschiedenen Lagerungstemperaturen. Zwei experimentelle Untersuchungen mit 6.400 mL wurden bei 92 °C, zwei weitere Versuche mit 3.200 mL bei 98 °C durchgeführt. Die Lagerungstemperaturen wurden in allen Versuchen wenige Kelvin unterhalb der jeweiligen SET eingestellt. Der Einfluss der Alterung wurde durch den unterschiedlichen Zeitpunkt der Wasserzugabe nachgebildet. Für beide Volumina wurde bei einer jeweils konstanten Temperatur in der Probenmitte Wasser auf die Schüttungsoberfläche geführt. Dies wurde jedoch beim Aufwärmvorgang und in einem neuen Versuch bei gleichen Bedingungen während der Abkühlung realisiert.
Es zeigte sich, dass bei den Versuchen mit 3.200 mL durch die Wasserzugabe sowohl während der Aufwärmung als auch bei der Abkühlung nach Durchlaufen eines Temperaturmaximums keine Zündung erfolgte. Eine Zugabe des Wassers auf die Schüttungsoberfläche beim Erreichen der höchsten Temperatur der Aufheizphase führte in einem vorigen Versuch allerdings zu einem Umschlag in überkritisches Verhalten (siehe Bild 42). Die Nicht-Zündung in Bild 44 ist folglich auf die deutlich niedrigere Temperatur in Schüttungsmitte bei der Wasserzugabe zurückzuführen. Eine Aussage über den Einfluss der Alterung der Kohle während des Warmlagerungsprozesses ist hierbei nicht möglich.
Die Versuche mit 6.400 mL führten zu einem anderen Resultat. Bei diesen Versuchen wurde eine Zündung durch Wasserzugabe während des Aufwärmvorganges beobachtet. In einem anderen Experiment mit identischen Versuchsbedingungen konnte allerdings bei gleicher Temperatur in Probenmitte während des Abkühlprozesses durch Wasserzugabe kein Umschlag in kritisches Verhalten erzielt werden. Daraus wird ersichtlich, dass durch die erheblich längere Warmlagerungszeit (ca. 6.000 min länger als bei dem Versuch mit Wasserzuführung während des Aufwärmvorganges) die Kohle durch oxidative Prozesse an „Reaktivität“ verloren hat. Eine Zündung war daher nicht mehr möglich.

In Bild 45 sind die Temperatur-Zeitverläufe in der Mitte von drei Schüttungen (Braunkohle der Fraktion B; 800 mL, 1.600 mL und 3.200 mL) bei einer konstanten, für alle V/A-Verhältnisse unterkritischen, Lagerungstemperatur von 98 °C aufgezeichnet. In allen drei Fällen wurde beim Erreichen der jeweils höchsten Temperatur der Aufheizphase Wasser auf die Schüttungsoberfläche geleitet.
Hierbei wird ersichtlich, dass eine durch Wasserzugabe induzierte Zündung bei gegebener Lagerungstemperatur von 98 °C nur ab einem Volumen von 3.200 mL möglich war. Für die

untersuchten Proben mit 800 mL und 1.600 mL konnte hingegen kein Umschlag in kritisches Verhalten beobachtet werden. Dies ist in dem bei diesen V/A-Verhältnissen großen Temperaturunterschied zwischen Lagerungstemperatur und jeweiliger SET begründet.

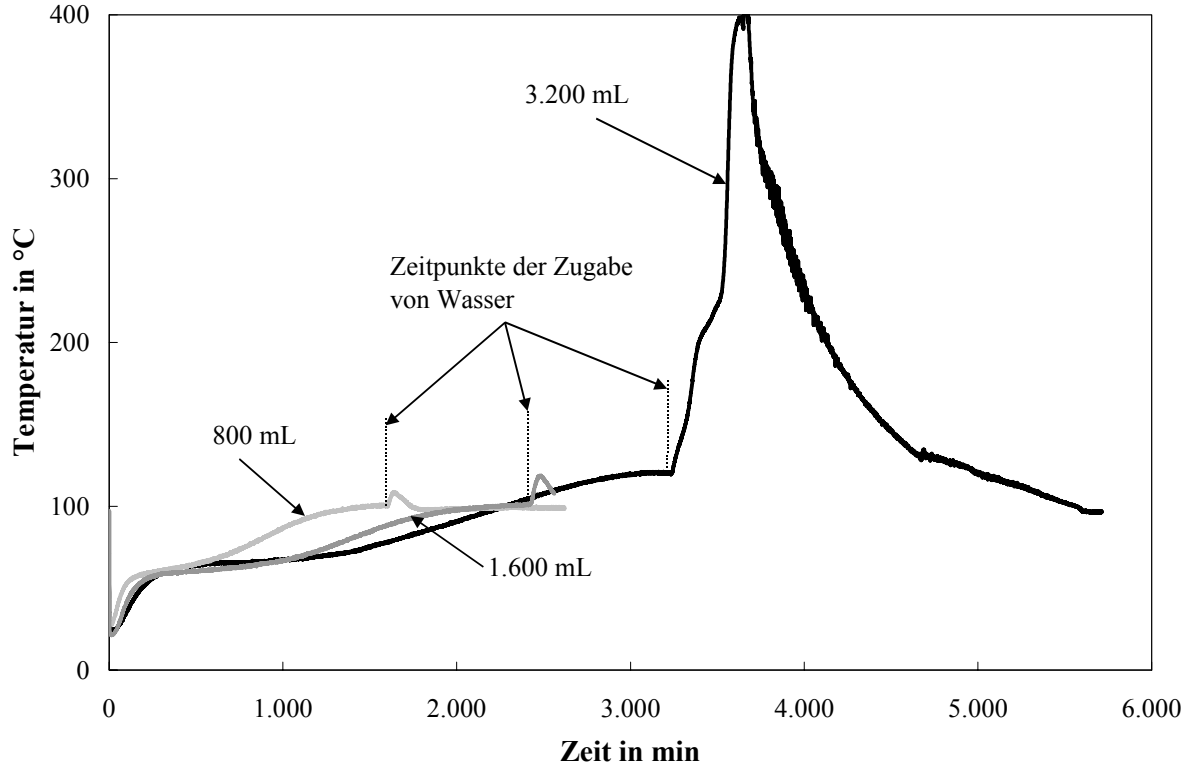

Bild 45: Temperatur-Zeitverläufe in Probenmitte bei drei Schüttungen aus Braunkohle der Fraktion B bei einer konstanten Lagerungstemperatur von 98 °C und Zuführung von Wasser

Bild 46 stellt die Gefährdungsbereiche von Braunkohle der Fraktion B bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C dar. Hierbei gehen sowohl die Ergebnisse der durch Wasserzugabe als auch durch Erhöhung der RH induzierten Zündungen von Braunkohleschüttungen ein.
Sobald bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C das V/A-Verhältnis einer Schüttung oberhalb von etwa 0,0288 m (entsprechend $\log(V/A) \approx -1{,}54$) liegt, ist von einer Zündung auszugehen, da sich das Material im überkritischen Bereich befindet (Ofentemperatur > SET). Bei einem Wert von $0{,}0167\ m < V/A < 0{,}0288\ m$ ist nur dann mit einer Zündung zu rechnen, wenn die Schüttung einer erhöhten RH ausgesetzt wird oder eine Wasserzuführung auf die Oberfläche stattfindet (kritischer Bereich). Sobald jedoch der Wert des V/A-Verhältnisses unterhalb von 0,0167 m liegt, muss weder durch Zuführung von Wasser, noch durch Erhöhung der RH ein Umschlag in kritisches Verhalten befürchtet werden.

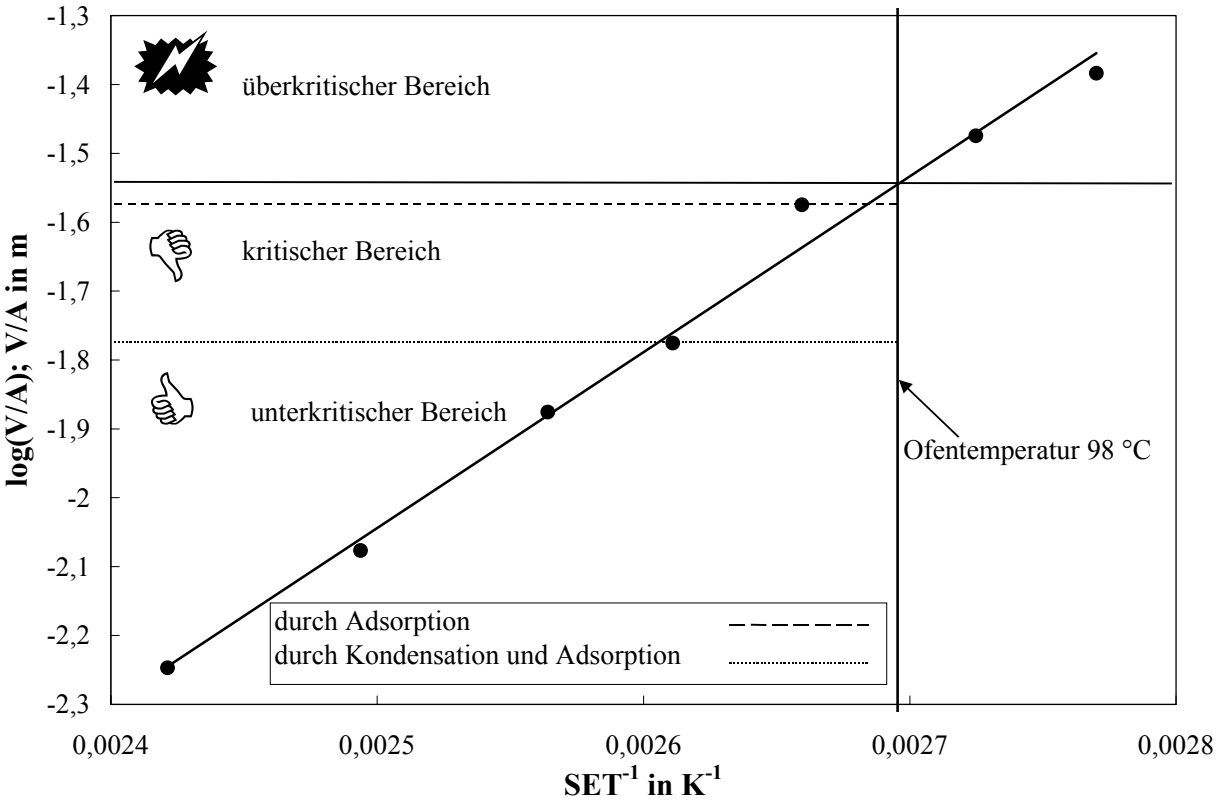

Bild 46: Gefährdungsbereiche von Braunkohle der Fraktion B bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C

Aus den hier vorgestellten Ergebnisse geht hervor, dass die durch Adsorption von Wassermolekülen an Partikeloberflächen freigesetzte Wärme nicht nur zu einem deutlichen Temperaturanstieg in den Schüttungen führen kann, sondern auch ein Umschlag in überkritisches Verhalten möglich ist. Diese Erkenntnis ist insbesondere für Betriebe mit Haldenlagerung (z.B. Kohle bei Kraftwerken) bedeutsam, deren Schüttgüter ohne Überdachung äußeren Einflüssen wie Regen und erhöhten Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt sind.

3.6.6 Einfluss der Konvektion

Konvektionsströmungen außerhalb der gelagerten Schüttgüter beeinflussen das Selbstentzündungsverhalten. Es wurden Untersuchungen zum Einfluss einer gleichförmigen Umströmung auf die SET und einer einseitigen Anströmung auf die Zündortverschiebung während überkritischer Lagerungsbedingungen durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.5).

Die Ergebnisse zum Einfluss einer gleichförmigen Umströmung einer 400 mL-Schüttung auf die SET sind für Korkmehl und Braunkohle der Fraktion B in Bild 47 dargestellt.

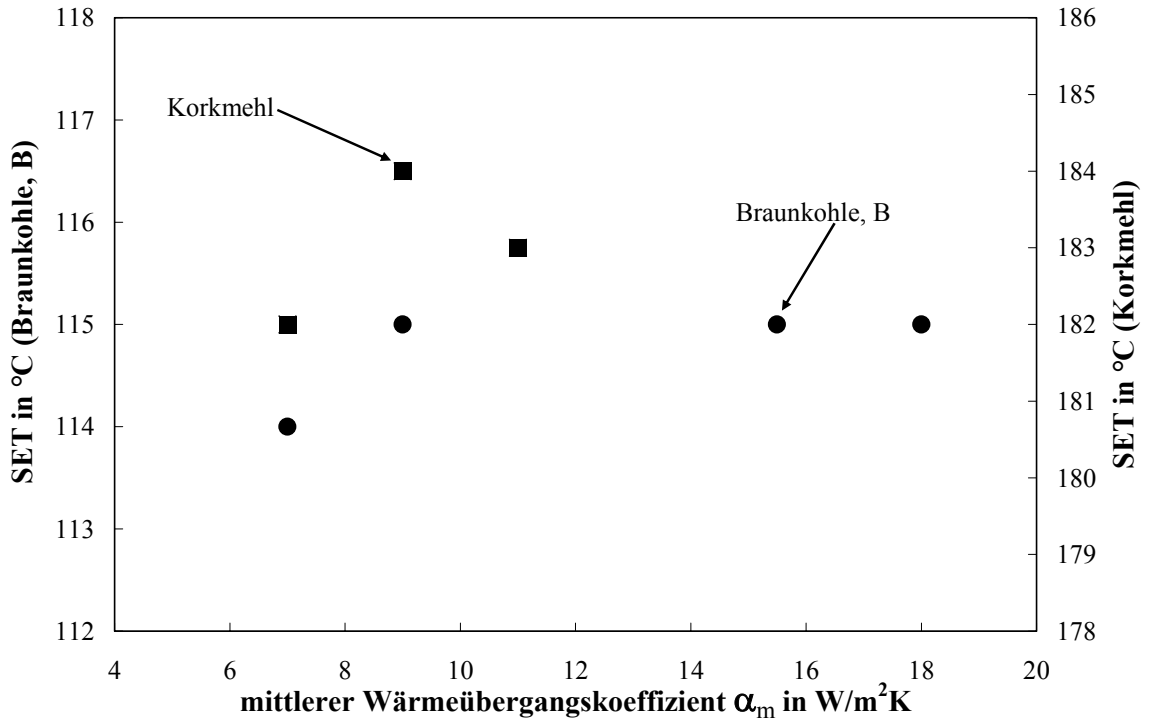

Bild 47: SET von je 400 mL Braunkohle der Fraktion B und Korkmehl in Abhängigkeit vom äußeren mittleren Wärmeübergangskoeffizienten α_m

Für die experimentellen Untersuchungen unter Zwangskonvektion wurde der mittlere Wärmeübergangskoeffizient α_m mit Hilfe von Nußelt-Reynolds-Prandtl-Beziehungen für einen querangeströmten Zylinder nach Baehr und Stephan [73] abgeschätzt:

$$Nu_m = 0{,}3 + \left(Nu_{m,lam.}^2 + Nu_{m,turb.}^2\right)^{0,5} = \frac{\alpha_m \cdot L}{\lambda_{Luft}}, \tag{17}$$

$$Nu_{m,lam.} = 0{,}664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}, \tag{18}$$

$$Nu_{m,turb.} = \left(0{,}037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr\right) / \left(1 + 2{,}443 \cdot Re^{-0,1} \cdot \left[Pr^{2/3} - 1\right]\right), \tag{19}$$

$$Re_m = \frac{v \cdot L}{\nu_{Luft}}, \tag{20}$$

$$Pr = \frac{\nu_{Luft} \cdot \rho_{Luft} \cdot c_{P,Luft}}{\lambda_{Luft}}. \tag{21}$$

Die überströmte Länge ist hierbei definiert als $L = d_{Zylinder} \cdot \pi/2$; Gleichungen (17) bis (19) haben einen Gültigkeitsbereich von $10 < Re_m < 10^7$ und $0{,}6 < Pr < 10^3$.

Bei beiden Materialien stieg die SET mit zunehmendem α_m um 1 - 2 K an, was auf einen verbesserten äußeren Wärmeübergang (Kühleffekt) zurückzuführen sein kann. Da jedoch in den verwendeten Trockenschränken keine homogene Temperaturverteilung gegeben war (Streuungen von 1 K - 2 K möglich), scheint der Einfluss der Umströmung auf die SET vernachlässigbar zu sein.

Die unterschiedlichen Anströmgeschwindigkeiten hatten allerdings einen deutlichen Einfluss auf die Zeit bis zum Temperaturausgleich in den Schüttungen und auf die bei der Verbrennung erreichten Maximaltemperaturen.
In Bild 48 sind die Temperaturverläufe von vier Braunkohleschüttungen (Fraktion B, bei unterschiedliche Luftströmungen) dargestellt, die bei der jeweils niedrigsten Lagerungstemperatur zur Zündung geführt hatten.
Erwartungsgemäß kam es bei Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit zu einem schnelleren Temperaturausgleich in den Schüttungen. Aufgrund des verbesserten Sauerstofftransportes in die Reaktionszone konnte des weiteren mit zunehmender Konvektion ein deutlicher Anstieg der Maximaltemperaturen beobachtet werden.
Eine Vergrößerung der Anströmgeschwindigkeit über die im Anhang (Tabelle A-8) angegebenen Werte von Braunkohlenstaub und Korkmehl hinaus konnte nicht durchgeführt werden, da es zu einem Austrag des Materials aus dem Probenbehälter kam. Eine Verringerung der SET, aufgrund des verbesserten Sauerstofftransports wie von Carras und Young [44], Fierro et al. [34] und Fierro et al. [35] vermutet, wurde erwartungsgemäß nicht gemessen.

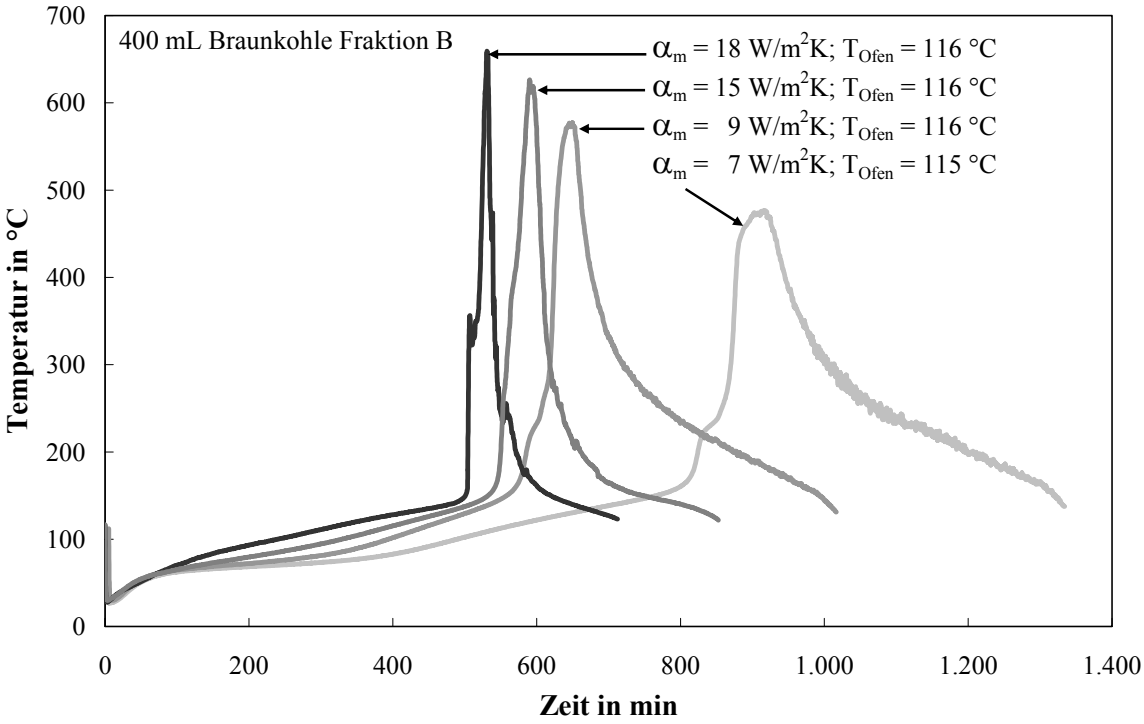

Bild 48: Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von 400 mL-Schüttungen Braunkohle der Fraktion B bei den jeweils niedrigsten Lagerungstemperaturen die zu einer Zündung geführt hatten (für verschiedene mittlere Wärmeübergangskoeffizienten α_m)

In den folgenden Bildern wird der Einfluss einer einseitigen Anströmung auf die Zündortverschiebung während überkritischer Lagerungsbedingungen dargestellt. Alle Versuche wurden mit Braunkohle der Fraktion B durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.5).

In Bild 49 und Bild 50 (Detail-Bild A) sind vorerst die Temperatur-Zeitverläufe in einer äquidistanten 3.200 mL-Zylinderschüttung bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C ohne zusätzliche Anströmung dargestellt.

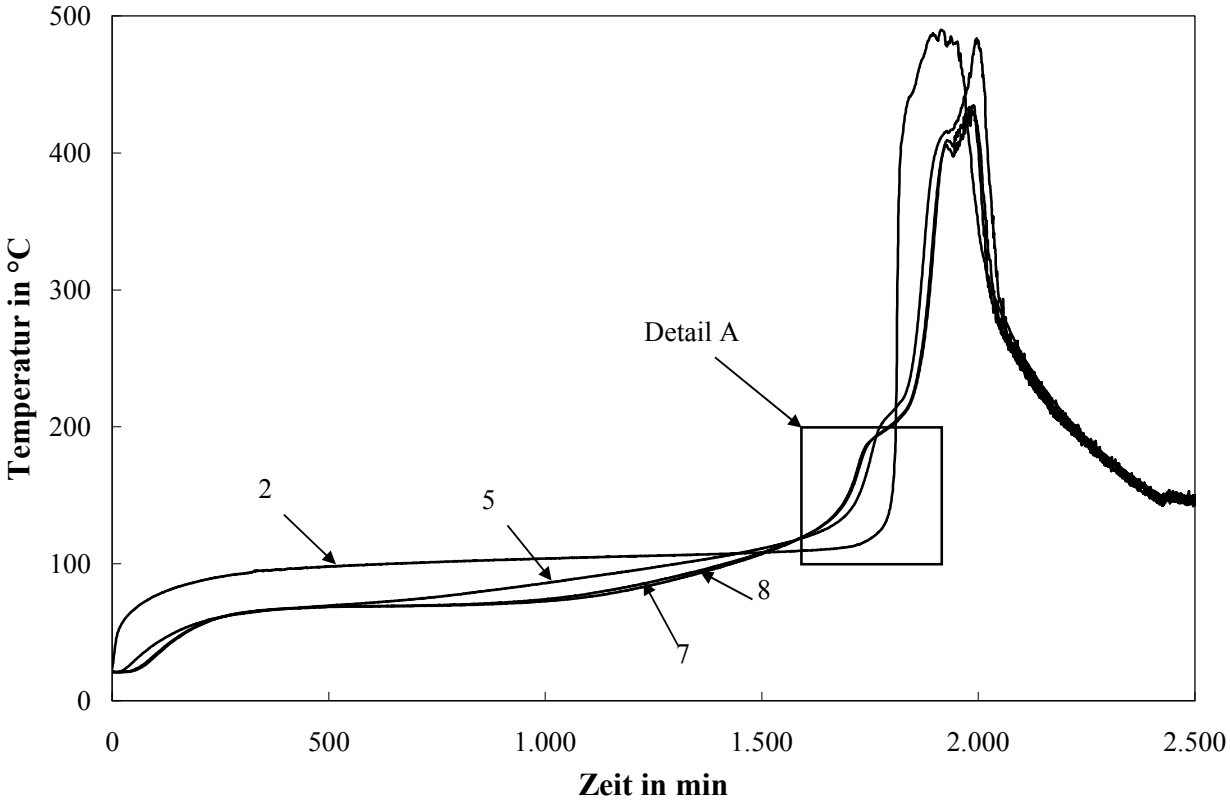

Bild 49: Temperatur-Zeitverläufe in einer zylindrischen Schüttung von Braunkohle der Fraktion B (V/A = 0,0266 m, V = 3.200 mL) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C ohne Anströmung

Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Mitte der Schüttung (Nummer 8) als erstes in die Schwelphase überging, gefolgt von 7, 5 und 2 (Leeseite).

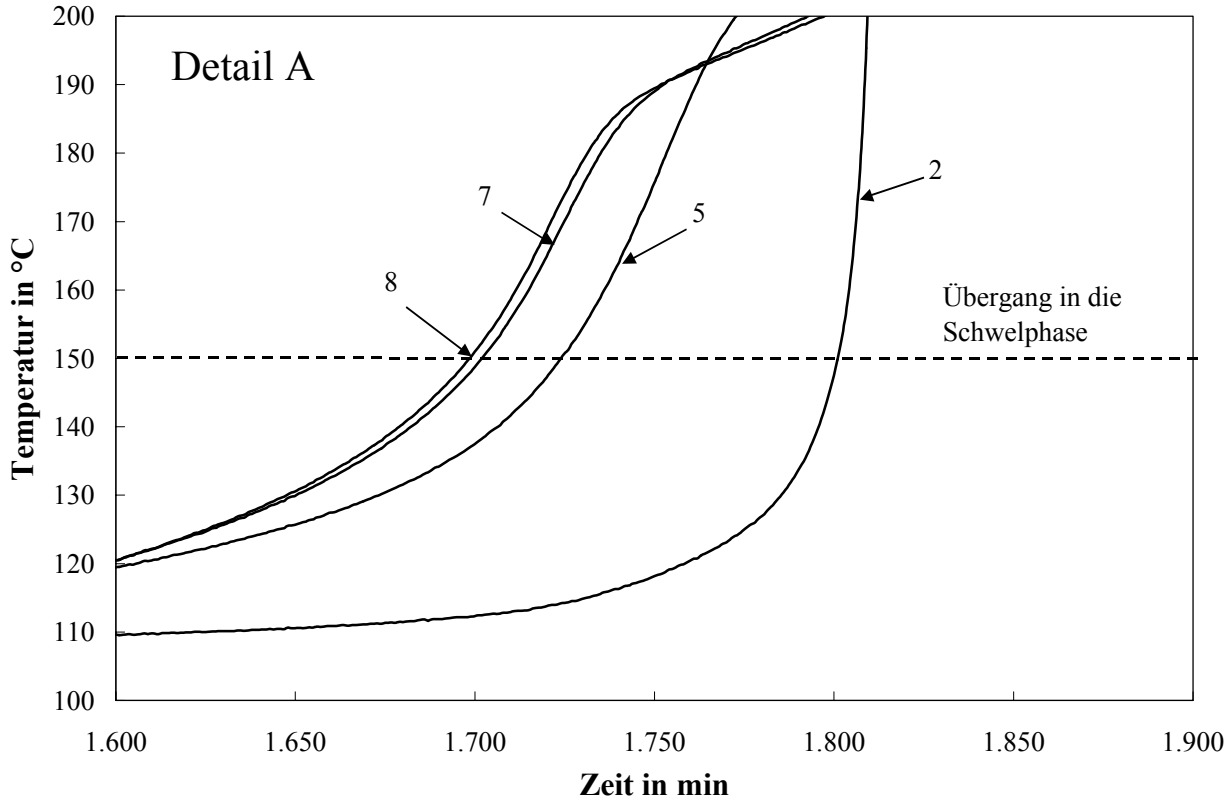

Bild 50: Temperatur-Zeitverläufe in einer zylindrischen Schüttung von Braunkohle der Fraktion B (V/A = 0,0266 m, V = 3.200 mL) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C ohne Anströmung, Detail A aus Bild 49

Bild 51 stellt die Temperatur-Zeitverläufe in einem äquidistanten Zylinder (V/A = 0,0266 m, V = 3200 mL) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C und einer einseitigen Anströmung von 1.000 L/h dar.

In diesem Fall konnte eine leeseitige Verschiebung des Zündortes beobachtet werden. Der Ort zwischen den Thermoelementen 7 und 8 läuft hier zuerst in die Schwelphase über, allerdings scheint der Einfluss bei dieser Geometrieform gering zu sein, da eine vergleichsweise kleine Verschiebung des Zündortes gemessen wurde. Sobald der Schwelbrand die Schüttungsoberfläche nach ca. 1.920 min erreicht hatte, fand ein Umschlag in einen Glimmbrand statt. Zu diesem Zeitpunkt stieg die Temperatur am Rand (14) deutlich an, gefolgt von einem Abbrand von Luv nach Lee.

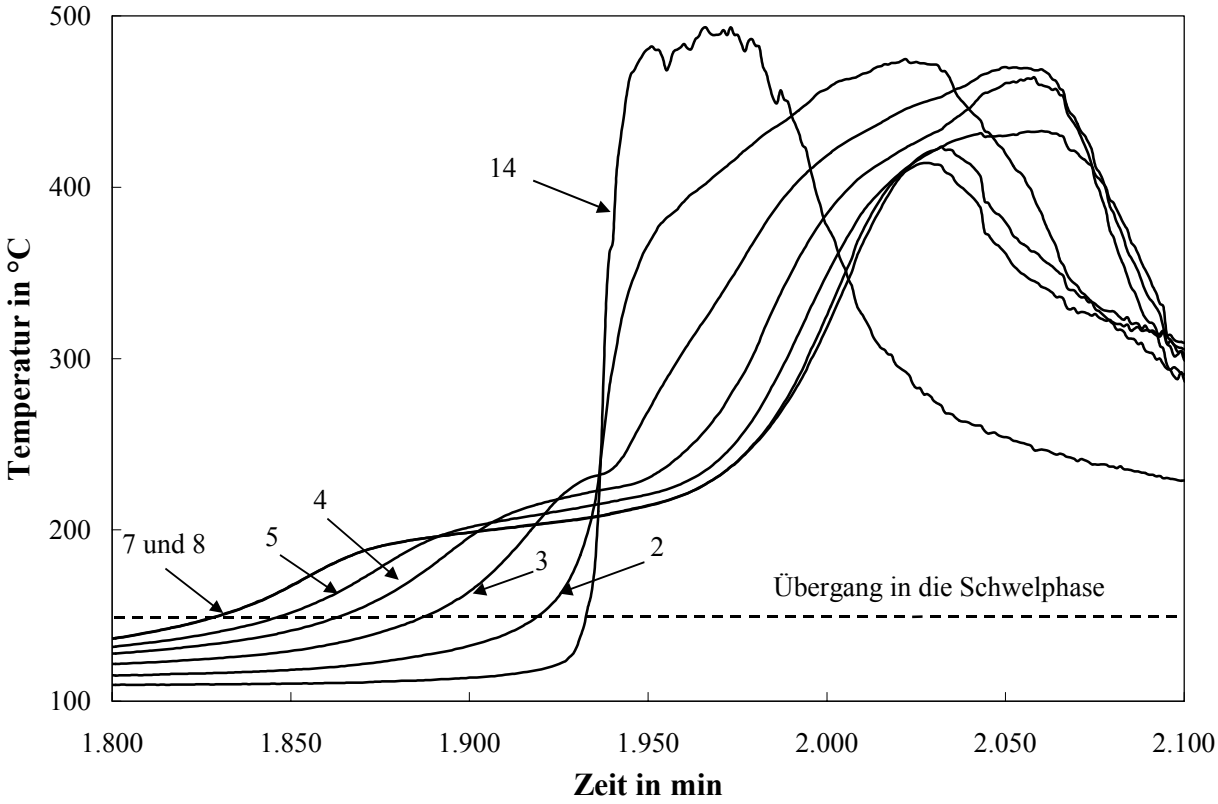

Bild 51: Temperatur-Zeitverläufe in einer zylindrischen Schüttung von Braunkohle der Fraktion B (V/A = 0,0266 m, V = 3.200 mL) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C mit einseitiger Anströmung (1.000 L/h)

Bild 52 zeigt die Temperatur-Zeitverläufe in einem Pyramidenstumpf (V/A = 0,0266 m, V = 10 L, Neigungswinkel 44 °) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C mit einseitiger Anströmung von 1.000 L/h. Zwei für die Auswertung wichtige Bereiche dieses Diagramms wurden hier ebenfalls vergrößert in Detail B und C dargestellt.

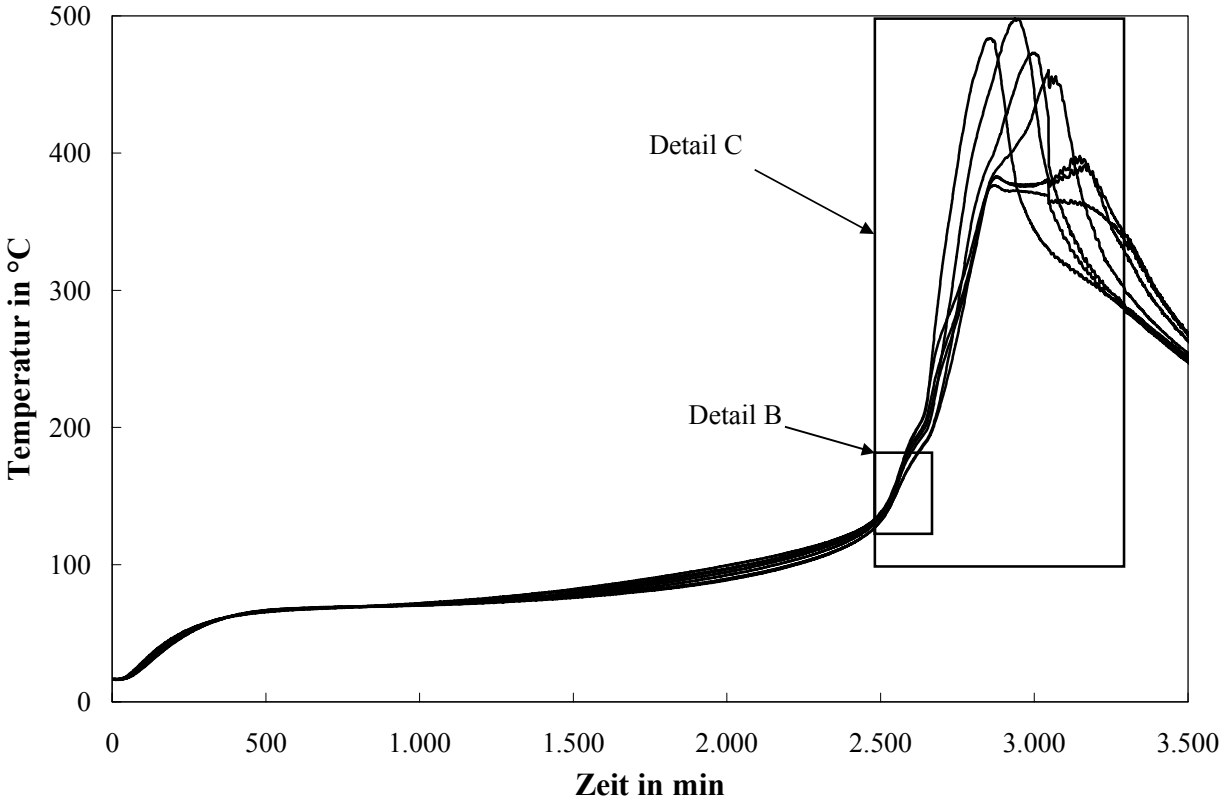

Bild 52: Temperatur-Zeitverläufe in einer als Pyramidenstumpf ausgebildeten Schüttung aus Braunkohle der Fraktion B (V/A = 0,0266 m, V = 10 L, Neigungswinkel 44 °) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C mit einseitiger Anströmung (1.000 L/h)

Aufgrund der überkritischen Lagerungstemperatur entzündete sich die Braunkohle und ging nach ca. 2.530 min in einen Schwelbrand über.

Bild 53 zeigt den Übergang in die Schwelphase. Auch hier ist zu erkennen, dass nicht der Mittelpunkt (8) die Schwelphase zuerst erreichte, sondern der Ort bei den Thermoelementen 3, 4 und 2. Diese leeseitige Verschiebung des Zündortes ist auf die einseitige Anströmung zurückzuführen, da auf der Luvseite ein deutlich verbesserter Wärmetransport vorlag. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits von Hensel et al. [23] getroffenen Annahme, dass der Sauerstofftransport in die Schüttung in der frühen Phase der Brandentwicklung von untergeordneter Bedeutung ist und die Reaktion vorwiegend kinetisch kontrolliert abläuft.

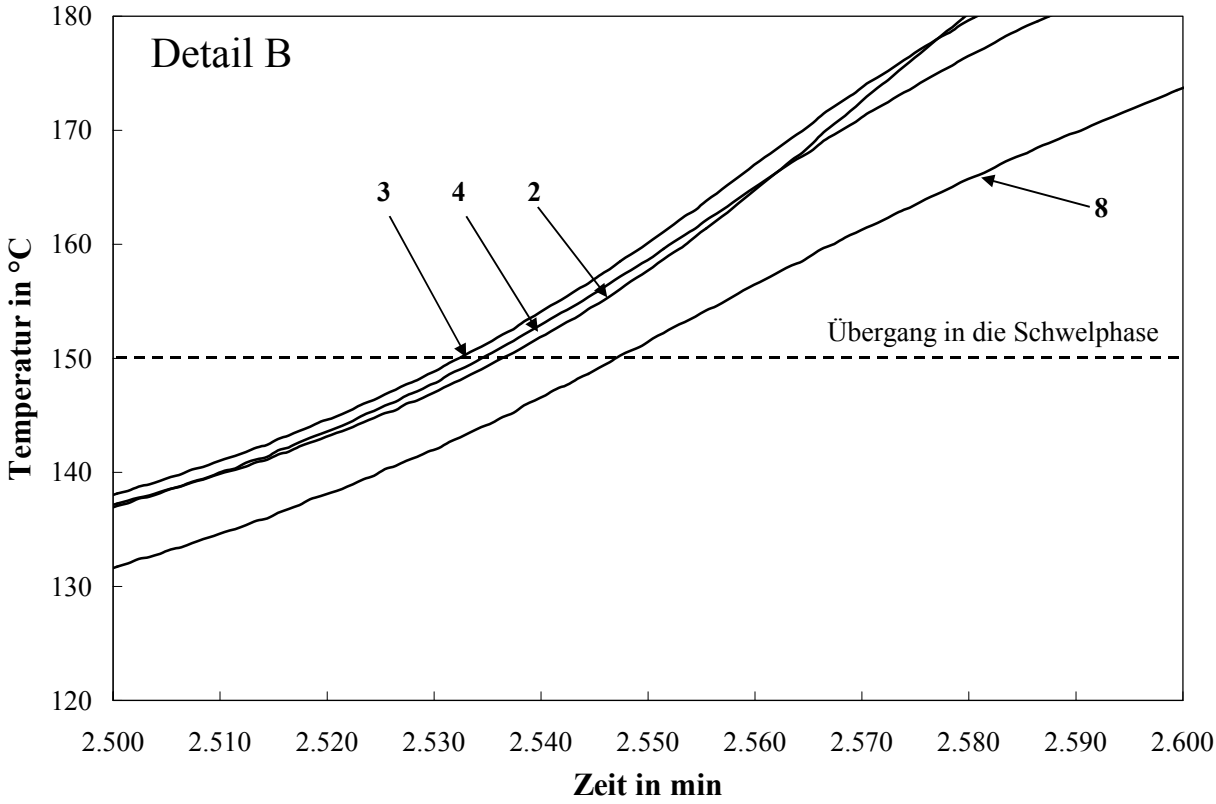

Bild 53: Temperatur-Zeitverläufe in einer als Pyramidenstumpf errichteten Schüttung aus Braunkohle der Fraktion B (V/A = 0,0266 m, V = 10 L, Neigungswinkel 44 °) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C mit einseitiger Anströmung (1.000 L/h), Detail B aus Bild 52

Bild 54 zeigt den Übergang von der Schwel- in die Glimmbrandphase. Nach ca. 2.650 min erreichte der Schwelbrand die Schüttungsoberfläche und ging in einen Glimmbrand, verbunden mit höheren Temperaturen und Ausbreitungsgeschwindigkeiten, über. Von diesem Zeitpunkt an erfolgte der Abbrand von Luv nach Lee, d. h. es gingen nacheinander die Stellen bei den Thermoelementen 14, 12, 10 usw. in den Glimmbrand über. In diesem Fall wurde der Kühlungseffekt aufgrund der erhöhten Konvektion durch den ebenfalls verbesserten Sauerstofftransport überkompensiert.

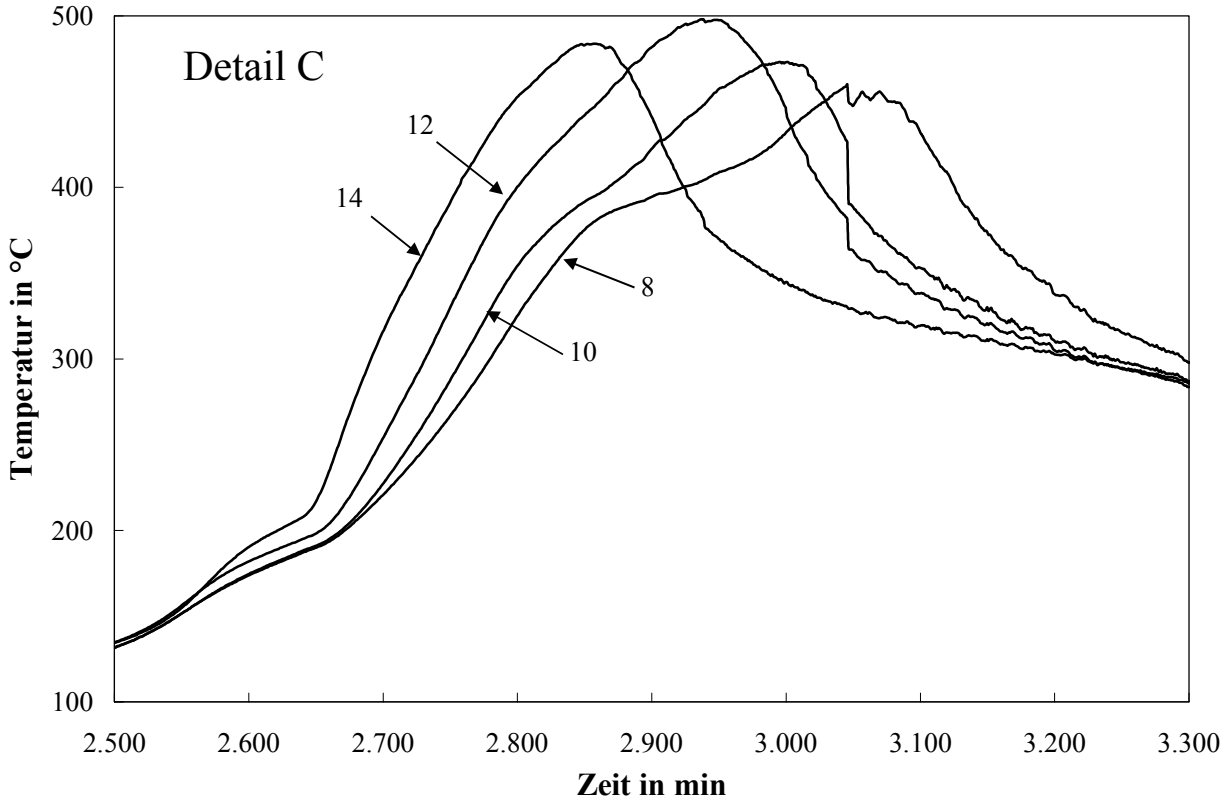

Bild 54: Temperatur-Zeitverläufe in einer als Pyramidenstumpf ausgebildeten Schüttung aus Braunkohle der Fraktion B (V/A = 0,0266 m, V = 10 L, Neigungswinkel 44 °) bei einer Lagerungstemperatur von 108 °C mit einseitiger Anströmung (1.000 L/h), Detail C aus Bild 52

Vergleichbare Temperatur-Zeitverläufe wurden für alle untersuchten Probenbehälter erzielt. In jedem Versuch bewirkte die einseitige Anströmung der Schüttungen eine leeseitige Verschiebung (ZV) des Zündortes:

- Pyramidenstumpf (39 °): ZV ≈ 3,9 cm,
- Pyramidenstumpf (44 °): ZV ≈ 6 cm,
- Pyramidenstumpf (56 °): ZV ≈ 1,3 cm,
- Pyramidenstumpf (66 °): ZV ≈ 3,6 cm,
- Zylinder / Würfel: ZV ≈ 0,65 cm.

Ein systematischer Einfluss des Neigungswinkels der untersuchten Geometrien auf die Verschiebung des Zündortes konnte nicht nachgewiesen werden. Allerdings scheint ein Neigungswinkel von 39 ° - 66 ° deutlich mehr Einfluss auf die Zündortverschiebung zu haben als ein Winkel von 90 °. Dieser Effekt lässt sich mit dem verbesserten Wärmetransport an den

größeren Anströmflächen der Pyramidenstümpfe im Vergleich zu dem der untersuchten Zylinder und Würfel erklären.
Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hogland und Marques [42] sowie Fierro et al. [34] und [35] konnte in den Untersuchungen dieser Arbeit kein bevorzugtes Auftreten von Bränden an der Luvseite festgestellt werden. Hohe Temperaturen in der Nähe der Oberfläche deuten demnach nicht auf eine Zündortverschiebung, sondern auf einen bereits früher im Schüttungsmittelpunkt entstandenen Schwel- bzw. Glimmbrand. Die oberflächennahen Anordnungen von Thermoelementen in [34] und [35] geben daher keinen sicheren Aufschluss über den Zündort. Temperaturmessungen in der Schüttungsmitte bei Fierro et al. [34] und [35] hätten diese Annahme vermutlich bestätigt. Eine systematische Auswertung der dort vorgestellten Temperatur-Zeitverläufe in verschiedenen Punkten der untersuchten Halden ist jedoch nicht möglich, da die Temperatur-Zeitverläufe über mehrere Messstellen gemittelt wurden.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass Konvektionsströmungen um eine Schüttung in der Anlaufphase der Selbstentzündung einen hemmenden (dominierende Wärmeabgabe) und bei stark fortgeschrittenen Reaktionen (z.B. Schwelbrand) einen beschleunigenden Einfluss (dominierender Sauerstofftransport) auf das Selbstentzündungs- und Abbrandverhalten hervorrufen. Die Kenntnis der thermischen und Strömungsrandbedingungen der Schüttung spielt folglich für die sichere Lagerung von brennbaren Materialien eine bedeutende Rolle (z.B. starke Winde bei der Haldenlagerung von Kohle).

4 Numerische Simulationen

Mit Hilfe von numerischen Simulationen lassen sich experimentelle Untersuchungen sinnvoll ergänzen, da sie die Möglichkeit geben, Erkenntnisse, die im Labormaßstab gewonnen wurden, auf den technischen Maßstab zu erweitern („scale-up“). Des weiteren lassen sich Informationen über den Prozessverlauf im Schüttgut, wie Temperatur- und Spezieskonzentrationsverteilungen gewinnen, sowie im Prinzip beliebige Varianten der Randbedingungen und Geometrieformen berücksichtigen.

Zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransportes in reagierenden Schüttgutschichten wurden Differentialgleichungen verwendet, die durch ihre Zeitabhängigkeit, Nicht-Linearität und Kopplung untereinander charakterisiert sind. Da eine analytische Lösung in diesem Fall nicht möglich ist, wurde die Methode der Finiten Elemente (FEM) für diese Berechnungen verwendet. Dafür kam das numerische Simulationsprogramm FEMLAB® zum Einsatz.
Bei der Methode der Finiten Elemente wird ein definiertes Problemgebiet in mehrere nichtüberlappende Teilgebiete (Finite Elemente) aufgeteilt. Die Eckpunkte dieser Elemente werden als Knoten bezeichnet. Die Verbindungen der Knoten bilden ein Gitternetz. Für jedes Gitterelement wird eine polynome Ansatzfunktion gewählt, deren freie Parameter zu bestimmen sind. Werden für das Problemgebiet hinreichend viele Elemente gewählt, kann die Ansatzfunktion im einfachsten Fall auch linear gewählt werden. Die tatsächliche Lösung wird durch diese Formfunktion in jedem Element approximiert, wobei die Kontinuität der Lösung über die Elementgrenzen hinweg gesichert wird. Als Resultat erhält man ein nicht-lineares algebraisches Gleichungssystem für die Werte der Unbekannten in den einzelnen Knoten. Hierbei ist zu beachten, dass mit steigendem Grad des Polynomansatzes zwar die Qualität der Approximation steigt, jedoch auch der Aufwand zur Erstellung des benötigten Gleichungssystems. Ein erheblicher Vorteil der FEM besteht in der Möglichkeit, nahezu jede erdenkliche Geometrieform zu simulieren.

Das diskretisierte Gebiet wird durch einen Aufbau charakterisiert, der strukturiert oder unstrukturiert sein kann. Das Programm FEMLAB® verwendet randangepasste unstrukturierte Gitter, die keine regelmäßige Anordnung der Gitterpunkte und -elemente besitzen. Die Elementform wird durch lineare Dreieckselemente (2D) und Tetraeder (3D) beschrieben. Als Vorteil dieser Elementformen gilt die gute Anpassungsfähigkeit an Ränder von komplexen

Geometrien. Im Vergleich zu strukturierten Gittern stehen diesem Vorteil allerdings auch längere Rechenzeiten gegenüber (siehe Schäfer [70] und Ferziger [71]).
Für die in dem Programm FEMLAB® verwendeten Zellen wird folgender Ansatz zur Bewertung der Zellenqualität Zq in Abhängigkeit von den Randlängen l vorgeschlagen:

2D (lineare Dreieckselemente): $$Zq = 4 \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{A}{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2} > 0{,}6\,, \tag{22}$$

3D (Tetraeder): $$Zq = \frac{216}{\sqrt{3}} \cdot \frac{V}{\left(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 + l_6^2\right)^{3/2}} > 0{,}3\,. \tag{23}$$

Für beide Gleichungen gilt: $0 < Zq < 1$. Sofern diese Bedingungen nach (22) und (23) erfüllt sind, ist die Gitterqualität für die Simulationen ausreichend. Handelt es sich im Fall einer 2D-Vernetzung beispielsweise um ein gleichschenkliges Dreieck ($l_1 = l_2 = l_3$), so wird mit $Zq = 1$ eine optimale Qualität erreicht.
Für zeitabhängige Probleme besitzt FEMLAB® eine automatische Berechnung der Schrittweite der Zeitintegration, die vom jeweils steilsten Transienten der Temperatur oder Spezieskonzentration bestimmt wird.

4.1 Physikalische Transportprozesse

Das physikalische Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransportes in reagierenden Schüttgutschichten während Lagerungsvorgängen umfasst die Modellierung folgender Effekte:

- Aufwärmvorgang,
- ggf. Zündung der Schüttung,
- Schwelbrand,
- Verdampfung von flüssigem Wasser,
- Kondensation von Wasserdampf,
- Adsorption von Wasser.

An jedem Knotenpunkt der gewählten Geometrie wurden das Temperaturfeld und die Konzentrationsfelder von sieben Spezies (Brennstoff, Sauerstoff, Koks, Reaktionsgase, Stickstoff,

flüssiges und dampfförmiges Wasser) gekoppelt miteinander berechnet. Mit Hilfe der Berücksichtigung des Stickstoffs kann der Einfluss eines verminderten Sauerstoffvolumenanteils auf das Selbstentzündungsverhalten von Schüttgütern während Lagerungsvorgängen berechnet werden (siehe Schmidt et al. [38] und eigene Arbeiten [39]).

Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen getroffen:

- vernachlässigbare Konvektion in den Zwischenräumen der Schüttung, d.h. nur diffusive Transportmechanismen (Wärme- und Stofftransport),
- Materialeigenschaften der Schüttungen seien weder zeit- noch ortsabhängig,
- Schüttung sei homogen und isotrop,
- Diffusionskoeffizienten D_k der Gaskomponenten seien nur von der Temperatur abhängig,
- auf die Schüttung wirken keine äußeren Kräfte,
- Luft und Reaktionsgase verhalten sich ideal.

Der Allgemeine Aufbau der lokalen Bilanzgleichungen für den Wärme- und Stofftransport geht aus Gleichung (24) hervor:

$$\underset{\text{I}}{\frac{\partial \Phi}{\partial t}} + \underset{\text{II}}{\nabla \Phi \cdot v} = \underset{\text{III}}{\Gamma \cdot \Delta \Phi} + \underset{\text{IV}}{F_\Phi} + \underset{\text{V}}{S_\Phi}. \qquad (24)$$

Hierbei sind:

I: zeitliche Änderung von Φ (Temperatur oder Konzentration),

II: Konvektion,

III: Wärmeleitung oder Diffusion,

IV: äußere Kräfte,

V: Quellterm.

Mit den o.g. Annahmen geht Gleichung (24) für die Berechnung der Temperaturverteilung in die Fouriersche Differentialgleichung (25) und für die Berechnung der Konzentrationsverteilungen der Spezies k in das 2. Ficksche Gesetz (28) über:

$$\rho \cdot c_P \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T + S_T , \tag{25}$$

$$\rho \cdot c_P = \rho_S \cdot c_{p_S} + C_W \cdot c_{P_W} , \tag{26}$$

$$\rho_S = \sum_{k=1}^{n} C_k , \tag{27}$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_k \cdot \Delta C_k + S_{C_k} . \tag{28}$$

Die Temperatur T, die Reaktionswärmerate S_T, die Konzentration C_k und die Reaktionsrate S_{Ck} einer Spezies k sind jeweils von der Zeit t und dem Ort (x, y, z) abhängig. Die Schüttdichte ρ_S sei nach Gleichung (27) definiert als Summe der Spezieskonzentrationen in der Schüttung.

4.2 Quellterme

Die Reaktionswärmerate des Brennstoffes $S_{C,Br}$ wurde mit Hilfe eines modifizierten Ansatzes nach Arrhenius modelliert (siehe Schmidt et al. [38] und eigene Arbeiten [39]):

$$S_{C,Br} = -\left(\frac{C_{Br}}{C_{Br,0}}\right) \cdot \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + C_{GP}}\right) \cdot \rho_S \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Re \cdot T}\right). \tag{29}$$

Hierbei ist der Brennstoff als Leitkomponente für die anderen Reaktionsraten gewählt worden. Der erste Klammerterm in Gleichung (29) beschreibt den Verbrauch an Brennstoff, der zweite Klammerterm den Verbrauch und die Verdünnung des Sauerstoffs während der Reaktion durch die Bildung von Reaktionsgasen.
Die Kopplung der Reaktionsraten der Spezies Brennstoff mit den Spezies Sauerstoff, Koks und Reaktionsgase erfolgt gemäß Gleichung (30):

$$S_{C,k} = \left(\frac{\nu_k}{\nu_{Br}}\right) \cdot \left(\frac{M_k}{M_{Br}}\right) \cdot S_{C,Br} . \tag{30}$$

Die Klammerterme stellen das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten ν sowie molaren Massen M der jeweiligen Komponente k und von Brennstoff dar. Für die Edukte (Brennstoff und Sauerstoff) wurden negative und für die Produkte (Koks und Reaktionsgas) positive Vorzeichen festgelegt. Da Stickstoff nicht an der Reaktion beteiligt ist, entfällt in diesem Fall der Quellterm ($S_{C,N2} = 0$).

Die Berechnung der Verdampfungsrate wurde in Anlehnung an Sisson et al. [57] mit Gleichung (31) durchgeführt:

$$\mathrm{VDKD} = \underbrace{-c_{VD} \cdot C_W \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_V \cdot M_W}{\Re \cdot T}\right)}_{\mathrm{VI}} + \underbrace{c_{KD} \cdot C_D}_{\mathrm{VII}} . \qquad (31)$$

Die Verdampfung und Desorption der gebundenen Feuchtigkeit wurde mit Hilfe eines exponentiell von der Temperatur abhängigen Ansatzes (VI in Gleichung (31)) berechnet. Die Kondensation von Wasserdampf in der Schüttung und die anschließende Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen wurde durch eine lineare Abhängigkeit von der Dampfkonzentration simuliert (VII in Gleichung (31)). Die Faktoren c_{VD} und c_{KD} wurden anhand von experimentell ermittelten Temperatur-Zeitverläufen in der im Kapitel 3.4.3 beschriebenen Versuchsanordnung bestimmt.
Bild 55 zeigt beide Parameter in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis für Braunkohle der Fraktionen A und B. Die dargestellten Ausgleichsfunktionen sind im Anhang (Tabelle A-15) aufgeführt.

Die freigesetzte Adsorptionswärme nach Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche wird durch Gleichung (32) berechnet:

$$\mathrm{HoW} = \frac{q \cdot C_W}{t} . \qquad (32)$$

Hierbei ist q die in Abhängigkeit von der Anfangsfeuchtigkeit und der zugeführten Wassermenge freigesetzte Adsorptionswärme (bezogen auf die benetzte Brennstoffmenge). Sie wurde experimentell ermittelt (siehe Kapitel 3.6.3).

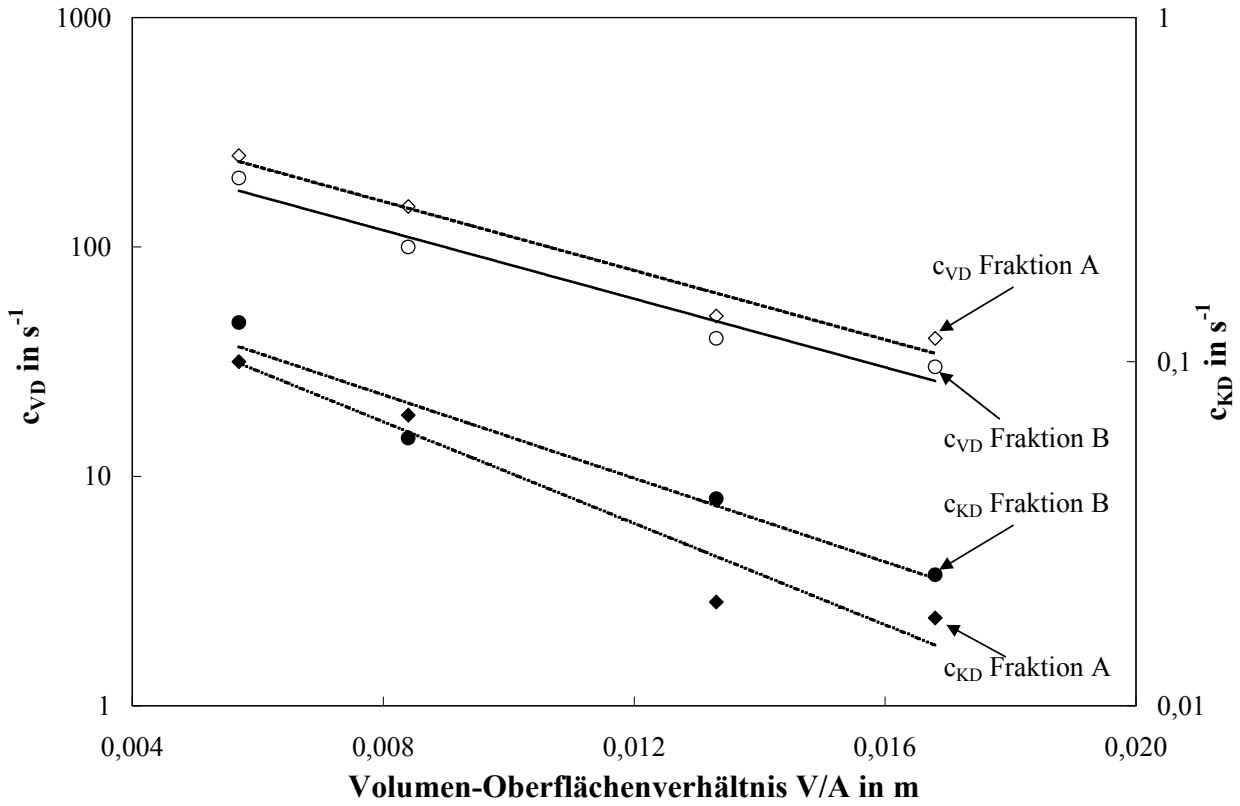

Bild 55: Faktoren für die Verdampfung und Desorption c_{VD} sowie Kondensation und Adsorption c_{KD} in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis für Braunkohle der Fraktionen A und B

Die Reaktionswärmerate S_T errechnet sich nach Gleichung (33):

$$S_T = S_{C,Br} \cdot \Delta H_{Br} - S_{C,Koks} \cdot \Delta H_{Koks} - S_{C,Gasf.} \cdot \Delta H_{Gasf.} + VDKD \cdot \Delta H_V + HoW\,. \qquad (33)$$

Da die Verdampfung von Wasser als endotherm, die Kondensation und Adsorption von Wasser jedoch als exotherm anzusehen sind, werden sie in den Gleichungen (31) und (33) entsprechend mit negativen und positiven Vorzeichen berücksichtigt. Wird eine Schüttung demnach erhöhten Umgebungstemperaturen ausgesetzt, hemmt die Verdampfung des Feuchtigkeitsanteils den Temperaturanstieg in einer Schüttung, während die Kondensation und Adsorption von Wasserdampf den Temperaturanstieg beschleunigt.

4.3 Reaktionsmodell

Für die numerischen Simulationen wurde von einer einstufigen Verbrennungsreaktion ausgegangen, wobei der Brennstoff mit Hilfe des in der Luft vorhanden Sauerstoffs zu einem festen (FP) und gasförmigen Reaktionsprodukt (GP) reagiert (siehe Schmidt et al. [38] und eigene Arbeiten [39]):

$\nu_{Br} \cdot \text{Brennstoff} + \nu_{O2} \cdot \text{Sauerstoff} \rightarrow \nu_{fP} \cdot \text{FP} + \nu_{gP} \cdot \text{GP} + \text{Reaktionswärme}.$

Die Bestimmung der Zusammensetzungen des Brennstoffs und des festen Verbrennungsrückstandes erfolgte mit Hilfe von Elementaranalysen (siehe Schmidt [20]). Für beide Stoffe wurden somit die prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff ermittelt. Mit Hilfe der molaren Massen dieser Elemente konnten daher die Summenformeln errechnet werden.
Für die Berechnung der Summenformel der Schwelgase wurden GC/MS-Untersuchungen durchgeführt (siehe Schmidt [20]). Bei verschiedenen Temperaturen (200 °C - 400 °C) wurden Braunkohleproben unter Sauerstoffmangel verschwelt. Es zeigt sich, dass sich die Schwelgase hauptsächlich aus CO_2 und CO zusammen setzten. Die entstandenen Kohlenwasserstoffe hatten hierbei einen sehr geringen Anteil, sodass sie vernachlässigt werden konnten. Wasserdampf konnte nicht gemessen werden, da die Gase vor der Messung getrocknet wurden.

Folgende Gleichung (34) konnte für die Reaktion von Braunkohle mit Sauerstoff den Simulationen zu Grunde gelegt werden:

$$\text{Braunkohle (inkl. Wasser)} + \text{Sauerstoff} \rightarrow \text{Koks} + \left|\,\text{gasförmige Produkte}\,\right|$$

$$C_{241}H_{228}N_4S_1O_{46}\,(+\,21H_2O) + 89{,}5O_2 \rightarrow C_{153}H_{114}O_{15} + \left|\,33CO + 55CO_2 + 4NO_2 + SO_2 + 78H_2O\,\right|. \qquad (34)$$

4.4 Randbedingungen

Bild 56 erläutert in allgemeiner Form die bei den Simulationen verwendeten Randbedingungen. Dargestellt ist der Wärme- oder Stofftransport aus einem Fluid in einen angrenzenden Körper.

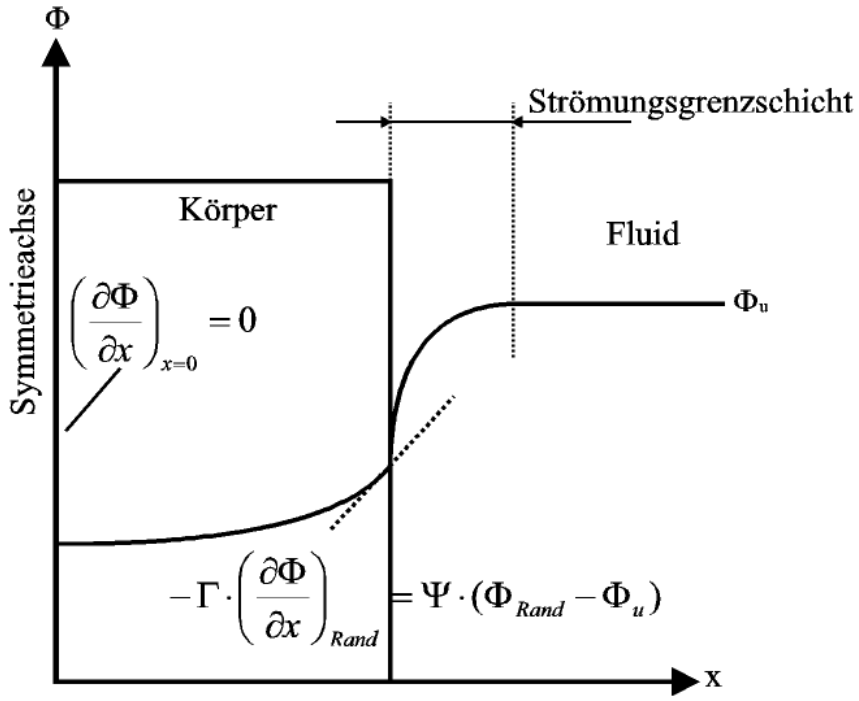

Bild 56: Wärme- oder Stofftransport aus einem Fluid in einen angrenzenden Körper

Hierbei stellt Γ den Transportkoeffizienten, Φ die Prozessgröße Konzentration oder Temperatur und Ψ den jeweiligen Übergangskoeffizienten dar.
Für die Geometriegrenzen (Rand) wurden sowohl zur Berechnung des Temperaturfeldes (Gleichung (35)) als auch zur Berechnung der Konzentrationsfelder der Gase (Gleichung (36)) Übergangsbedingungen nach Newton definiert (Randbedingung 3. Art, Kontakt Körper mit Umgebungsfluid):

$$\dot{q} = -\lambda\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{Rand} = \alpha_m\cdot\left(T_{Rand}-T_u\right), \tag{35}$$

$$\dot{n} = -D\cdot\left(\frac{\partial C_k}{\partial x}\right)_{Rand} = \beta_m\cdot\left(C_{k,Rand}-C_{k,u}\right). \tag{36}$$

Die Randbedingungen für den Feuchtigkeitstransport wurden bestimmt durch die relative Luftfeuchtigkeit RH. Sie ist in Gleichung (37) definiert als Quotient der örtlichen Wasserdampfkonzentration und der Sättigungsdampfdichte:

$$RH = \frac{C_D}{\rho_{sat}(T)}. \tag{37}$$

Für die Abhängigkeit der Sättigungsdampfdichte ρ_{sat} [kg/m^3] von der Temperatur wurden in den Simulationen folgende Anpassungsfunktionen nach den Gleichungen (38) und (39) verwendet:

Gültigkeitsbereich I: 273 K < T ≤ 423 K:

$$\rho_{sat} = -37{,}5871832 + 0{,}711303221\cdot T - 0{,}00527395\cdot T^2 + 1{,}79537\cdot 10^{-5}\cdot T^3 - 1{,}9052\cdot 10^{-8}\cdot T^4 - 3{,}4923\cdot 10^{-11}\cdot T^5 + 3{,}88361\cdot 10^{-15}\cdot T^6 + 5{,}6722\cdot 10^{-15}\cdot T^7 - 1{,}6057\cdot 10^{-18}\cdot T^8 + 1{,}86198\cdot 10^{-21}\cdot T^9 - 8{,}2458\cdot 10^{-25}\cdot T^{10};\ R^2 = 0{,}9999999999; \tag{38}$$

Gültigkeitsbereich II: 423 K < T ≤ 646 K:

$$\rho_{sat} = [(-2{,}80398592 + 0{,}01274166\cdot T - 1{,}2951\cdot 10^{-5}\cdot T^2)/(1 - 0{,}00275384\cdot T + 1{,}86994\cdot 10^{-6}\cdot T^2)]^2;\ R^2 = 0{,}9997159978. \tag{39}$$

Die diesen Anpassungsfunktionen zu Grunde gelegten Stoffwerte wurden dem VDI-Wärmatlas [74] entnommen.

Die Randbedingungen an den Geometriegrenzen für Feststoffe und flüssiges Wasser, sowie an den Symmetrieachsen für den Stoff- und Wärmetransport konnten nach von Neumann definiert werden (Randbedingung 2. Art):

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} = 0, \tag{40}$$

$$\dot{n} = -D \cdot \left(\frac{\partial C_k}{\partial x}\right)_{x=0} = 0. \tag{41}$$

4.5 Transportkoeffizienten

In den numerischen Simulationen wurde eine Ausgleichsfunktion nach Gleichung (42) für die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Luft λ_{Luft} von der Temperatur verwendet:

$$\lambda_{Luft} = 0{,}005800488 + 7{,}48809 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1{,}27 \cdot 10^{-8} \cdot T^2;\ [W/(mK)];\ R^2 = 0{,}998612. \qquad (42)$$

Gleichung (42) hat einen Gültigkeitsbereich von 273 K < T < 1.273 K. Die dieser Gleichung zu Grunde gelegten Stoffwerte stammen aus Baehr und Stephan [73].

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_k der Gase in der Grenzschicht von der Temperatur (T in K) ist nach Görner [75] durch Gleichung (43) gegeben:

$$D_k(T) = D_0 \cdot (T/273)^{1,75};\ \text{mit } D_0\ (T = 273\ K) = 2 \cdot 10^{-5}\ m^2/s. \qquad (43)$$

4.6 Übergangskoeffizienten

Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient α_m konnte für die verwendeten Warmlagerungsbedingungen innerhalb der Trockenschränke und des Klimaschrankes über Aufheizkurven von Inertmaterial (Aluminiumoxid Al_2O_3) bestimmt werden. Dazu wurde das Material unter erhöhten Temperaturen gelagert und der Temperatur-Zeitverlauf in der Schüttungsmitte gemessen. Mit Hilfe des Fourierschen Gesetzes (Gleichung (25), ohne Quellterm) konnte in FEMLAB® der Temperaturverlauf in der Mitte der Schüttung in Abhängigkeit vom äußeren mittleren Wärmeübergangskoeffizienten berechnet werden. Eine Validierung der Simulationen mit den Experimenten führte iterativ zu den Werten der Wärmeübergangskoeffizienten.
Für die Berechnung des mittleren Stoffübergangskoeffizienten β_m konnte Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport angenommen werden. Nach der Chilton-Colburn-Analogie (siehe auch Baehr und Stephan [73]) gilt für ideale Gase die Gleichung (44):

$$Le^{1/3} = \frac{Sh_m}{Nu_m} = \frac{\beta_m \cdot \lambda_{Luft}(T)}{\alpha_m \cdot D(T)} \cong 1, \qquad (44)$$

$$Sh_m = \frac{\beta_m \cdot L}{D(T)}. \qquad (45)$$

4.7 Geometriemodell

Für die numerischen Simulationen wurden zwei- und dreidimensionale Geometriemodelle der äquidistanten Zylinder mit verschiedenen Größen verwendet. Bild 57 zeigt das Modell im 2D-Format und Bild 58 im 3D-Format.

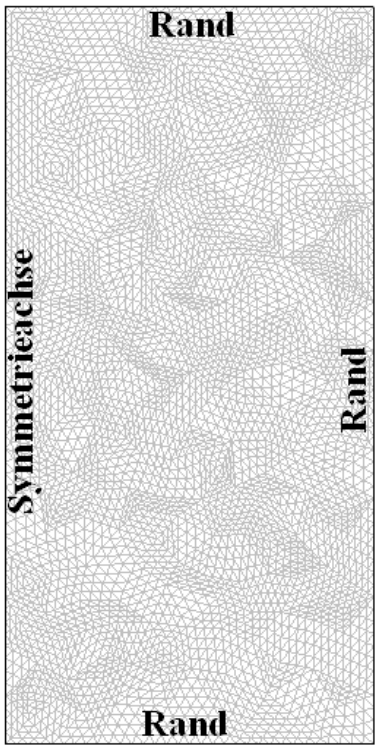

Bild 57: Geometriemodell in 2D

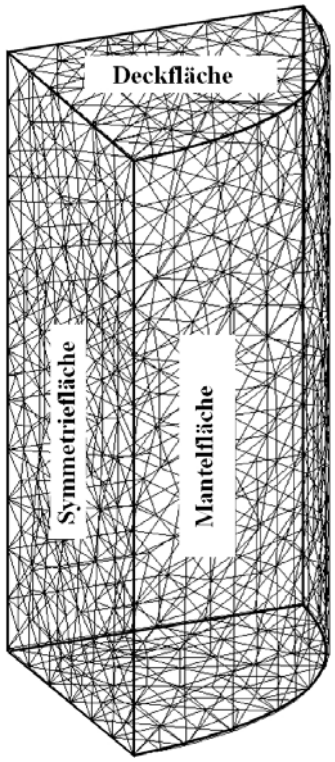

Bild 58: Geometriemodell in 3D

Das 2D-Modell entspricht der Symmetriefläche des 3D-Modells (siehe Bild 58).

Die allgemeine Vorgehensweise bei der Planung und Durchführung von numerischen Simulationen im linken Teil von Bild 6 wurde bereits in Kapitel 3.4 erwähnt. Nach dem Aufbau des physikalischen Modells, der Wahl des Differentialgleichungssystems und der Dimension wurde die Geometrie festgelegt. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lieferten für die Berechnungen notwendige physiko-chemische Eingabedaten (siehe Kapitel 3.3 und 3.5). Nachdem die Geometrie vernetzt und die Rand- sowie Anfangsbedingungen definiert wurden, konnten die Simulationen gestartet werden. Für die Validierung der Rechnungen wurden ebenfalls die experimentellen Untersuchungen herangezogen. Im Anschluss an die Validierung konnte das physikalische Modell auf größere Geometrien angewendet werden. Für diese Fälle standen keine Validierungsmöglichkeiten zur Verfügung.

4.8 Ergebnisse numerischer Simulationen

4.8.1 Selbstentzündungstemperaturen

Mit Hilfe des vorgestellten mathematischen Modells wurden die SET der untersuchten Braunkohle (Fraktionen A und B) berechnet. Bild 59 stellt diese Daten in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis der Schüttung dar. Die Differenz zwischen der niedrigsten Ofentemperatur, die zur Zündung geführt hat und der höchsten Ofentemperatur, die keine Zündung zur Folge hatte, betrug für alle Simulationen 1 K.

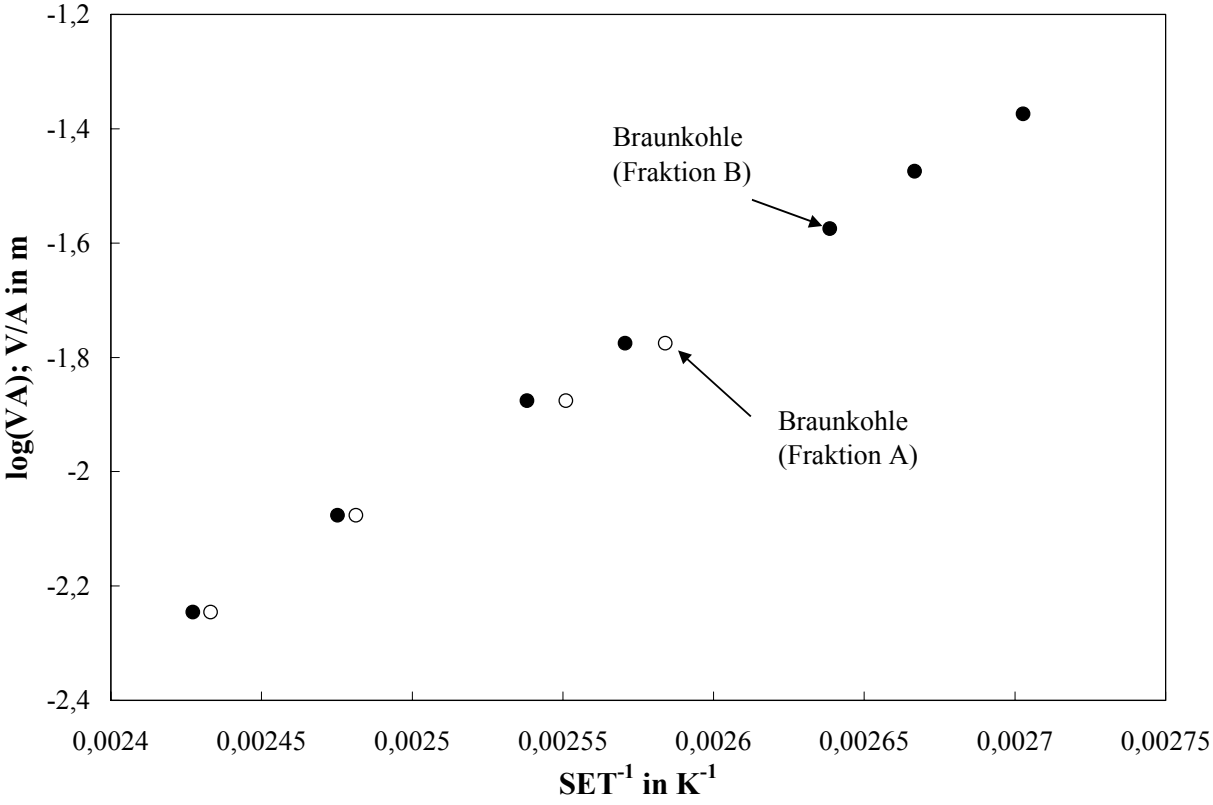

Bild 59: Numerisch berechnete Selbstentzündungstemperaturen SET in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis für Braunkohle (Fraktionen A und B)

Die SET für die verwendeten Steinkohlen wurden nach Gleichung (46) ermittelt, wobei der Quellterm durch einen Reaktionsansatz 0. Ordnung nach Arrhenius berechnet wurde:

$$\rho_S \cdot c_P \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_S \cdot \Delta T + \rho_S \cdot \Delta H \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Re T}\right). \qquad (46)$$

In Bild 60 sind die numerisch ermittelten Werte der SET für die Steinkohlen der Abbaugebiete GU (Fraktionen A, B und C), RU (Fraktionen A und B) sowie WU (Fraktionen A und B) abgebildet.

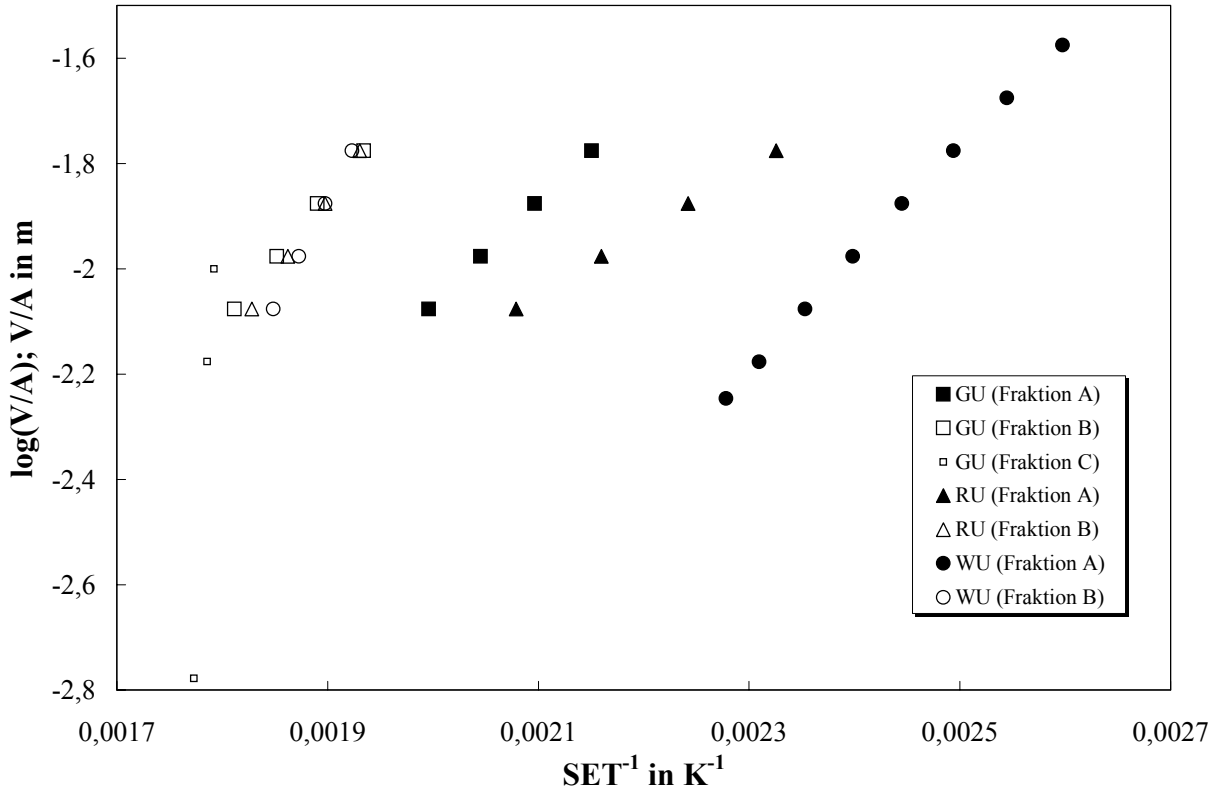

Bild 60: Numerisch berechnete Selbstentzündungstemperaturen SET in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis für Steinkohle aus den Abbaugebieten GU, RU und WU (Fraktionen A, B und C)

Die Daten der numerisch berechneten SET für Braunkohle und Steinkohle sind tabelliert im Anhang in Tabelle A-16 und Tabelle A-17. Für alle Stoffe wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit im Diagramm log(V/A) über SET^{-1} berechnet.

Beim Vergleich zwischen den numerisch berechneten und den experimentell ermittelten SET (Tabelle A-11 und Tabelle A-12) der untersuchten Stoffe und Volumina ergaben sich nach Gleichung (47) folgende durchschnittliche Abweichungen in %:

$$\overline{\text{Abweichung}}_{\text{Stoff}} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^{N} \left(\left| 100 \cdot \left[\frac{SET_{\text{Experiment}}}{SET_{\text{Simulation}}} - 1 \right] \right| \right)_{j,\text{Stoff}} , \qquad (47)$$

Braunkohle		Steinkohle						
		GU			RU		WU	
A	B	A	B	C	A	B	A	B
3,3 %	4,3 %	8,4 %	6,0 %	3,0 %	11,7 %	7,3 %	7,9 %	4,6 %
(5,0 %)	(9,3 %)	(10,9 %)	(8,2 %)	(4,6 %)	(15,2 %)	(9,3 %)	(14,4 %)	(5,6 %).

Die Angaben in Klammern entsprechen der maximal aufgetretenen Abweichung. Mit Ausnahme der Werte von Steinkohle aus dem Abbaugebiet RU (Fraktion A) lagen alle durchschnittlichen Abweichungen der SET unterhalb von 10 %. In Bild 61 ist der Vergleich zwischen den experimentell ermittelten und den numerisch berechneten SET dargestellt.

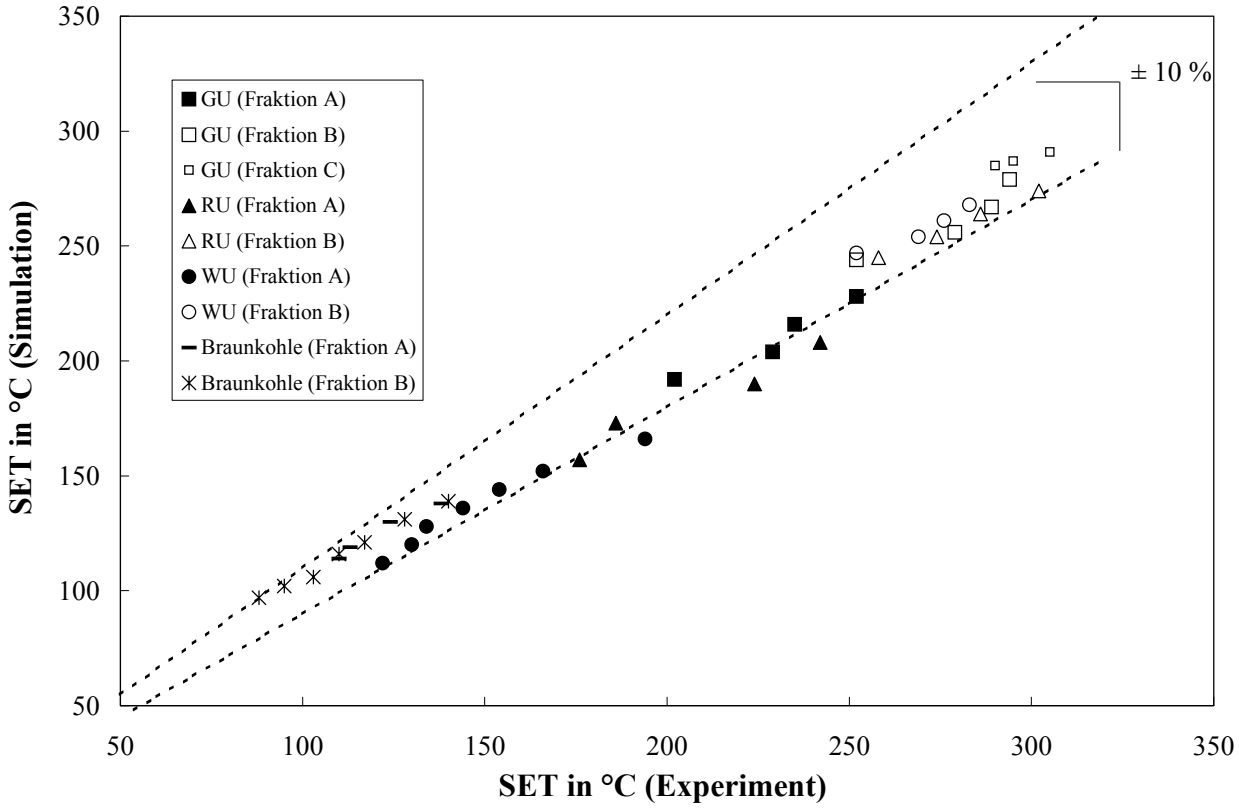

Bild 61: Vergleich zwischen den experimentell ermittelten und den numerisch berechneten SET der untersuchten Materialien

Die Simulationen für die Fraktionen der Steinkohlen ergaben stets geringere Werte der SET im Vergleich mit den experimentellen Untersuchungen, was einer konservativen Abschätzung entspricht. Die Simulationen für die Braunkohlefraktionen führten größtenteils zu Werten leicht oberhalb der experimentell bestimmten SET, die jedoch insgesamt in besserer Übereinstimmung mit den Experimenten standen.

4.8.2 Sensitivitätsuntersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen von Änderungen der Eingabeparameter auf die numerischen Simulationen untersucht. Zu den untersuchten Eingabeparametern zählen die Wärmeleitfähigkeit λ_S der Schüttung, das Produkt aus Schüttdichte und spezifischer Wärmekapazität $\rho_S \cdot c_P$, der Brennwert ΔH, der präexponentielle Faktor k_0, die scheinbare Aktivierungsenergie $E/\Re$ und der Diffusionskoeffizient D innerhalb der Schüttung.
Die numerischen Simulationen wurden für Braunkohle der Fraktion B (800 mL, ohne Feuchtigkeitstransport) durchgeführt. Als Kriterium für die Beeinflussung der Simulationen durch die Änderung der Eingabeparameter wurde eine Steigerung der numerisch ermittelten SET um 1 K definiert.

In Bild 62 ist exemplarisch der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf den simulierten Warmlagerungsprozess dargestellt. Abgebildet ist der jeweilige Temperatur-Zeitverlauf im Schüttungsmittelpunkt bei einer Lagerungstemperatur von 114 °C.
Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit führt einerseits zu einem schnelleren Temperaturausgleich in der Schüttung. Sobald die Temperatur in Probenmitte jedoch den Wert der Lagerungstemperatur überschreitet (Selbsterwärmung), bewirkt die erhöhte Wärmeleitfähigkeit andererseits einen verstärkten Wärmetransport in Richtung Schüttungsrand. Dieser Effekt ist in diesem Fall dominierend und führt folglich zu einem Anstieg der SET.

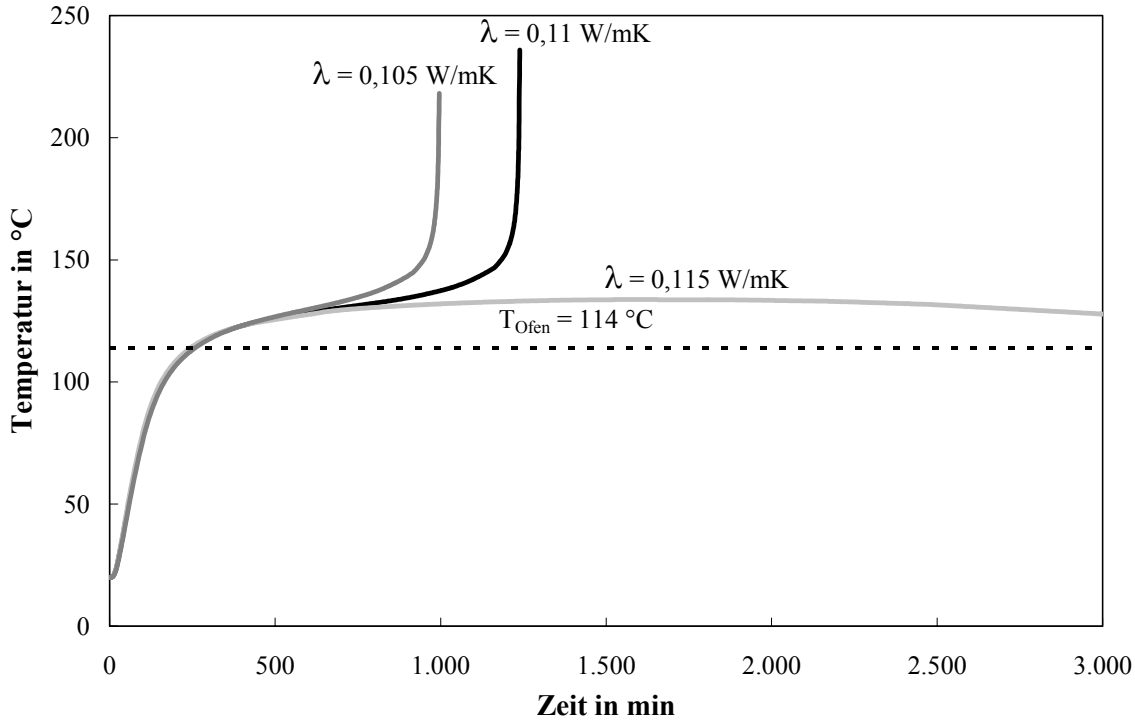

Bild 62: Berechnete Temperatur-Zeitverläufe im Zentrum von Braunkohle der Fraktion B (800 mL) mit verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten λ bei einer Lagerungstemperatur von 114 °C

Folgende Änderungen der Eingabedaten bewirkten eine Erhöhung der SET um 1 K :

- $E/\Re$: Steigerung um 0,08 %,
- ΔH: Senkung um 0,9 %,
- k_0: Senkung um 2,6 %,
- λ_S: Steigerung um 4,5 %,
- D: Senkung um 65 %,
- $\rho_S \cdot c_P$: Steigerung um 113 %.

Erwartungsgemäß ist die Sensitivität der numerischen Simulationen gegenüber Änderungen der scheinbaren Aktivierungsenergie am größten, da dieser Wert in den Arrhenius-Ansatz (exponentielle Abhängigkeit) eingeht.

Eine experimentelle Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie mit einer Genauigkeit von 0,08 % scheint nach Malow und Krause [72] jedoch nicht möglich zu sein. Dort wurden verschiedene Methoden zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie von exothermen Reaktionen (unter anderem für Braunkohle und Korkmehl) mit einander verglichen. Hierzu

zählten Warmlagerungsversuche (Auswertung nach Frank-Kamenetzkii, „Crossing-Point“ und „Heat-release rate“) und DSC-Messungen („Differential scanning calorimetry“). Die Werte für die ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien der jeweiligen Auswertemethoden wiesen dabei Fehler von bis zu ± 21 % auf. Alle Methoden lieferten für die Oxidationsreaktionen von Braunkohle und Korkmehl insgesamt jedoch eine gute Übereinstimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien (maximale Differenz untereinander von 15 %).
Validierungen der numerischen Simulationen mit Experimenten sind aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie weiterhin zwingend erforderlich. Zukünftige Fortschritte bei der Weiterentwicklung der Auswertemethoden sind demnach für die Aussagekräftigkeit der numerischen Simulationen wichtig.

4.8.3 Anwendung des Rechenmodells

Das folgende Beispiel zeigt den berechneten Verlauf einer Warmlagerung von 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer Temperatur von 109 °C (Bild 63).

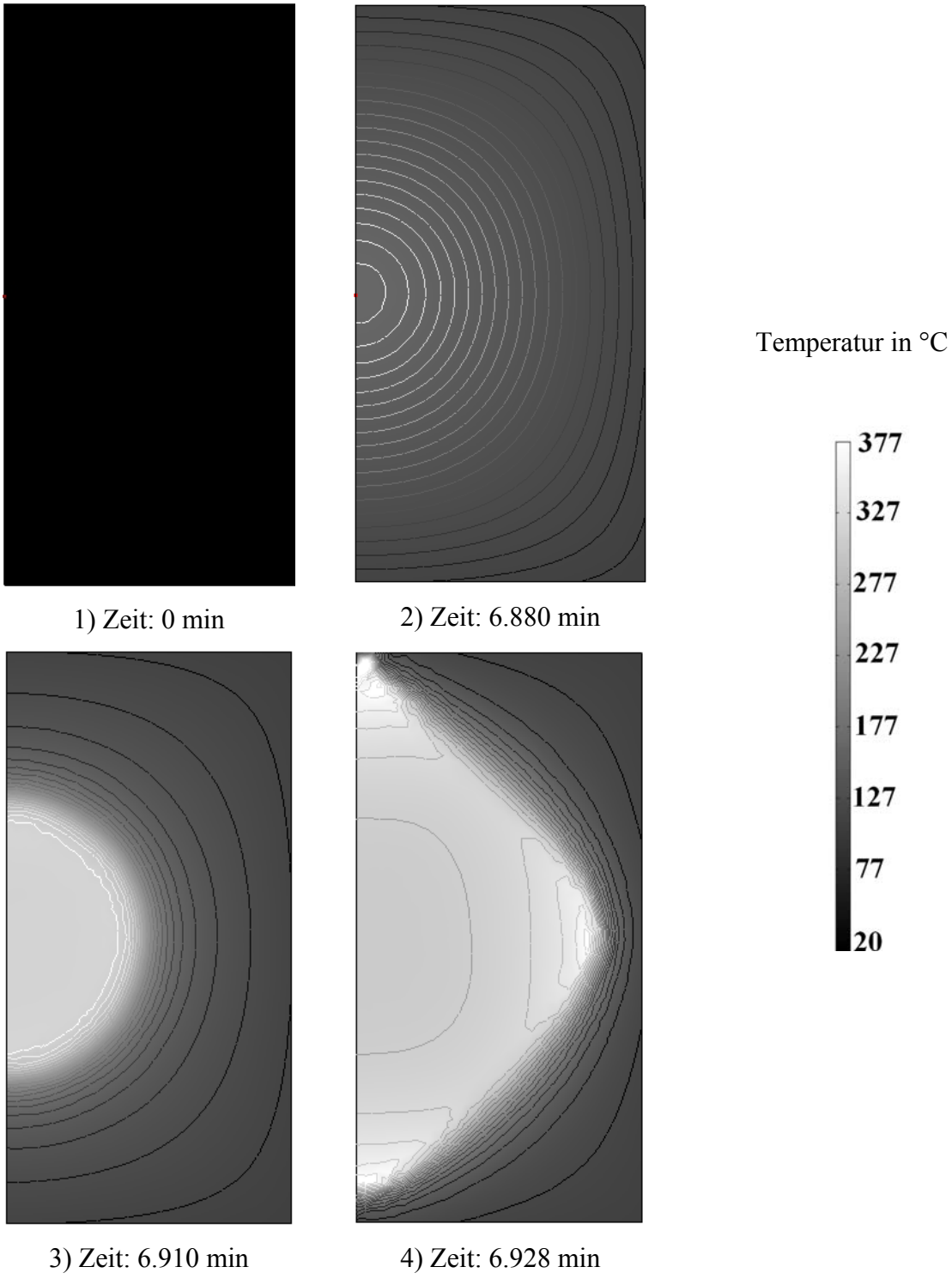

Bild 63: Simulierte Temperaturverteilungen für 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B bei 109 °C und verschiedenen Zeitpunkten

Ausgehend von einer Starttemperatur von 20 °C (siehe Teilbild 1) in Bild 63) erwärmte sich die Schüttung im Verlauf der simulierten Warmlagerung. Nach ca. 6.880 min wurde eine Zündung des Materials berechnet (siehe Teilbild 2)). Im Anschluss an die Zündung breitete sich der Schwelbrand zum Schüttungsrand aus (Teilbilder 3) und 4)).

Die Temperatur-Zeitverläufe im Schüttungsmittelpunkt und auf der Symmetrieachse (1 cm unterhalb der Deckfläche) dieser Simulation sind in Bild 64 dargestellt.

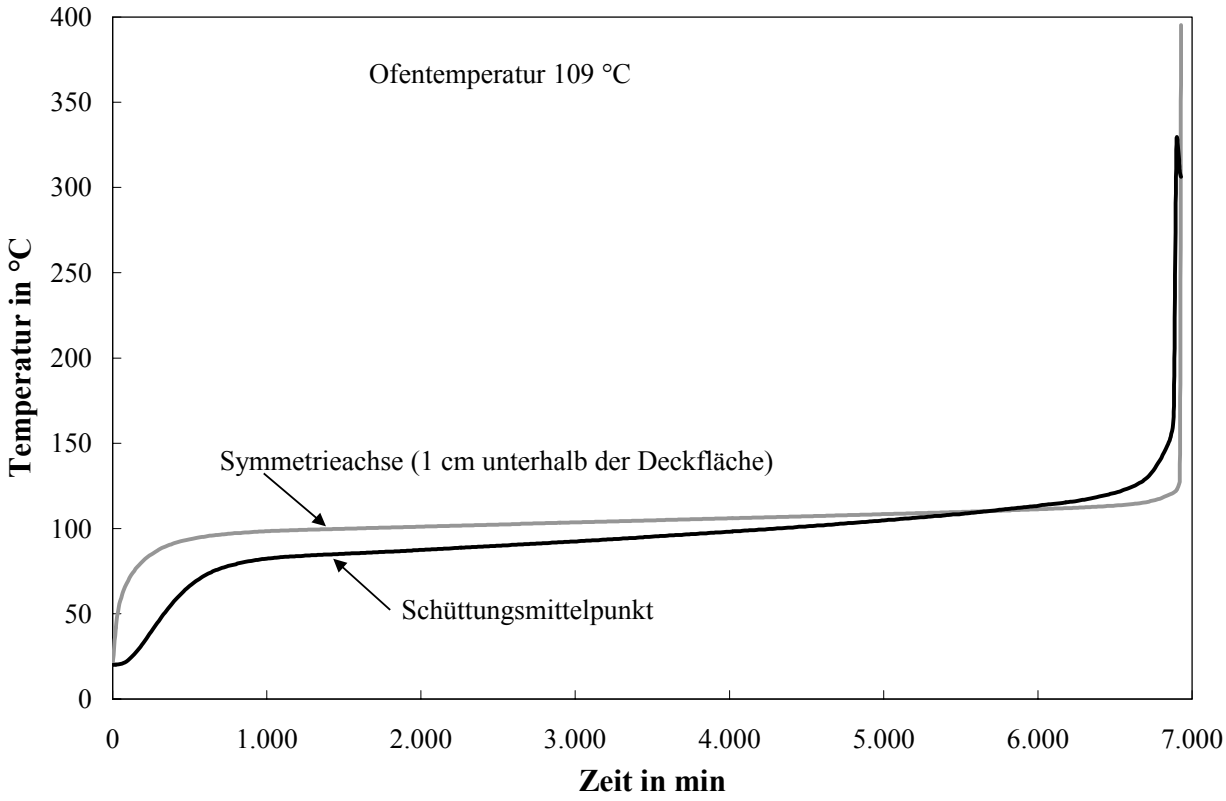

Bild 64: Simulierte Temperatur-Zeitverläufe von 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer Warmlagerung (Lagerungstemperatur 109 °C)

Erwartungsgemäß stieg die Temperatur in Randnähe deutlich schneller als im Schüttungsmittelpunkt. Nach etwa 5.700 min kam es bei dieser Rechnung zu einem Temperaturausgleich innerhalb der Probe. Anschließend zündete die Probe, gefolgt von einem Schwelbrand.

Die zeitlichen Verläufe der Konzentration von Brennstoff (Braunkohle der Fraktion B) und dem bei der Reaktion entstandenen festen Verbrennungsrückstand (Koks) dieser Simulation sind in Bild 65 abgebildet.

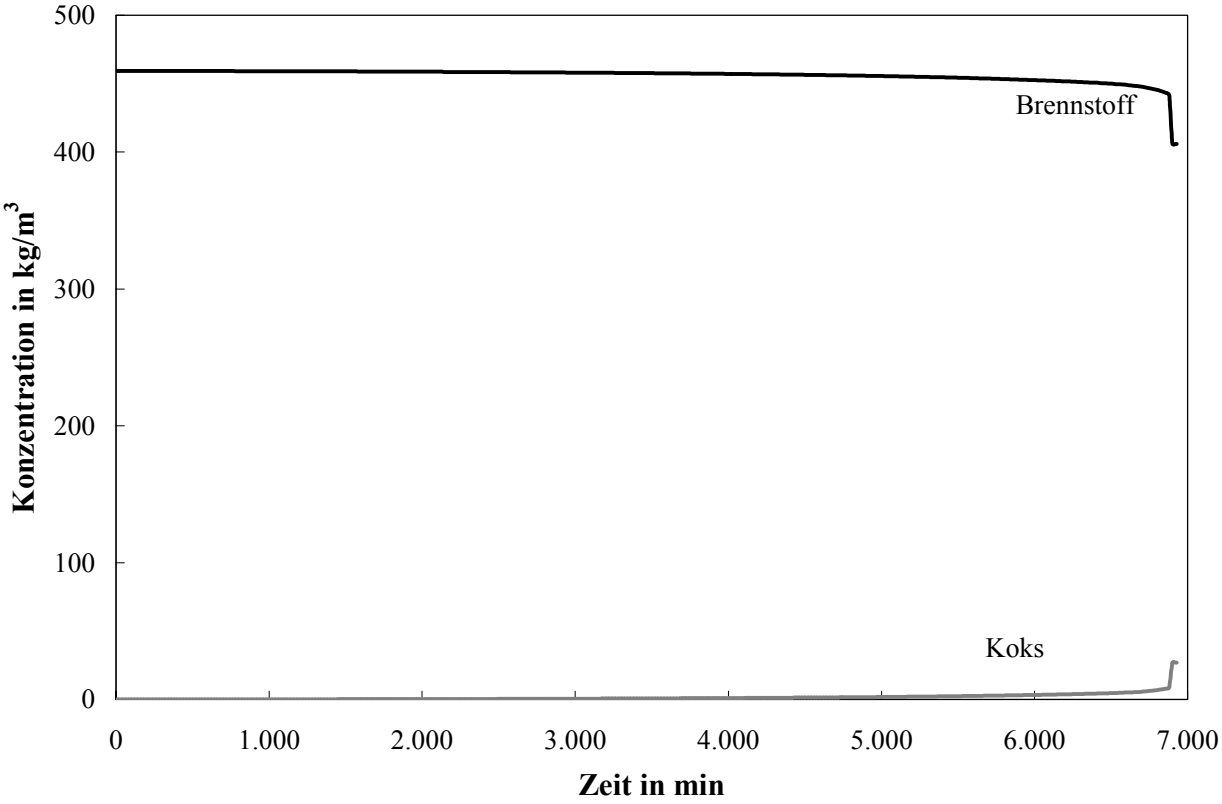

Bild 65: Simulierte Konzentrations-Zeitverläufe für den Brennstoff und Koks im Schüttungsmittelpunkt von 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B bei 109 °C

Zu Beginn der Warmlagerung lag Brennstoff mit einer Konzentration von 459,2 kg/m^3 (80 % der Schüttdichte 574 kg/m^3, Rest gebundenes Wasser) vor. Die Anfangskonzentration des Kokses betrug dem Reaktionsmodell entsprechend 0 kg/m^3. Während des Aufwärmvorganges wurde vergleichsweise wenig Brennstoff verbraucht. Erst ab dem Umschlag in überkritisches Verhalten (nach ca. 6.700 min) konnte ein signifikanter Umsatz berechnet werden.

Bild 66 zeigt die zeitlichen Verläufe der Konzentration von Wasser und Wasserdampf während dieser Simulation.

Die Konzentration von Wasser betrug zu Beginn der simulierten Warmlagerung 114,8 kg/m^3 (entsprechend dem Anfangsfeuchteanteil von 20 % von 574 kg/m^3), die Wasserdampfkonzentration 0,01049 kg/m^3 (RH = 58 % bei 20 °C). Während der Anfangsphase der Warmlagerung verdampfte gebundene Feuchtigkeit am Schüttungsrand. Aufgrund des Konzentrationsgradienten diffundierte Wasserdampf sowohl in Richtung Schüttungsmitte als auch in die Umgebung.

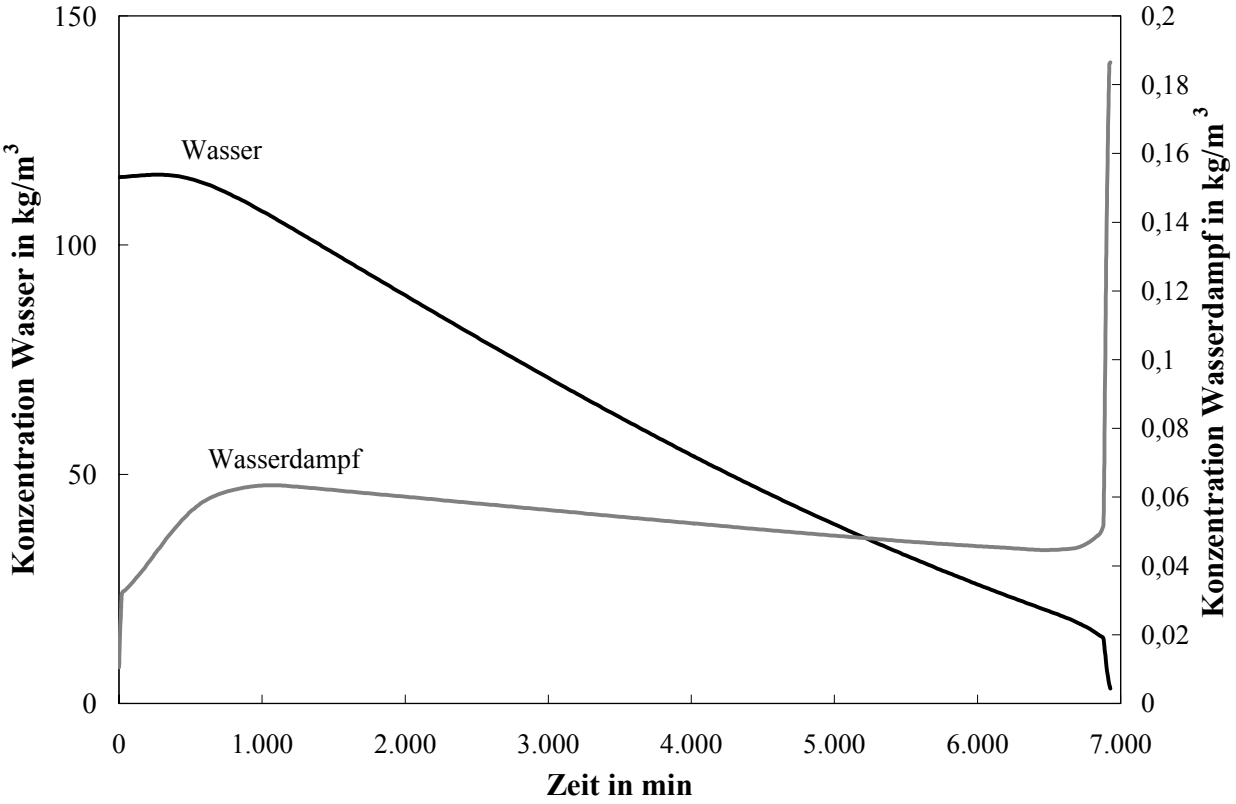

Bild 66: Simulierte Konzentrations-Zeitverläufe für Wasser und Wasserdampf im Schüttungsmittelpunkt von 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B bei 103 °C

Im vorerst „kalten“ Mittelpunkt der Probe kondensierte der Wasserdampf, was zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Konzentration der flüssigen Phase führte. Nach ca. 330 min wurde durch die Aufwärmung der Schüttung der Vorgang der Kondensation durch die zu diesem Zeitpunkt dominierende Verdampfung des flüssigen Wassers abgelöst. Dadurch sank die Konzentration des flüssigen Wassers bis zum Ende der Simulation.
Die Konzentration von Wasserdampf im Schüttungsmittelpunkt stieg durch die Verdampfung des flüssigen Wassers zu Beginn der Simulation ebenfalls vorerst an. Aufgrund der Diffusion des Dampfes zum Schüttungsrand verringerte sich die Dampfkonzentration nach etwa 1.100 min jedoch wieder.
Zum Zeitpunkt der Zündung stieg die Konzentration von Wasserdampf erneut an, da durch den schnellen Temperaturanstieg die Verdampfungsrate erhöht wurde.

Bild 67 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit bei einem Warmlagerungsvorgang von 100 mL Braunkohle der Fraktion A. Dargestellt sind die experimentellen Ergebnisse im Klimaschrank bei einer unterkritischen Lagerungstemperatur von 77 °C und die numerischen Rechnungen bei diesen Bedingungen.

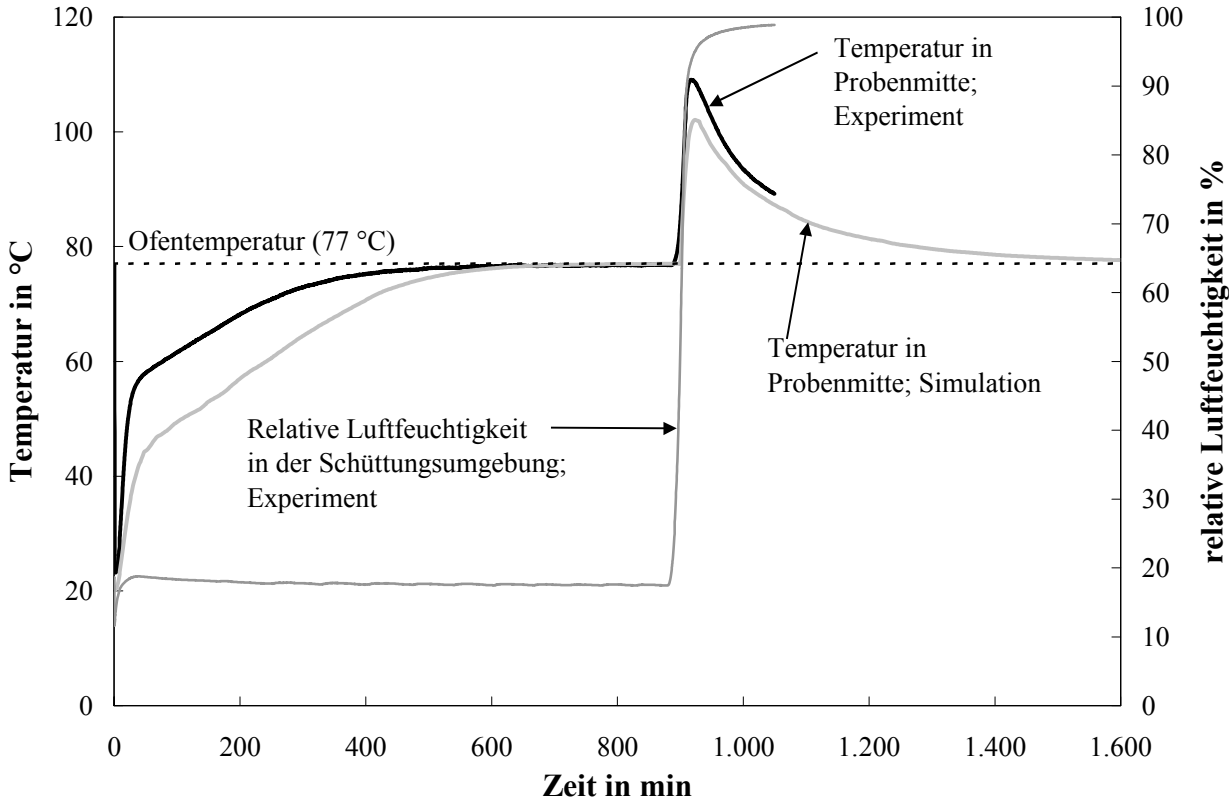

Bild 67: Zeitlicher Verlauf von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit bei einem Warmlagerungsvorgang von 100 mL Braunkohle der Fraktion A, Experiment und Simulation

Nach ca. 900 min wurde die RH im Klimaschrank von 18 % auf über 95 % innerhalb von 40 min erhöht. Dies führte aufgrund der Kondensation und Adsorption von Wassermolekülen zu einer Temperaturerhöhung um 15 K in der Schüttungsmitte. Eine Zündung wurde nicht erreicht, da die Lagerungstemperatur deutlich unterhalb der SET eingestellt war.
Mit Hilfe des vorgestellten Rechenmodells lässt sich dieser Vorgang simulieren. Zu Beginn der Warmlagerung verlief die numerisch ermittelte Temperatur im Zentrum der Probe etwas unterhalb der des Experimentes. Nach 900 min wurde zum Zeitpunkt des Temperaturausgleiches die RH in der Simulation sprungartig von 18 % auf 98 % erhöht, worauf eine Temperaturerhöhung in Probenmitte erfolgte. Eine Zündung wurde entsprechend den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit auch in der Simulation nicht erreicht.

In Bild 68 sind die Temperatur-Zeitverläufe im Mittelpunkt einer 3.200 mL-Schüttung bestehend aus Braunkohle der Fraktion B bei einer unterkritischen Warmlagerung (Ofentemperatur = 90 °C) im Labortrockenschrank und Zufuhr von gesättigtem Wasserdampf abgebildet.

Dargestellt sind die Temperaturverläufe des Experiments und der entsprechenden numerischen Simulation.

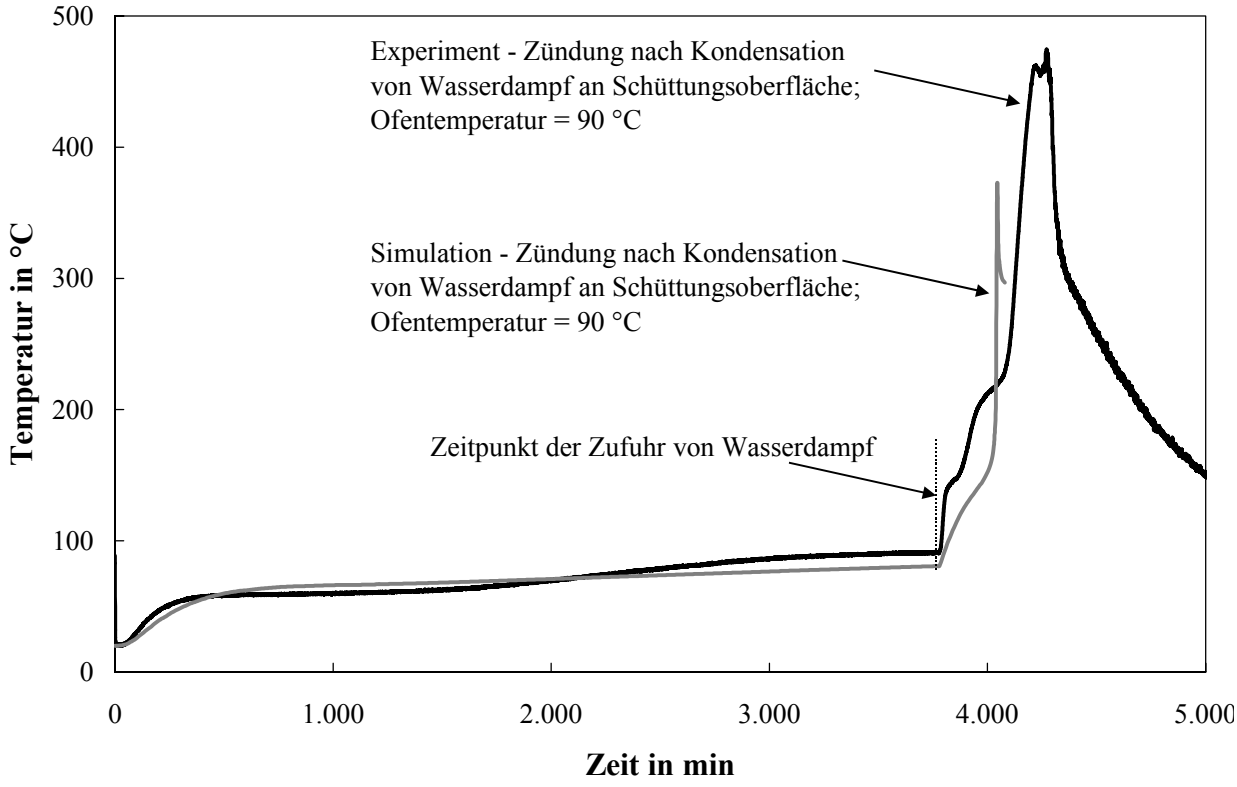

Bild 68: Temperatur-Zeitverläufe im Schüttungsmittelpunkt von 3.200 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer Lagerungstemperatur von 90 °C und Zufuhr von gesättigtem Wasserdampf, Experiment und Simulation

Nach Zufuhr (3.770 min) von Wasserdampf auf die Schüttungsoberfläche konnte sowohl im Experiment als auch in der Simulation ein Umschlag in kritisches Verhalten erzeugt werden. Zurückzuführen war dies auf den zusätzlichen Wärmetransport in die Schüttung durch Kondensation von Wasserdampf gefolgt von der Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen.

Die zeitlichen Konzentrationsverläufe von Wasser und Wasserdampf für diese Simulation sind ferner in Bild 69 abgebildet.

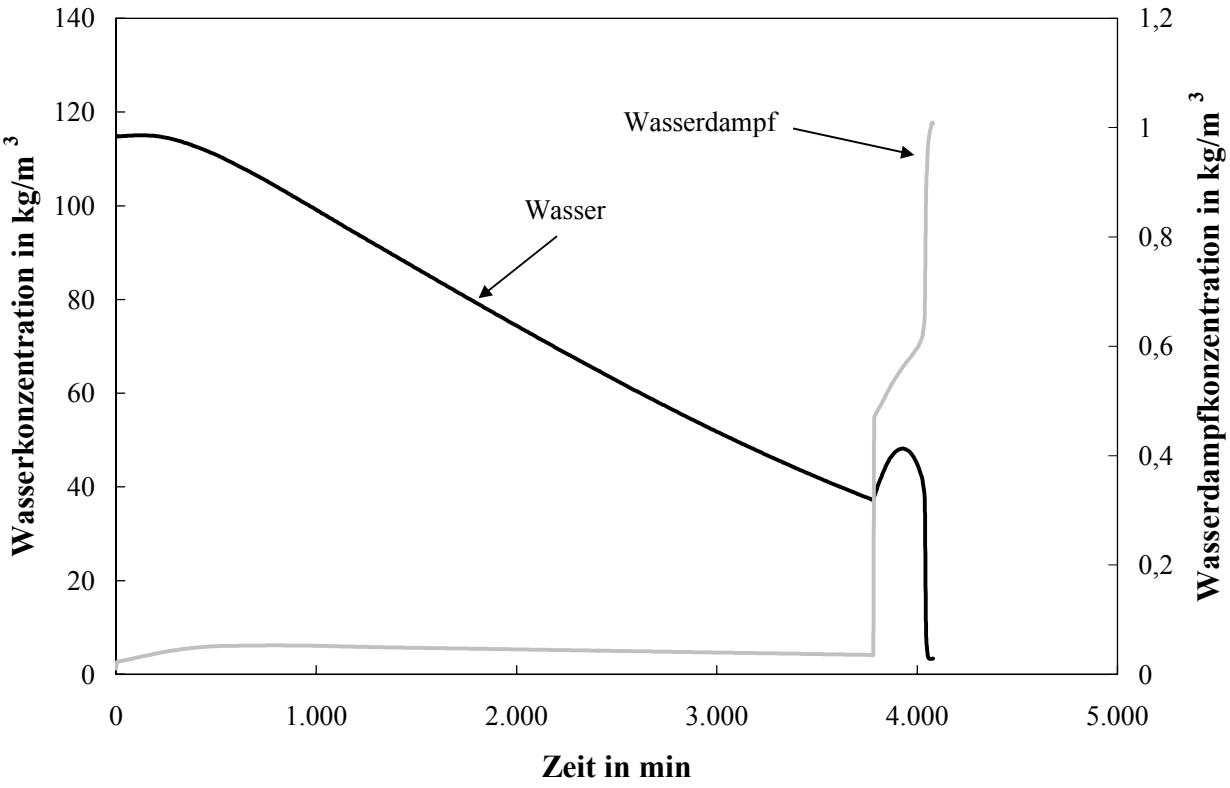

Bild 69: Simulierte Konzentrations-Zeitverläufe im Schüttungsmittelpunkt von 3.200 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer Lagerungstemperatur von 90 °C und Zufuhr von gesättigtem Wasserdampf

Zu Beginn der simulierten Warmlagerung stieg die Konzentration von Wasser im Schüttungsmittelpunkt leicht an, was mit der Kondensation von am Schüttungsrand verdampfter Feuchtigkeit zu begründen ist. Nach dem Temperaturanstieg in Probenmitte dominierte zunehmend der Prozess der Verdampfung, was zu einer Senkung der Wasserkonzentration führte.

Der Verdampfungsvorgang in Randnähe führte am Anfang der Simulation ebenfalls zu einem Anstieg der Wasserdampfkonzentration in der Schüttungsmitte. Aufgrund des diffusiven Stofftransportes zur Schüttungsumgebung fiel die Dampfkonzentration anschließend wieder ab.

Zum Zeitpunkt der simulierten Wasserdampfzufuhr (3.770 min) auf die Schüttungsoberfläche stieg sowohl die Konzentration von Wasserdampf als auch von Wasser an, da der zusätzliche Wasserdampf innerhalb der Schüttung teilweise kondensierte. Aufgrund der dadurch verursachten Temperaturerhöhung kam es nach 3.940 min zu einem erneuten Wechsel des in der Schüttungsmitte dominierenden Vorganges. Die Verdampfung des zuvor kondensierten Was-

sers führte zu einem Abfall der Wasserkonzentration verbunden mit einem gleichzeitigen Anstieg des Dampfkonzentration.

Eine kritische Lagerungstemperatur, unterhalb derer trotz simulierter Zufuhr von Wasserdampf keine Zündung erreicht wurde, lag bei 60 °C und damit 46 K unterhalb der numerisch ermittelten SET für den Fall ohne Zugabe von Wasserdampf.

Die Übertragung des Modells auf eine größere Schüttung bestehend aus 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B ist in Bild 70 dargestellt. Dort sind die Temperatur-Zeitverläufe im Schüttungsmittelpunkt bei unterkritischer Lagerungstemperatur (82 °C) vom Experiment und der numerischen Simulation aufgetragen.

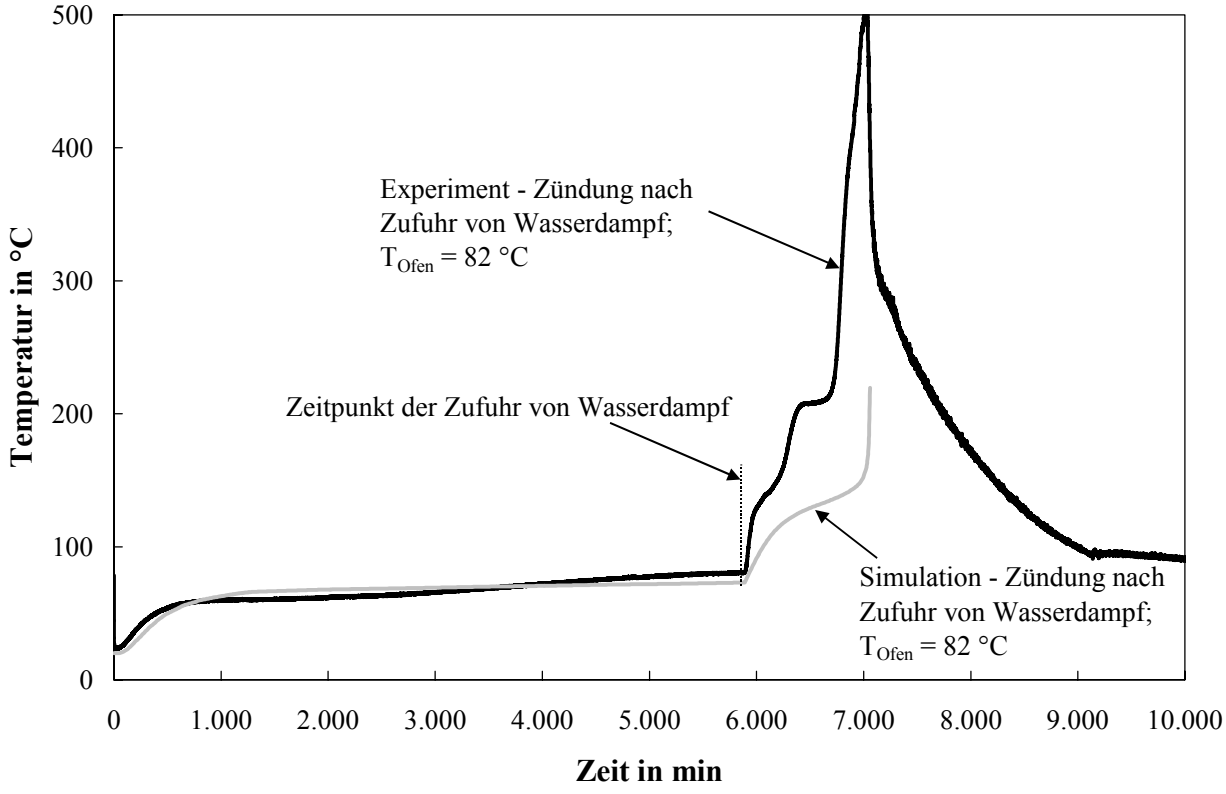

Bild 70: Temperatur-Zeitverläufe im Schüttungsmittelpunkt von 6.400 mL Braunkohle der Fraktion B bei einer Lagerungstemperatur von 82 °C und Zufuhr von gesättigtem Wasserdampf, Experiment und Simulation

Sowohl im Experiment als auch in der numerischen Simulation konnte durch Zufuhr von Wasserdampf ein Umschlag in einen überkritischen Zustand herbeigeführt werden. Allerdings ist in dieser Simulation die Zeit vom Beginn der Wasserdampfzufuhr bis zur Zündung größer

als bei dem Experiment. Dementsprechend scheint der Vorgang der Verdampfung und Desorption des kondensierten Wassers in diesem Temperaturbereich durch das Modell für den Feuchtigkeitstransport unterbewertet worden zu sein.

Zur Modellierung des Einflusses einer Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche bei unterkritischer Warmlagerung von Braunkohle der Fraktion B wurden entsprechend den Beobachtungen aus den experimentellen Untersuchungen folgende Annahmen getroffen (siehe auch Bild 71):

- Nach der Wasserzugabe entsteht eine Schicht aus Wasser und Kohle auf der Deckfläche (2 cm) und an der Mantelfläche des Probenzylinders (1 cm).
- Wasser und Kohle liegen dort homogen vermischt mit einem Verhältnis von 1:1 vor.
- In dieser Schicht gilt für den Ansatz zur Berechnung des Adsorptionsprozesses Gleichung (32).

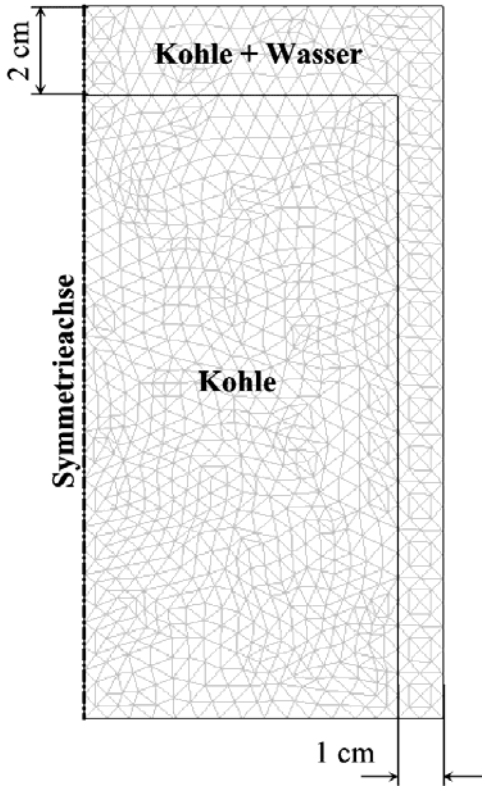

Bild 71: Geometriemodell zur Simulation des Einflusses einer Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche bei unterkritischer Warmlagerung von Braunkohle

Bild 72 zeigt die Ergebnisse numerischer Simulationen zum Einfluss einer Wasseruzgabe auf die Schüttgutoberfläche von unterkritisch gelagerter Braunkohle.

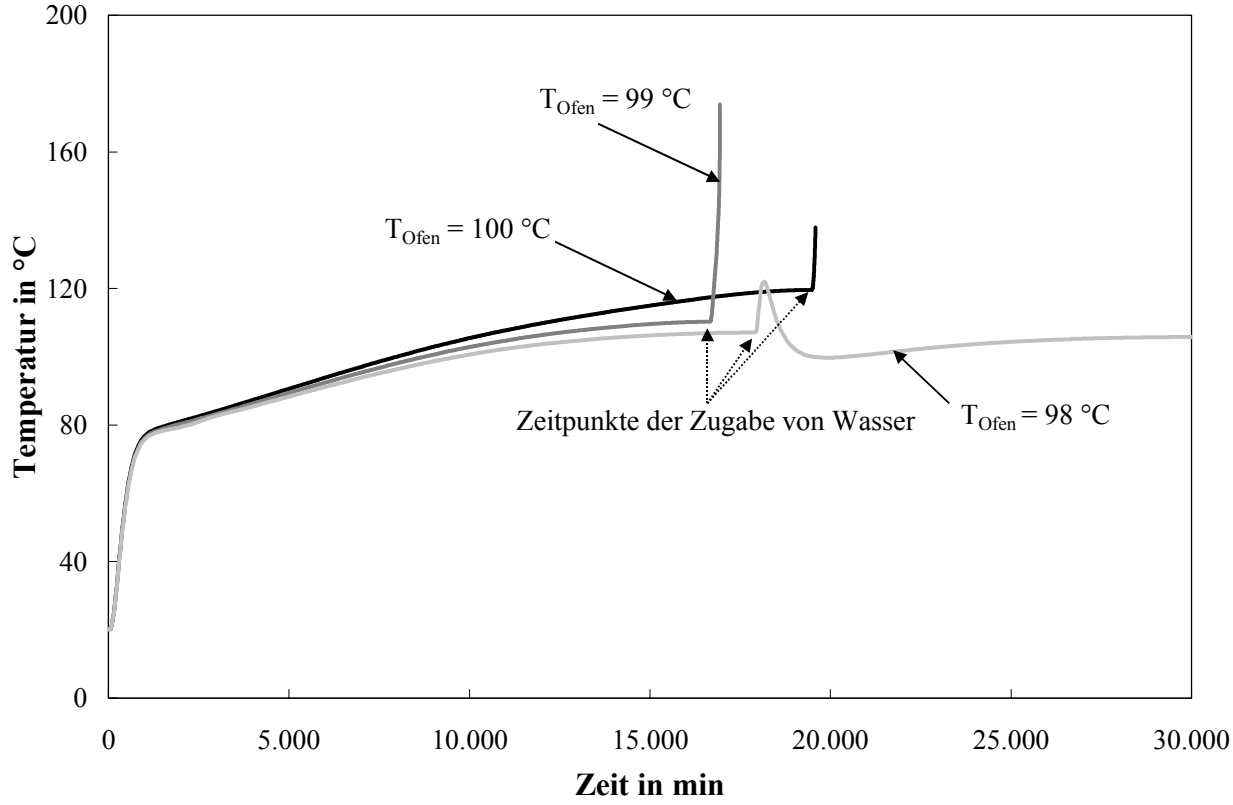

Bild 72: Simulierte Temperatur-Zeitverläufe im Mittelpunkt von Braunkohleschüttungen (Fraktion B, 6.400 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen und Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche

Dargestellt sind die Temperatur-Zeitverläufe von Braunkohleschüttungen (Fraktion B, 6.400 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen. Entsprechend der Durchführung der experimentellen Untersuchungen, wurde die Wasserzugabe auf die Schüttgutoberfläche beim Erreichen der höchsten Temperatur der Aufheizphase in der Schüttungsmitte simuliert. Sowohl für die Rechnungen bei einer Lagerungstemperatur von 100 °C als auch von 99 °C konnte ein Umschlag in überkritisches Verhalten durch das Freisetzen von Adsorptionswärmen simuliert werden. Der daraus entstandene Wärmetransport in Richtung Schüttungsmitte führte jedoch bei einer Lagerungstemperatur von 98 °C nicht mehr zu einer Zündung der Braunkohle. Obwohl hierbei kein kritisches Verhalten induziert werden konnte, kam es in der Mitte der Schüttung dennoch zu einer Temperaturerhöhung von 12 K.

In Bild 73 sind die Ergebnisse der numerischen Simulationen für eine Schüttung mit einem Volumen von 3.200 mL (Braunkohle der Fraktion B) abgebildet.

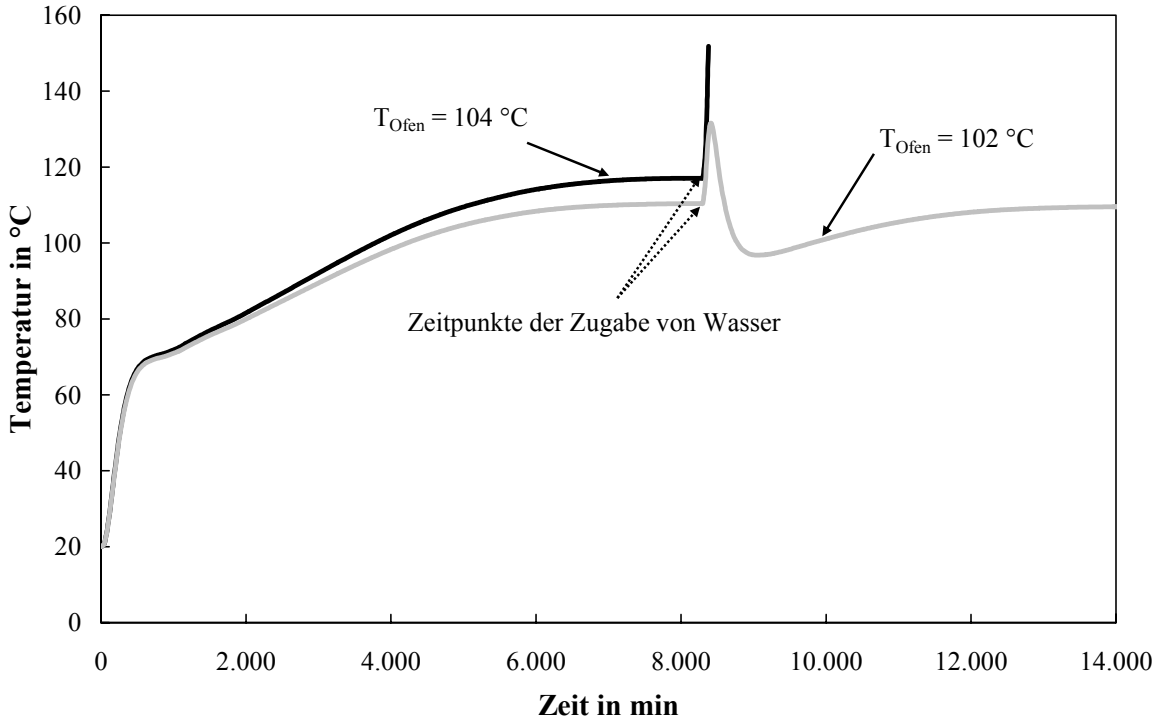

Bild 73: Simulierte Temperatur-Zeitverläufe im Mittelpunkt von Braunkohleschüttungen (Fraktion B, 3.200 mL) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen und Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche

Eine simulierte Wasserzugabe auf die Schüttgutoberfläche (Lagerungstemperatur 104 °C) führte zu einem Umschlag in überkritisches Verhalten. Bei einer Temperatur von 102 °C reichte der durch die Adsorption hervorgerufene Wärmestrom in die Schüttung nicht mehr zu einer Zündung der Braunkohle aus.

Die Verläufe der Konzentrationen von Wasser in der Schüttungsmitte und in Oberflächennähe (1 cm unterhalb der Deckfläche) sind für die Simulation bei einer Temperatur von 104 °C in Bild 74 dargestellt.

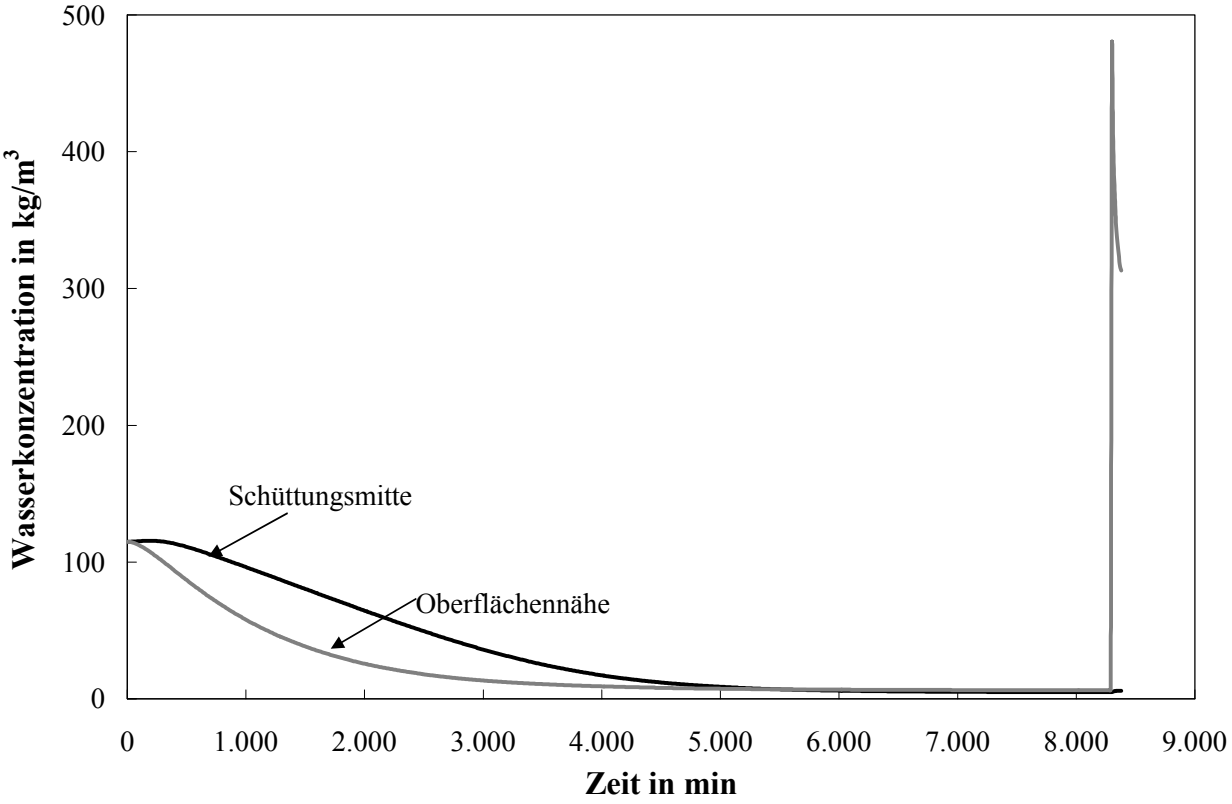

Bild 74: Simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe von flüssigem Wasser einer 3.200 mL-Schüttung (Braunkohle der Fraktion B) in Schüttungsmitte und Oberflächennähe bei einer Temperatur von 104 °C

Auch in diesem Fall kam es in der Schüttungsmitte zu Beginn der Simulation zu einem Anstieg der Wasserkonzentration durch die Kondensation von Wasserdampf. In Oberflächennähe trat dieser Effekt nicht auf, da sich dort die Schüttung schnell erwärmte und somit nur die Verdampfung der Feuchtigkeit erfolgte. Nach der simulierten Wasserzufuhr (8.300 min) auf die Schüttungsoberfläche fiel die Wasserkonzentration in der Nähe der Oberfläche von dem erhöhten Wert schnell ab, da ein überkritischer Zustand verbunden mit hohen Temperaturen erreicht wurde.

Bei beiden Volumina (6.400 mL und 3.200 mL) lag die kritische Temperatur, unterhalb derer eine Wasserzugabe nicht mehr zu einer Zündung des Materials führte, 4 K niedriger als die jeweilige numerisch berechnete SET für den Fall ohne Zugabe von Wasser.

4.8.4 Simulationen von „large-scale“-Untersuchungen

Nachdem sich das mathematische Modell zur Simulation von Laboruntersuchungen bewährt hat, sollen Beispiele für die Übertragbarkeit auf den technischen Maßstab gezeigt werden. Hierzu wurden die Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse bei der Lagerung von Kohle in einem Silo und auf einer Halde berechnet.

Silolagerung von Braunkohle

In Anlehnung an ein Beispiel aus der Praxis wurde ein Silo mit den folgenden Abmessungen modelliert:

- Gesamthöhe = 13 m, Höhe des Trichters = 3 m,
- Durchmesser = 6 m,
- Volumen = 310 m^3, V/A = 1,27 m.

Weiterhin galten nachstehende Annahmen:

- Material: Braunkohle der Fraktion B,
- Silowand ist für Gase permeabel,
- homogene Anfangstemperatur 21 °C,
- konstante Lagerungstemperatur.

Bild 75 zeigt die vernetzte Geometrie im 3D-Format der Simulation. Die folgenden Randbedingungen wurden gewählt:

- Symmetriefläche: Randbedingung nach von Neumann (Wärme- und Stoffströme sind null),
- äußere Randflächen: Randbedingung nach Newton (Wärme- und Stoffübergangsbedingungen für Gase; für Feststoffe und flüssiges Wasser kein Transport).

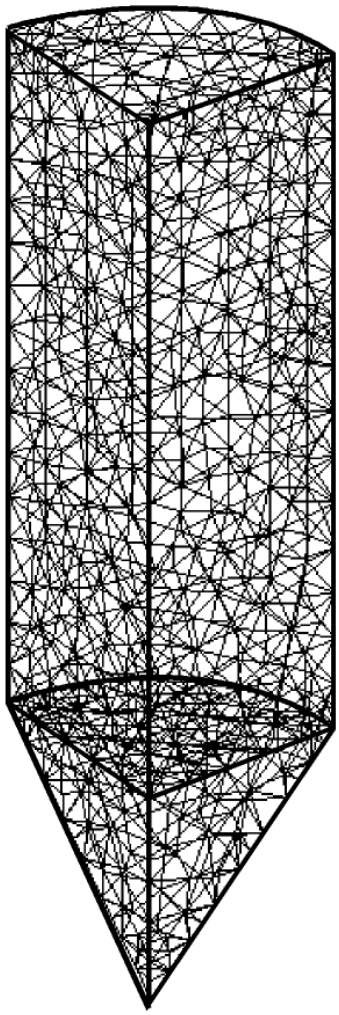

Bild 75: Geometriemodell des berechneten Silos

Für die oben getroffenen Annahmen konnte bei einer Lagerungstemperatur von 42 °C eine Zündung der Kohle berechnet werden. Eine Reduzierung der Temperatur auf 40 °C führte hingegen nicht mehr zu einer Zündung. Dargestellt sind die Temperaturverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten bei einer Lagerungstemperatur von 42 °C in Bild 76.

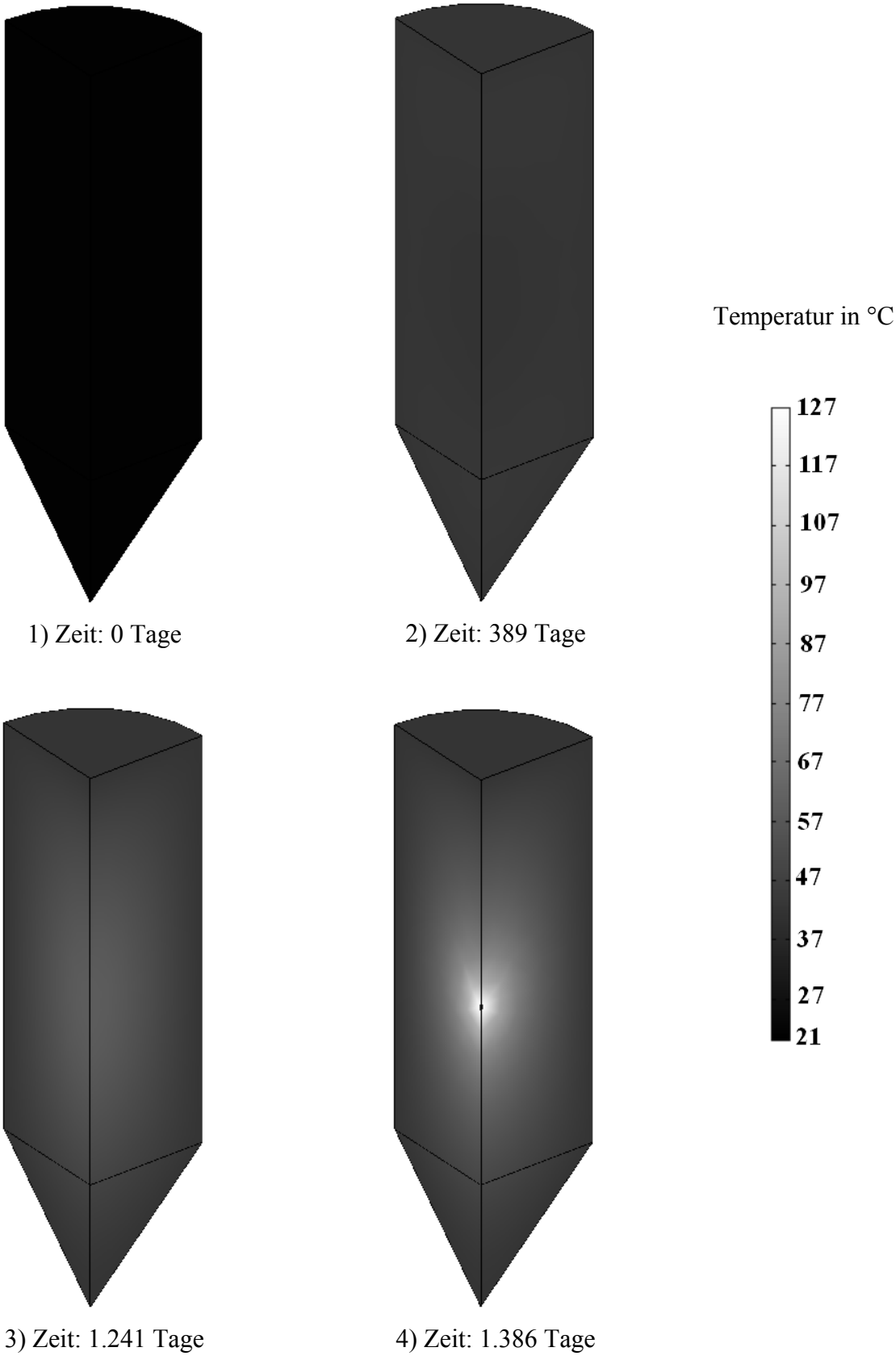

Bild 76: Simulierte Temperaturverteilungen für ein Silo gefüllt mit Braunkohle der Fraktion B bei einer konstanten Temperatur von 42 °C zu verschiedenen Zeitpunkten

Nach Beginn der Lagerung (Teilbild 1 in Bild 76) erwärmte sich die Schüttung und lag beim Zeitpunkt 389 Tage (Teilbild 2) bereits mit einer erhöhten Temperatur von 41 °C vor. Aufgrund der guten Wärmedämmung der Schüttung führte dies nach etwa 1.241 Tagen zur Ausbildung eines „hot-spots“ in der Schüttungsmitte. Nach 1.386 Tagen konnte eine Zündung der gelagerten Kohle berechnet werden.
Das Temperatur-Zeitprofil im wärmsten Punkt der Schüttung („hot-spot“) ist in Bild 77 abgebildet.

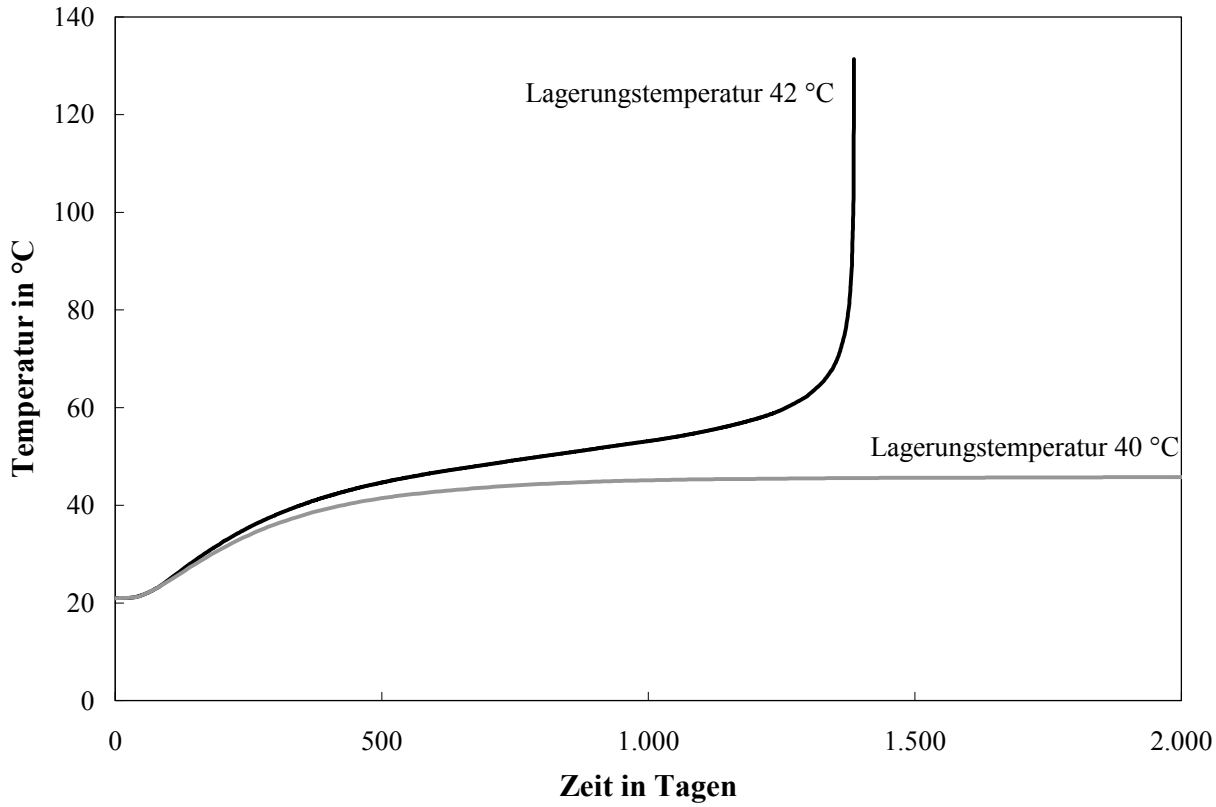

Bild 77: Simulierte Temperatur-Zeitverläufe im wärmsten Punkt eines Silos bestehend aus Braunkohle der Fraktion B bei 42 °C und 40 °C

Die hierbei berechnete Induktionszeit (knapp 4 Jahre) stimmt gut mit Angaben über Induktionszeiten von Steinkohleproben mit entsprechendem V/A-Verhältnis von Hensel et al. [23] überein.

Die Auswertung dieser Berechnungsergebnisse ließ die Folgerung zu, dass Selbstentzündung bei den vorliegenden Verhältnissen als Brandursache ausgeschlossen werden kann, da unter mitteleuropäischen klimatischen Bedingungen eine Temperatur von 40 °C in der Umgebung der Silos nicht über 1.386 Tage aufrecht erhalten wird.

Haldenlagerung von Derner-Normalkohle

Das folgende Beispiel zeigt die Simulation der in [9] beschriebenen Haldenlagerung von Derner-Normalkohle. Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, wurden die Steinkohlehalden zur Vorratshaltung im Berliner Raum angelegt, wobei alle drei bis vier Jahre an den Halden Brände beobachtet worden sind.
Das Volumen der Halden betrug jeweils ca. 50.000 m^3. Die physiko-chemischen Eingabedaten der Kohle sind im Anhang in Tabelle A-18 im Anhang aufgeführt; die geometrischen Abmaße der Halde nach [9] gehen aus Bild 78 hervor. Aufgrund dessen, dass die Tiefe der Halde wesentlich größer war als deren Höhe und Breite, wurde für diese Simulation ein zweidimensionales Modell (trapezförmiger Querschnitt 2D bei unendlicher Tiefe) gewählt:

- seitlicher Neigungswinkel = 33 °, Höhe = 12 m,
- Grundfläche (rechteckig) = (54 m x 131 m),
- Deckfläche (rechteckig) = (17 m x 94 m),
- V/A = 3,245 m.

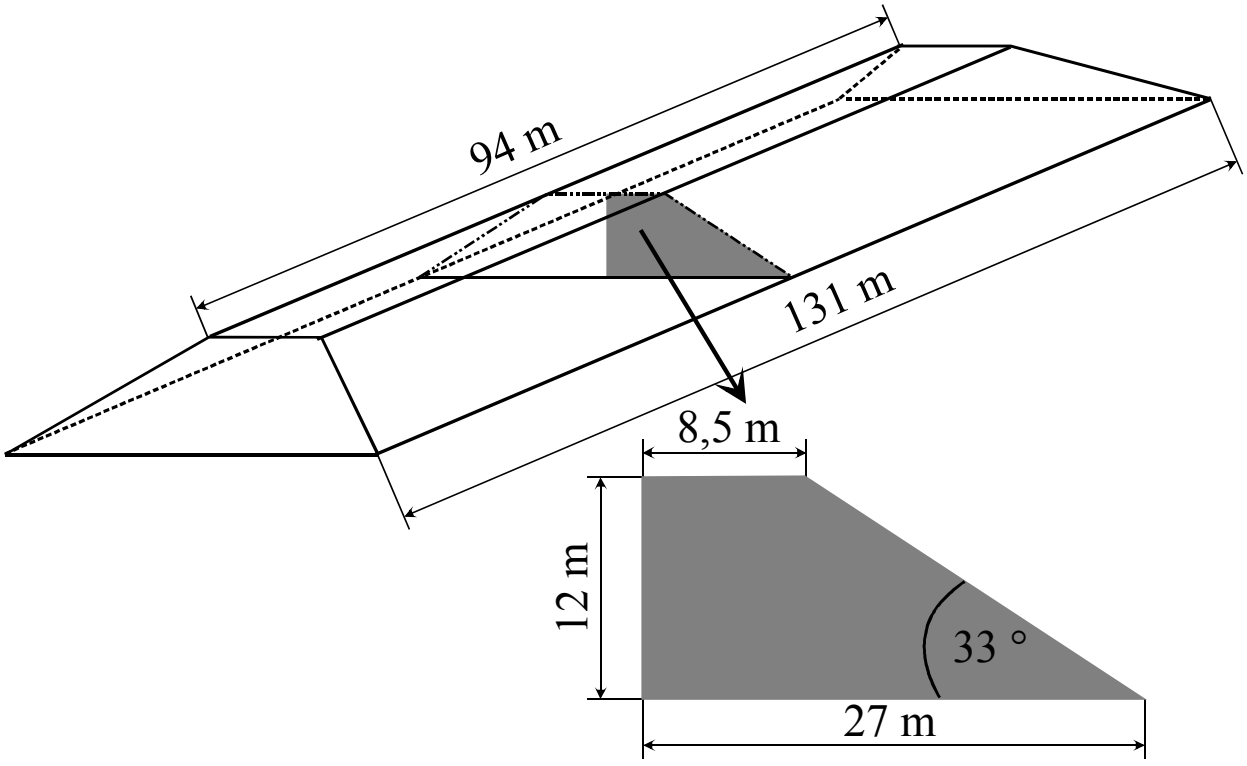

Bild 78: Zweidimensionales Haldenmodell für Derner-Normalkohle

Für die Simulation wurde von einer homogenen Anfangstemperatur von 20 °C und einer konstanten Umgebungstemperatur von 8,9 °C ausgegangen. Die Umgebungstemperatur entspricht nach Deutscher Wetterdienst DWD [77] und „Wetter.com“ [78] dem Jahresmittelwert der Temperatur in Berlin (Dahlem) in der Zeit von 1961 - 1990. Bei der Berechnung galten folgende Randbedingungen:

- Symmetrieachse: Randbedingung nach von Neumann (Wärme- und Stoffströme sind null),
- Boden: Randbedingung nach Dirichlet (Bodentemperatur nach [9] konstant bei 14 °C),
- restliche äußere Ränder: Randbedingung nach Newton (Wärme- und Stoffübergangsbedingungen für Gase; für Feststoffe und flüssiges Wasser kein Transport).

Bild 79 illustriert die berechneten Temperaturverteilungen innerhalb der Halde zu vier verschiedenen Zeitpunkten.
Im ersten Teilbild ist eine homogene Temperaturverteilung beim Zeitpunkt 0 Tage von 20 °C zu erkennen. Im Laufe der Lagerungszeit erwärmte sich die Schüttung so weit, dass nach ca. 412 Tagen (Teilbild 2) eine Zündung in der Nähe der Schüttungsmitte erreicht wurde. Nachdem sich der Schwelbrand zum Rand hin ausbreitete (Teilbild 3), erfolgte schließlich in Oberflächennähe der Umschlag in einen Glimmbrand (Teilbild 4).

In Bild 80 sind zusätzlich die Temperatur-Zeitprofile am Zündort (Schüttungsmittelpunkt) und 80 cm unterhalb der Deckfläche (Position 4 m : 11,2 m) in der Halde dargestellt.

Aus diesen Bildern geht hervor, dass sich der Zündort in der Halde aus [9] vermutlich in der Nähe des Schüttungsmittelpunktes und nicht in einer oberflächennahen Position befand. Anordnungen von Thermoelementen in Randnähe (siehe auch Kapitel 3.6.6) geben daher keinen sicheren Aufschluss über den Zündort. Diese Simulationen unterstützen folglich die Vermutung, dass hohe Temperaturen in der Nähe der Oberfläche nicht auf eine Zündortverschiebung, sondern auf einen bereits früher vermutlich im Schüttungsmittelpunkt entstandenen Schwel- bzw. Glimmbrand schließen lassen.

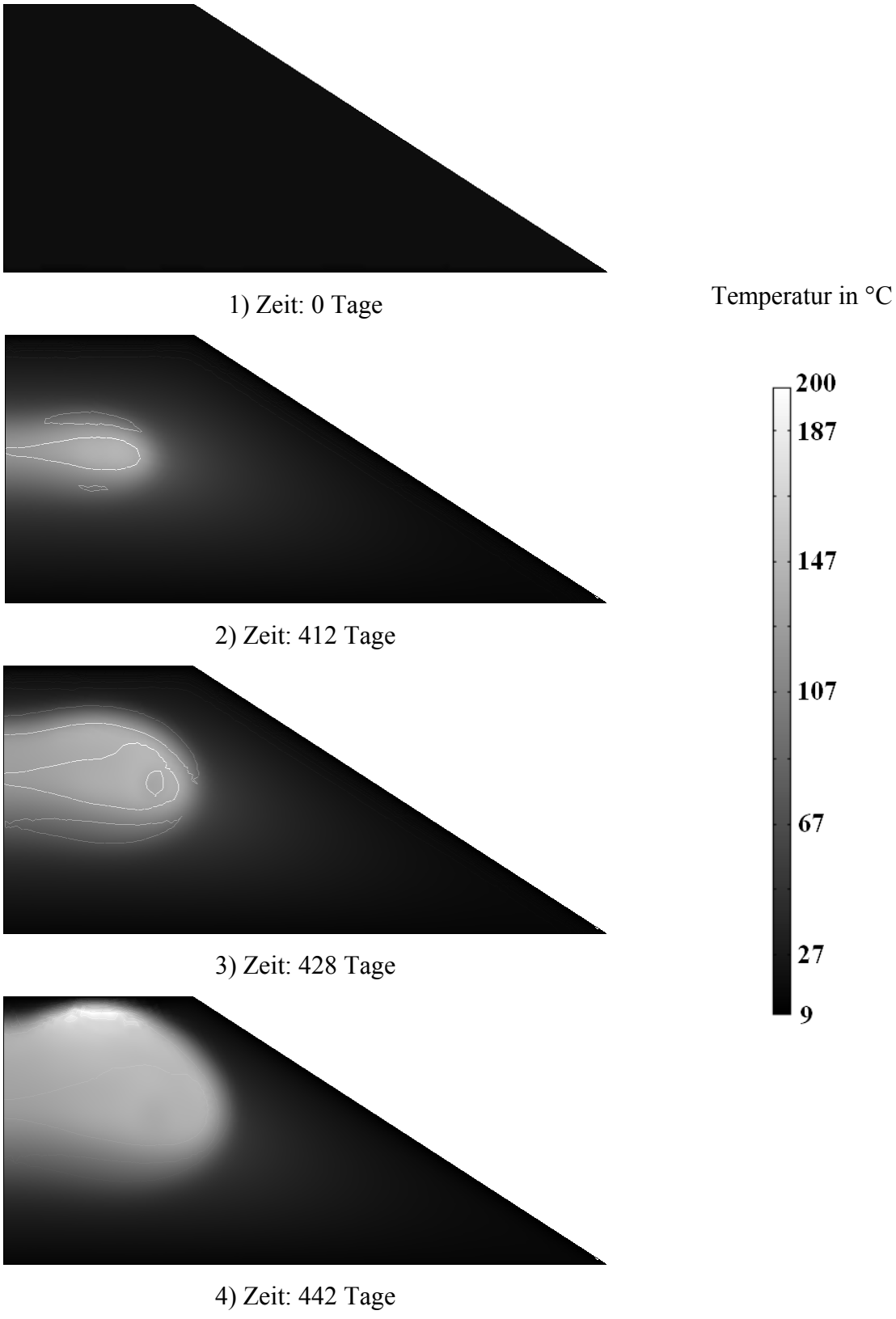

Bild 79: Simulierte Temperaturverteilungen für eine Halde bestehend aus Derner-Normalkohle bei einer konstanten Lagerungstemperatur von 8,9 °C zu verschiedenen Zeitpunkten

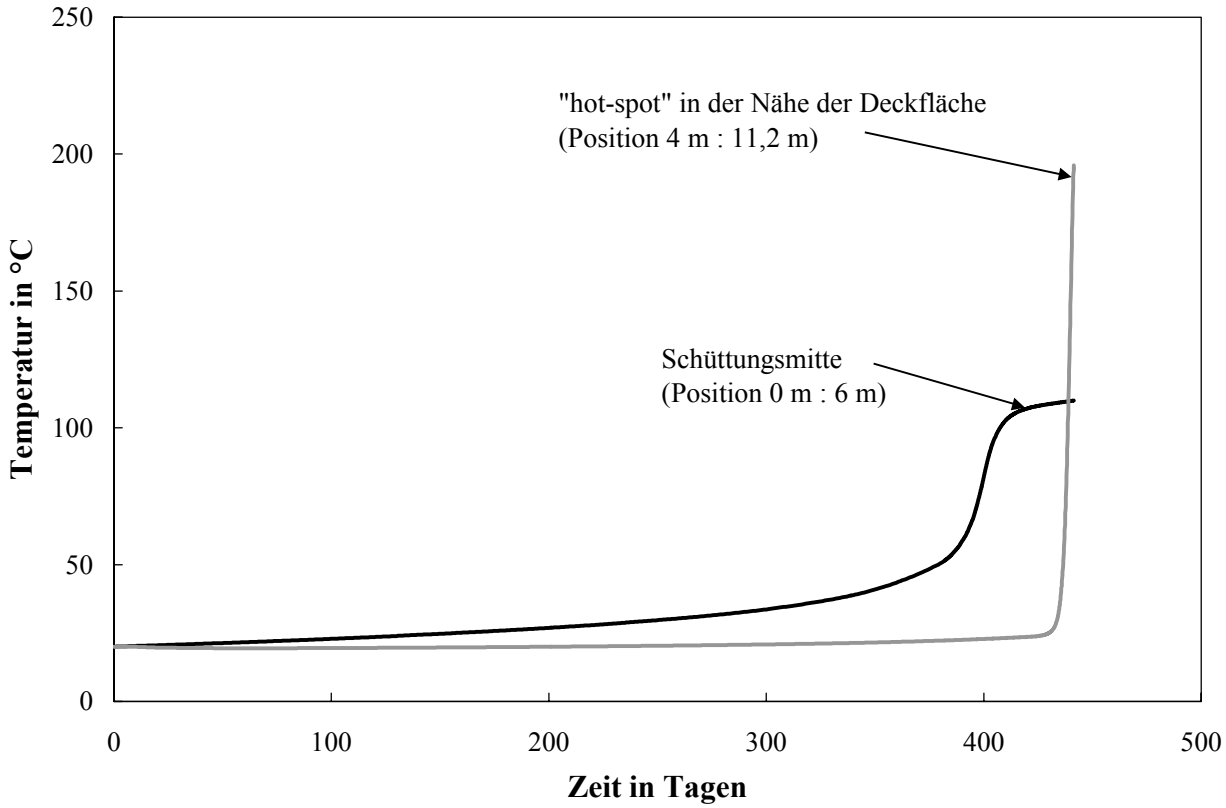

Bild 80: Simulierte Temperatur-Zeitverläufe von der Lagerung einer Kohlehalde im Schüttungsmittelpunkt und in der Nähe der Deckfläche bei einer Lagerungstemperatur von 8,9 °C

Im Vergleich mit den experimentellen Untersuchungen der Halden aus [9] fällt des weiteren auf, dass die Induktionszeit in der hier vorgestellten numerischen Simulation kleiner ist als bei der tatsächlichen Haldenlagerung, wo eine Selbstentzündung erst nach ca. 3 Jahren erreicht wurde. Dies kann auf Stoffwerte und kinetischen Daten zurückzuführen sein, die nach [9] nur von „frischem“ Steinkohlestaub bekannt sind. Die in dem Experiment beschriebene Kohle war jedoch teilweise bis zu 20 Jahre gelagert worden. Die heterogenen Oberflächenreaktionen während dieser Zeit können zu einer Alterung der Kohle geführt haben, woraus höhere SET und längere Induktionszeiten resultierten. Die numerische Simulation lieferte somit eine konservative Abschätzung.

4.8.5 Vier-Stufen Reaktionsmodell

In diesem Abschnitt wird der in Kapitel 4.3 vorgestellte Ansatz zur Berechnung des Feuchtigkeitstransportes während Schüttgutlagerungen auf ein in der Literatur veröffentlichtes Modell nach Krause et al. [79] zur Berechnung der Selbstentzündung und Brandausbreitung von brennbaren Stäuben angewendet.

In dem vierstufigen Reaktionsmodell wird davon ausgegangen, dass sich Kohle in einer pyrolyseartigen Zersetzungsreaktion zu Wasserstoff H_2, Kohlenmonoxid CO, Kohlestoff C, und Kohlendioxid CO_2 umsetzt (siehe Bild 81).

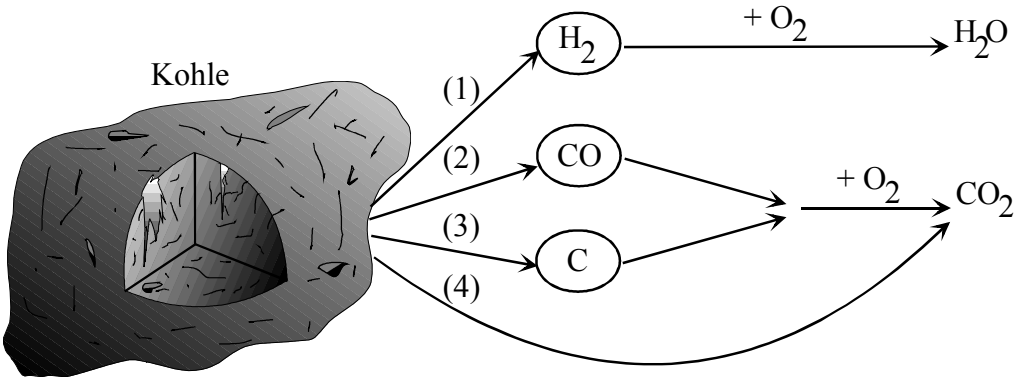

Bild 81: Reaktionsmechanismus nach Krause et al. [79] für die Verbrennung von Kohle

Die Produkte H_2, CO und C reagieren im Anschluss mit Sauerstoff zu Wasser H_2O und CO_2. Das gesamte Modell umfasst die Lösung von 11 gekoppelten Differentialgleichungen, wobei für die Berechnung der Temperaturverteilung die Fouriersche Differentialgleichung (25) und für die Ermittlung der Konzentrationsverteilungen der Spezies (Kohle, H_2, CO, C, CO_2, O_2, N_2, H_2O [Reaktion], H_2O [flüssig gebunden und dampfförmig]) das 2. Ficksche Gesetz (28) verwendet wird. Zusätzlich zu den in Kapitel 4.1 aufgeführten Annahmen gilt hierbei die Vereinfachung, dass der Anteil des durch die Reaktion produzierten Wassers klein ist im Vergleich zum Anteil der gebundenen Anfangsfeuchtigkeit.
Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnte die bei dem Warmlagerungsvorgang entstandene Gaszusammensetzung quantifiziert und somit in das Reaktionsmodell implementiert werden (siehe Warnecke [80]).
Die Reaktionsraten der verschiedenen Spezies wurden mit Hilfe eines exponentiell von der Temperatur abhängigen Ansatzes (nach Arrhenius 1. Ordnung) modelliert. Der Quellterm für

das Temperaturfeld setzt sich aus der Summe der einzelnen Produkte aus Reaktionsenthalpie und Reaktionsrate zusammen. Für die Simulationen gelten ferner die in Kapitel 4.4 beschriebenen Randbedingungen.

Die zeitlichen Verläufe der Temperatur sowie der Wasser- und Wasserdampfkonzentration im Schüttungsmittelpunkt (3.200 mL Braunkohle der Fraktion B) sind in Bild 82 abgebildet. Die Lagerungstemperatur betrug hierbei 104 °C.

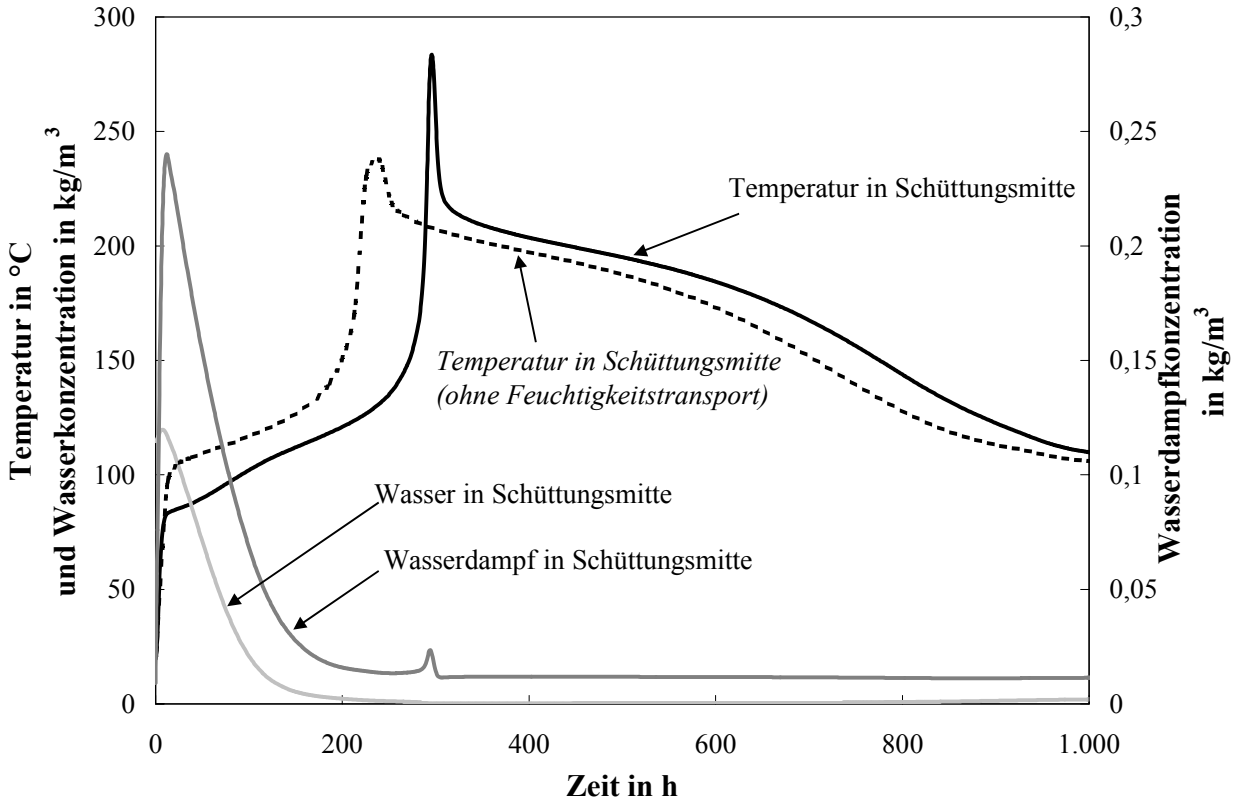

Bild 82: Simulierte Zeitverläufe der Temperatur und Konzentration von Wasser und Wasserdampf im Schüttungsmittelpunkt von 3.200 mL Braunkohle der Fraktion B bei 104 °C

Während des Aufwärmvorganges stiegen erwartungsgemäß die Konzentrationen von Wasser und Wasserdampf in der Schüttungsmitte vorerst an, was auf die Kondensation des am Schütttungrand verdampften Wassers zurückzuführen ist. Nachdem sich die Schüttung jedoch erwärmt hatte, fiel die Wasserkonzentration aufgrund der dominierenden Verdampfung wieder deutlich ab. Der entstandene Wasserdampf wurde durch Diffusion zum Schüttungsrand transportiert. Die maximale, durch die Reaktion entstandene Wasserkonzentration, betrug

jedoch nur $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ kg/m^3 (aufgetreten beim Zeitpunkt des Temperaturmaximums von 282 °C) und ist daher im Vergleich zu dem gebundenen Wasser zu vernachlässigen.
Bild 82 enthält zusätzlich den Temperatur-Zeitverlauf in der Schüttungsmitte ohne Berücksichtigung des Feuchtigkeitstransportes (gestrichelter Verlauf). In diesem Fall verkürzte sich Induktionszeit, da kein Wasser verdampft werden musste. Des weiteren ist gut zu erkennen, dass das für die Verdampfung typische frühe „Abknicken“ des Temperatur-Zeitverlaufes zwischen 80 °C und 100 °C bei dieser Simulation nicht aufgetreten ist.

In Bild 83 sind ferner die Konzentrations-Zeitverläufe des Brennstoffs Kohle, des Kohlenstoffs und Kohlenmonoxids dieser Simulation dargestellt.

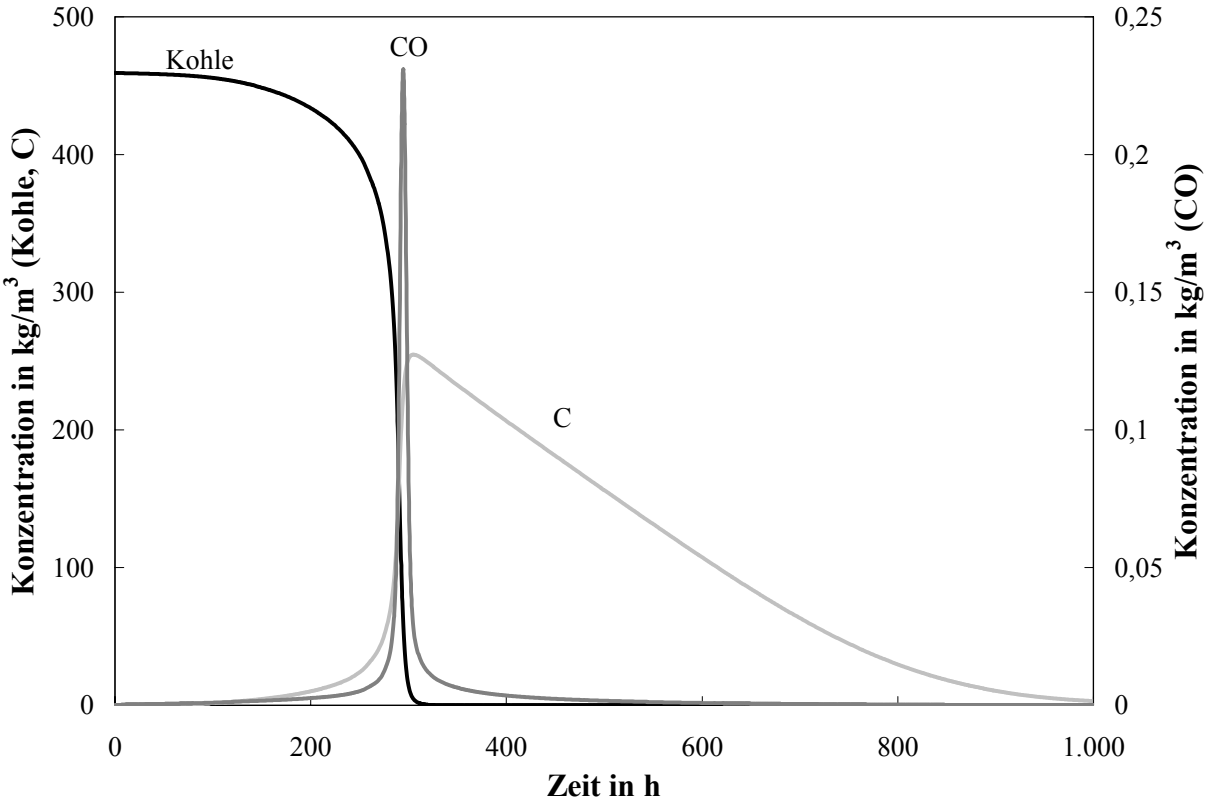

Bild 83: Simulierte Zeitverläufe der Konzentration von Kohle (Braunkohle der Fraktion B), CO und C im Schüttungsmittelpunkt von 3.200 mL bei 104 °C

Zum Zeitpunkt der Zündung stiegen die Konzentrationen von CO und C deutlich an, was auf die verstärkten Reaktionsraten bei diesen Temperaturen zurückzuführen ist. Durch die Reaktion mit O_2 reagierten CO und C anschließend zu CO_2, was zu einem Abfall der beiden Konzentrationsverläufe führte.

Nach der Zündung kam es zur Brandausbreitung innerhalb der Schüttung und die Temperatur in Schüttungsmitte fiel mit der Zeit ab. Da am Ende der Reaktion der Brennstoff Kohle verbraucht war, erreichte die Temperatur den Wert der Lagerungstemperatur. Aus beiden Bildern wird deutlich, dass dieses Modell eine bessere Modellierung des Abbrandes ermöglicht.

Die in dieser Simulation erreichten Induktions- sowie Abbrandzeiten sind jedoch deutlich größer als die Zeiten bei den vergleichbaren experimentellen Untersuchungen. Dies könnte auf unsichere kinetische Parameter der Pyrolysereaktionen zurückgeführt werden, da diese Werte Literaturangaben entnommen wurden.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Gefahr von Selbstentzündungen brennbarer Materialien besteht, wenn Schüttgüter und Stäube über längere Zeit transportiert oder gelagert werden. Trotz zahlreicher Schutzvorkehrungen kommt es insbesondere bei längerfristiger Lagerung, wie z.B. auf Halden oder in Silos, zu Entzündungen von scheinbar unterkritisch gelagertem Schüttgut. Hierbei beeinflussen zahlreiche Parameter den Selbstentzündungsvorgang. Die wichtigsten Einflussgrößen sind die Materialeigenschaften, die Geometrieform der Schüttung und die Umgebungsbedingungen wie Sauerstoffvolumenanteil, Feuchtegehalt des Schüttgutes und seiner Umgebung sowie Luftbewegungen.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss dieser Parameter auf die Selbstentzündung und Brandausbreitung von Braunkohle, verschiedenen Steinkohlen sowie Korkmehl im Labormaßstab (einige Liter) systematisch experimentell untersucht.
Da experimentelle Untersuchungen dieser Art im Industriemaßstab (z.B. Kohlehalde) in der Regel nicht möglich sind, bieten sich oft alternativ numerische Simulationen zur Beurteilung an. Die bisher vorliegenden Ansätze sind zur Beurteilung der Sicherheit von gelagertem Schüttgut jedoch teilweise unzureichend. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein mathematisches Modell zur Berechnung der Selbstentzündung und Brandausbreitung weiterentwickelt. Dies erfolgte parallel zu den experimentellen Untersuchungen, auf deren Basis die Eingabeparameter bestimmt und die Berechnungen validiert wurden.

Experimentelle Untersuchungen

Es wurden die Selbstentzündungstemperaturen (SET) der Kohlen und Korkmehl in Abhängigkeit vom Volumen-Oberflächen-Verhältnis (V/A) der Probe, der Partikelgröße und des Sauerstoffvolumenanteils bestimmt.
Für die Bewertung des Zustandes Zündung und Nicht-Zündung von Warmlagerungsversuchen wurde eine Methode weiterentwickelt, die eine Kombination von Zündkriterien anstelle eines einzigen Zündkriteriums berücksichtigt. Die Beurteilung basiert auf dem Temperatur-Zeitverlauf, dem Aussehen der Probe (Verfärbung und Aschebildung) und dem Massenverlust nach dem Versuch. Deuten mehrere dieser drei Kriterien auf stark oxidative Prozesse hin, ist eine Einstufung als Zündung vorzunehmen.
Für alle untersuchten Materialien wurde eine lineare Abhängigkeit im Diagramm log(V/A) über SET^{-1} ermittelt. Dabei sank die SET bei konstantem V/A-Verhältnis mit abnehmender

Partikelgröße. Dies ist in der deutlich erhöhten aktiven Oberfläche bei kleineren Partikeln begründet. Bei konstantem V/A-Verhältnis wurde ferner ein deutlicher Anstieg der SET mit abnehmendem Sauerstoffvolumenanteil (Inertisation) in der Schüttgutumgebung gemessen. Der verminderte Sauerstoffvolumenanteil führte zu niedrigeren Verbrennungstemperaturen innerhalb der Proben.

Am Beispiel der Braunkohle wurde der Einfluss der Anfangsfeuchtigkeit auf das Selbstentzündungsverhalten untersucht. Die Anfangsfeuchtigkeit bei überkritischer Lagerung von Kohle beeinflusste insbesondere die Induktionszeit t_i (Zeit zwischen Beginn der Lagerung und dem Erreichen der Zündung). Dabei konnte bei konstantem V/A-Verhältnis ein linearer Anstieg der t_i mit zunehmender Anfangsfeuchtigkeit nachgewiesen werden. Die bei der Verbrennung auftretenden Maximaltemperaturen, die SET und der Reaktionsmechanismus waren dagegen nahezu unabhängig von der Anfangsfeuchtigkeit. Trockene Materialien erreichen folglich rascher die Zündung und sind daher außerordentlich vorsichtig zu behandeln. Dies ist besonders dann zu beachten, wenn große Mengen (kleine SET) an getrocknetem Material für eine gewisse Zeit überkritisch gelagert oder transportiert werden sollen (z.B. Haldenlagerung von Kohle oder Schiffstransporte von Schüttgütern). Eine Ausnahme stellen beispielsweise Futtermittel dar, die bevorzugt bei erhöhter Feuchtigkeit zur Selbstentzündung neigen. Zurückzuführen ist dies auf die zusätzliche Wärmefreisetzung durch Fermentationsvorgänge.
Die Anfangsfeuchtigkeit hat darüber hinaus auch einen wesentlichen Einfluss auf die durch Adsorption von Wassermolekülen an Partikeloberflächen frei werdende Wärme. Dies wurde für Braunkohle in einem Dewar-Gefäß gemessen. Aufgrund der höheren Anzahl freier Oberflächen stieg die Adsorptionswärme mit abnehmender Anfangsfeuchtigkeit deutlich an. Eine Erhöhung der Wasserzugabe bei konstanter Anfangsfeuchtigkeit führte ebenfalls zu einem Anstieg der Adsorptionswärme. Bei diesem Vorgang wurden Temperaturerhöhungen innerhalb der Kohle von bis zu 20 K beobachtet.

Auch die in der Umgebung herrschende relative Luftfeuchtigkeit (RH) beeinflusst das Selbstentzündungsverhalten von Schüttgütern. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit konnte ein deutlich schnellerer Temperaturanstieg innerhalb der Kohle beobachtet werden. Es zeigte sich hierbei ein linearer Zusammenhang zwischen dem Aufwärmvorgang und der RH. Die schnellere Temperaturerhöhung war auf die Kondensation des Wassers und anschließender Adsorption der Wassermoleküle an den Partikeloberflächen zurückzuführen.

Für zuvor unterkritisch gelagerte Schüttungen konnte durch rasche Erhöhung der RH ein Umschlag in überkritisches Verhalten nachgewiesen werden. Der Wärmetransport in die Probe führte somit zu einer Zündung des Materials gefolgt von einem Abbrand der Schüttung. Selbst im Fall einer Nicht-Zündung konnten im Zentrum der Kohlenschüttungen Temperaturerhöhungen von bis zu 66 K gemessen werden.
Die höchste Lagerungstemperatur, bei der trotz Wasserdampfzufuhr keine Zündung der Braunkohle erreicht wurde, lag bei einem Volumen von 3.200 mL um 27 K und von 6.400 mL um 23 K niedriger als die dem jeweiligen Volumen zugehörige SET.

Der Einfluss von Wasserzufuhr (z.B. Regen auf Halden) wurde ebenfalls experimentell untersucht. Nach Wasserzugabe auf die Deckflächen von unterkritisch gelagerten Braunkohleschüttungen wurde durch die bei der Adsorption von Wassermolekülen an den Partikeloberflächen frei werdende Wärme erstmals ein Umschlag in kritisches Verhalten experimentell nachgewiesen. Für die untersuchten Probenvolumina 3.200 mL und 6.400 mL ergaben sich maximale Lagerungstemperaturen, unterhalb derer die Zufuhr von Wasser nicht mehr zu einer Zündung der Schüttung führte. Diese Temperaturen lagen bei einem Volumen von 3.200 mL um 11 K und von 6.400 mL um 6 K unterhalb der dem jeweiligen Volumen zugehörigen SET. Diese Ergebnisse sind für Betriebe mit Haldenlagerung (z.B. Kohle bei Kraftwerken) bedeutsam, deren Schüttgüter ohne Überdachung äußeren Einflüssen wie Regen und erhöhten Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt sind.

Auch Luftströmungen (Konvektion) außerhalb des gelagerten Materials bewirken ein verändertes Selbstentzündungsverhalten. Bei gleichförmig umströmten Schüttungen blieb die SET mit zunehmender Konvektion annähernd konstant (Tendenz jedoch steigend), wobei sich die Induktionszeit deutlich verkürzte. Einseitige Anströmungen von Schüttungen bei überkritischen Lagerungstemperaturen führten stets zu leeseitigen (dem Wind abgeneigten) Verschiebungen des Zündortes. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Anlaufphase der Selbstentzündung kinetisch kontrolliert und somit nicht vom Sauerstofftransport abhängig ist. Bei bereits ausgebildeten Schwelbränden führte die einseitige Anströmung erwartungsgemäß zu einem Abbrand von Luv nach Lee. Da Halden häufig natürlichen Konvektionsströmungen (Wind) ausgesetzt sind, ist für die Betreiber demnach die Kenntnis der thermischen und Strömungsrandbedingungen des gelagerten Materials wichtig. Eine Erhöhung der Konvektion um die Schüttung hat in der Anlaufphase der Selbstentzündung einen hemmenden (dominierende Wärmeabgabe) und bei stark fortgeschrittenen Reaktionen (z.B. Schwelbränden) einen be-

schleunigenden Einfluss (dominierender Sauerstofftransport) auf das Selbstentzündungs- und Abbrandverhalten.

Numerische Simulationen

Mit dem in dieser Arbeit weiterentwickelten Modell sollten die wesentlichen Prozessphasen wie der Aufwärmvorgang, der Feuchtigkeitstransport (Verdampfung, Kondensation und Adsorption des Wassers), die Selbstentzündung und die anschließende Brandausbreitung bei einer Schüttgutlagerung realitätsnah simuliert werden. Die zuvor durchgeführten experimentellen Untersuchungen waren hierfür die Grundlage.

Die simulierten SET lagen innerhalb einer Abweichung von 12 % bei den experimentell ermittelten Werten. Größtenteils führten die Simulationen zu Werten, die kleiner als die Messergebnisse waren.
Analog zu den experimentellen Untersuchungen wurde der Einfluss eines raschen Wechsels der Umgebungsbedingungen auf das Selbstentzündungsverhalten simuliert. Es wurden Zündungen von vorerst unterkritisch gelagertem Material berechnet, nachdem entweder die RH erhöht oder eine Wasserzugabe auf die Schüttungsoberfläche simuliert wurde. Auch diese Rechenergebnisse lagen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit.
Das numerische Modell konnte somit auch auf „large-scale“-Untersuchungen angewendet werden. Hierbei wurde ein in der Literatur beschriebener Brandvorfall an einer Kohlehalde simuliert und bewertet. Dabei wurde der Selbstentzündungsvorgang, gefolgt von einer Schwelbrandausbreitung, für diese Halde und zusätzlich für ein Braunkohlesilo berechnet.

Fazit

Für den längerfristigen Transport oder die Lagerung von brennbarem Schüttgut empfehlen sich nach den bisherigen Erkenntnissen und den Ergebnissen dieser Arbeit folgende Vorgehensweisen:

- Die Lagerung des Materials sollte in möglichst kleinen Einheiten erfolgen. Damit steigt die spezifische SET der Schüttungen.

- Verkürzte Lagerungszeiten, insbesondere von getrocknetem Material, erhöhen die Sicherheit, da durch den Trocknungsvorgang die Induktionszeiten erheblich herab gesetzt werden.
- Windbarrieren um das gelagerte Material verhindern das Einwirken von starken Konvektionsströmungen auf das Schüttgut. Da die SET nur marginal mit der Umströmung steigt, starke Luftbewegungen einen angelaufenen Schwelbrand jedoch drastisch beschleunigen, sollten hohe Konvektionsströmungen um die Schüttung vermieden werden.
- Außerhalb des Schüttgutes sollte generell eine niedrige Luftfeuchtigkeit vorhanden sein, da somit Temperaturerhöhungen im Schüttgut durch Kondensation und Adsorption von Wasser verhindert werden können.
- Zur Verhinderung eines Kontaktes des Gutes mit Wasser (wie z.B. Regen) sollten Überdachungen installiert werden. Damit kann die Ausbildung von Adsorptionswärme bei Benetzung der Partikel mit Wasser unterbunden werden.
- Sollte eine Lagerung von feuchtem Material (das bei Benetzung mit Wasser Adsorptionswärme freisetzt) unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten möglich sein, ist dies zu bevorzugen. Die Sensibilität des Schüttgutes gegenüber einem raschen Anstieg der Luftfeuchtigkeit oder einer Wasserzugabe wäre damit deutlich geringer. Eine Ausnahme stellen jedoch Stoffe dar (beispielsweise Futtermittel), die bei erhöhter Feuchtigkeit durch Fermentationsvorgänge zusätzlich Wärme freisetzen und damit früher zur Selbstentzündung kommen.

6 Ausblick auf zukünftige Untersuchungen

Das vorgestellte mathematische Modell hat sich als geeignet erwiesen, die experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab (einige Liter) realitätsnah zu simulieren. Allerdings ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, dass das thermische Verhalten von großen Halden oder Silos hiervon abweicht. Daher wären ergänzende experimentelle Untersuchungen zur Absicherung im Technikmaßstab (einige m^3) sinnvoll. Diese würden dann zur Validierung der numerischen Simulationen beitragen, was wiederum die Sicherheit bei Maßstabsübertragungen auf „large-scale"-Untersuchungen erhöht.

Die Weiterentwicklung des mathematischen Modells umfasst noch nicht hinreichend den Abbrandprozess (Zeitraum nach der Zündung). Um die Verbrennung von überkritisch gelagertem Schüttgut geeignet simulieren zu können, sind zusätzliche experimentelle Untersuchungen mit Hilfe der Thermogravimetrie (TGA) hilfreich. Durch die während des Warmlagerungsprozesses kontinuierliche Messung der Gewichtsabnahme der Probe könnte das Rechenmodell bezüglich des Brennstoffverbrauchs entsprechend verfeinert und validiert werden. Die Kenntnis über den Verbrennungsvorgang von Schüttgütern würde bei der Erarbeitung von innovativen Löschmethoden bedeutsam sein.

Das Modell berücksichtigt bisher ausschließlich diffusive Transportmechanismen. In Großhalden oder Kohleflözen ist der konvektive Transport jedoch nicht auszuschließen. Der durch den Dichteunterschied hervorgerufene Auftrieb der Verbrennungsgase sollte für zukünftige Berechnungen in das bestehende Modell implementiert werden.

Da die energiewirtschaftliche Nutzung von Biomasse weltweit wächst, könnten entsprechende Untersuchungen in Zukunft auch für diese Materialien hilfreich sein. Insbesondere der Einfluss einer durch Adsorption von Wassermolekülen hervorgerufenen Wärmefreisetzung auf den Lagerungsvorgang wäre hierbei zu klären.

7 Literaturverzeichnis

[1] Nugroho, Y. S.; McIntosh, A. C.; Gibbs, B. M.: *Low-temperature oxidation of single and blended coals*, Fuel, Bd. 79, S. 1953-1961, Elsevier Science Ltd., 2000

[2] Rosema, A.; Guan, H.; Veld, H.: *Simulation of spontaneous combustion, to study the cause of coal fires in the Rujigou Basin*, Fuel, Bd. 80, S. 7-16, Elsevier Science Ltd., 2001

[3] *Coal fires - A natural or man made hazard?*, University of Alaska, Fairbanks, Geophysical Institute, http://www.gi.alaska.edu/~prakash/coalfires/introduction.html, 23.02.2005

[4] *Spontane Kohlebrände in Nord China*, *Coal Fire Research - A Sino-German Initiative*, Eigenverlag Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), 2001

[5] *BAM-Jahresbericht 2003*, S. 20, Eigenverlag Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 2003

[6] *The burning problem - A short introduction*, International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation, Enschede, the Netherlands, http://www.itc.nl/personal/coalfire/problem/china_coalfire.html, 23.02.2005

[7] *Minenfeuer - wenn die Erde Feuer fängt*, Greenpeace, http://www.greenpeace-magazin.de/magazin/reportage.php?repid=501, 23.02.2005

[8] Xu, J.; Deng, J.; Zhang, X.; Wen, H.: *Study on the mechanism and technique of controlling spontaneous combustion in coalfield*, Sino-German seminar on new technology for coal fire prevention and extinguishing, Wuda (P.R. China), 08.-11.12.2003

[9] *BAM-Jahresbericht 1987*, S. 87-89, Eigenverlag Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 1987

[10] Wang, H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.: *Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling*, Progress in Energy and Combustion Science, Bd. 29, S. 487-513, Pergamon, 2003

[11] Kroker, H.: *Deutscher Löschtrupp für Zechen in China*, VDI-Nachrichten, Nr. 2, 14.01.2005

[12] *Wenn die Kohle schon im Erdreich verglüht*, Tagesspiegel Berlin, 17.01.2003

[13] *Australia's Burning Mountain*, www.answersingenesis.org/docs/3287.asp, 23.02.2005

[14] Fields, S.: *Underground Fires Surface*, Environmental Health Perspectives (EHP), Bd. 110, Nummer 5, S. A234, Mai 2002
http://ehp.niehs.nih.gov/docs/2002/110-5/EHP110pa234PDF.PDF, 31.06.2005

[15] *Centralia Mine Fire Analysis: Presence of Sulfur-bearing Mineral Deposits at Thermal Vents*, ESL 201 - Fundamental Techniques in Geology,
http://www.offroaders.com/album/centralia/centralia.htm, 23.02.2005

[16] *Feu de Silo Magasins Generaux de France*, Proceedings „European Seminar on Dust Explosions", Metz, Frankreich, 13.-15.04.1999

[17] Hoischen, U.: *Silobrände und Inertisierung*, Tagungsband zur 53. Jahresfachtagung der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V., S. 369-387, Essen, 1.-4.06.2004

[18] Semjonov, N. N.: *Zur Theorie des Verbrennungsprozesses*, Zeitschrift für Physik, Bd. 48, S. 571-582, Deutsche Physikalische Gesellschaft, 1928

[19] Frank-Kamenetzkii, D. A.: *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Springer-Verlag Berlin Göttingen Heidelberg, 1959

[20] Schmidt, M.: Untersuchungen zu Schwelbränden in Feststoffschüttungen verursacht durch Glimmnester und eingeschüttete heiße Gegenstände, Dissertation,
Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2001

[21] VDI-Richtlinie 2263: *Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben*, Blatt 1, Beuth-Verlag, Berlin, 1990

[22] Medek, J.; Weishauptová, Z.: *Mechano-activation as Initiation of Self-ignition of Coal*, Energy & Fuels, Bd. 17, S. 159-163, American Chemical Society, 2003

[23] Hensel, W.; Krause, U.; Löffler, U.: *Selbstentzündung fester Stoffe (einschließlich Stäube)*, Handbuch des Explosionsschutzes (Ed: H. Steen), Kap. 2.7, S. 257-289, WILEY-VCH-Verlag GmbH Weinheim, 2000

[24] Küçük, A.; Kadioğlu, Y.; Gülaboğu, M. Ş.: *A study of spontaneous combustion characteristics of a Turkish lignite: partikel size, moisture of coal, humidity of air*, Combustion and Flame, Bd. 133, S. 255-261, Elsevier Science Ltd., 2003

[25] Ren, T. X.; Edwards, J. S.; Clarke, D.: *Adiabatic oxidation study on the propensity of pulverized coals to spontaneous combustion*, Fuel, Bd. 78, S. 1611-1620, Elsevier Science Ltd., 1999

[26] Krishnaswamy, S.; Bhat, S.; Gunn, R. D.; Agarwal, P. K.: *Low-temperature oxidation of coal - 1. A single-particle reaction-diffusion model*, Fuel, Bd. 75, S. 333-343, Elsevier Science Ltd., 1996

[27] Krishnaswamy, S.; Bhat, S.; Gunn, R. D.; Agarwal, P. K.: *Low- temperature oxidation of coal - 2. An experimental and modelling investigation using a fixed-bed isothermal flow reactor*, Fuel, Bd. 75, S. 344-352, Elsevier Science Ltd., 1996

[28] Krishnaswamy, S.; Bhat, S.; Gunn, R. D.; Agarwal, P. K.: *Low-temperature oxidation of coal - 3. Modelling spontaneous combustion in coal stockpiles*, Fuel, Bd. 75, S. 353-362, Elsevier Science Ltd., 1996

[29] Xiumin, J.; Chuguang, Z.; Che, Y.; Dechang, L.; Jianrong, Q.; Jubin, L.: *Physical structure and combustion properties of super fine pulverized coal particle*, Fuel, Bd. 81, S. 793-797, Elsevier Science Ltd., 2002

[30] Wang, H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.: *Theoretical analysis of reaction regimes in low-temperature oxidation of coal*, Fuel, Bd. 78, S. 1073-1081, Elsevier Science Ltd., 1999

[31] Vance, W. E.; Chen, X. D.; Scott, S. C.: *The rate of temperature rise of a subbituminous coal during spontaneous combustion in an adiabatic device: the effect of moisture content and drying methods*, Combustion and Flame, Bd. 106, S. 261-270, Elsevier Science Ltd., 1996

[32] Leuschke, G.: *Selbstentzündung von staubförmigen Materialien*, 5. Int. Brandschutz-Seminar, Karlsruhe, 22.-24.09.1976

[33] Horii, M.; Iida, S.: *Study of spontaneous combustion for automobile shredder residue (ASR)*, Society of Automotive Engineers of Japan, Bd. 20, S. 395-400, Elsevier Science Ltd., 1999

[34] Fierro, V.; Miranda, J. L.; Romero, C.; Andrés, J. M.; Arriaga, A.; Schmal, D.; Visser, G.H.: *Prevention of spontaneous combustion in coal stockpiles - Experimental results in coal storage yard*, Fuel Processing Technology, Bd. 59, S. 23-34, Elsevier Science Ltd., 1999

[35] Fierro, V.; Miranda, J. L.; Romero, C.; Andrés, J. M.; Arriaga, A.; Schmal, D.: *Model predictions and experimental results on self-heating prevention of stockpiled coals*, Fuel, Bd. 80, S. 125-134, Elsevier Science Ltd., 2001

[36] Wiemann, W.; Scholl, W.-W.: *Selbstentzündung von Braunkohlenstaub bei vermindertem Sauerstoffgehalt*, Staub - Reinhaltung der Luft, Bd. 45, S. 147-150, Springer-Verlag Berlin, 1985

[37] Schmidt, M.; Malow, M.; Lohrer, C.; Krause, U.: *Selbstentzündung von Schüttgütern und Stäuben bei vermindertem Sauerstoffgehalt*, Chemie Ingenieur Technik, Bd. 74, S. 1735-1737, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim, 2002

[38] Schmidt, M.; Lohrer, C.; Krause, U.: *Self-ignition of dusts at reduced volume fractions of ambient oxygen*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Bd. 16, S. 141-147, Elsevier Science Ltd., 2003

[39] Lohrer, C.: *Experimentelle Untersuchung der Selbstentzündung und Brandausbreitung in Schüttgütern und Stäuben bei vermindertem Sauerstoffgehalt*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin, 2002

[40] Bowes, P. C.; Thomas, P. H.: *Ignition and Extinction Phenomena Accompanying Oxygen-depend Self-Heating of Porous Bodies*, Combustion and Flame, Bd. 10, S. 221-230, Elsevier Science Ltd., 1966

[41] Schmidt, M.; Krause, U.: *Interner Bericht 2231*, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, 2003

[42] Hogland, W.; Marques, M.: *Physical, biological and chemical processes during storage and spontaneous combustion of waste fuel*, Resources Conservation & Recycling, Bd. 40, S. 53-69, Elsevier Science Ltd., 2003

[43] Schmal, D.: *A model for the spontaneous heating of stored coal*, Ph.D. thesis, University of Delft, Delft, 1987

[44] Carras, J. N.; Young, B. C.: *Self-heating of coal and related materials: Models, application and test methods*, Progress in Energy and Combustion Science, Bd. 20, S. 1-15, Elsevier Science Ltd., 1994

[45] Nichol, D.; Tovey, N. P.: *Remediation and monitoring of a burning coal refuse bank affecting the Southsea Looproad at Brymbo, North Wales*, Engineering Geology, Bd. 50, S. 309-318, Elsevier Science Ltd., 1998

[46] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*, Kap. 31.2, S. 789-793, VHC-Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1990

[47] McCutcheon, A. L.; Baron, W. A.; Wilson, M. A.: *Characterization of Water Adsorbed on Bituminous Coals*, Energy & Fuels, Bd. 17, S. 107-112, American Chemical Society, 2003

[48] Mahajan, O. P.: *Sample Selection, Aging, and Reactivity of Coal*, Klein, R. and Wellek, R. (Eds.), S. 255-334, John Wiley & Sons New York, 1989

[49] Glanville, J. O.; Hall, S. T.; Messick, D. L.; Newcomb, K. L.; Phillips, K. M.; Webster, F.; Wightman, J.P.: *Heat of immersion in water of Wyodak No. 3 coal as a function of moisture content*, Fuel, Bd. 65, S. 647-649, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 1985

[50] Chen, X. D.; Stott, J. B.: *Calorimetric Study of the Heat of Drying of a Sub-Bituminous Coal*, Journal of Fire Sciences, Bd. 10, S. 352-361, Technomic Publishing Co., Inc., 1992

[51] Gray, B. F.; Sexton, M. J.; Halliburton, B.; Macaskill, C.: *Wetting-induced ignition in cellulosic materials*, Fire Safety Journal, Bd. 37, S. 465-479, Elsevier Science Ltd., 2002

[52] Stott, J. B.: *Influence of Moisture on the Spontaneous Heating of Coal*, Nature, Bd. 188, S. 54-55, Nature Publishing Group, 1960

[53] Nordon, P.: *A model for the self-heating reaction of coal and char*, Fuel, Bd. 58, S. 456-464, Elsevier Science Ltd., 1979

[54] Gray, B. F.; Wake, C. G.: *The Ignition of Hygroscopic Combustible Materials by Water*, Combustion and Flame, Bd. 79, S. 2-6, Elsevier Science Ltd., 1990

[55] McIntosh, A. C.; Gray, B. F; Wake, G. C.: *The ignition of combustible material in the presence of a damp atmosphere*, Physics Letters A, Bd. 191, S. 61-70, Elsevier Science B.V., 1994

[56] McIntosh, A. C.; Gray, B. F.: *The Ignition of Damp Combustible Material where the Fibres are Entirely Covered with H_2O*, Combustion science and technology, Bd. 104, S. 235-248, OPA, 1995

[57] Sisson, R. A.; Gray, B. F.; Swift, A.; Wake, G. C.: *The self-heating of damp cellulosic materials: I. High thermal conductivity and diffusivity*, IMA Journal of Applied Mathematics, Bd. 49, S. 285-306, Oxford University Press, 1992

[58] Sisson, R. A.; Gray, B. F.; Swift, A.; Wake, G. C.: *The self-heating of damp cellulosic materials: II. On the steady states of the spatially distributed case*, IMA Journal of Applied Mathematics, Bd. 50, S. 285-306, Oxford University Press, 1993

[59] Chen, X. D.: *On the Mathematical Modeling of the Transient Process of Spontaneous Heating in a Moist Coal Stockpile*, Combustion and Flame, Bd. 90, S. 114-120, Elsevier Science Ltd., 1992

[60] Chen, X. D.: *On the fundamentals of diffusive self-heating in water containing combustible materials*, Chemical Engineering and Processing, Bd. 37, S. 367-378, Elsevier Science Ltd., 1998

[61] Chong, L. V.; Chen, X. D.: *A mathematical model of the self-heating of spray-dried food powders containing fat, protein, sugar and moisture*, Chemical Engineering Science, Bd. 54, S. 4265-4178, Elsevier Science Ltd., 1999

[62] *Toleranzklassen für Thermoelemente*, IEC 584-2, 1989

[63] *Hydranal®-Praktikum - Wasserreagenzien nach Eugen Scholz*, Riedel-de Haën AG, 1996

[64] Patentanmeldung DE 102 58 817.1: *Messvorrichtung und Messverfahren zur Bestimmung der Wärmetransportfähigkeit*

[65] *Standard-Arbeitsanweisung zur Bestimmung der Schüttdichte von feinteiligen Feststoffen*, BAM Qualitätshandbuch, Nr. QSH - 4.1 - 412.06, 1993

[66] Maloney, D. J.; Sampath, R.; Zondolo, J. W.: *Heat capacity and thermal conductivity considerations for coal particles during the early stages of rapid heating*, Combustion and Flame, Bd. 116, S. 94-104, Elsevier Science Ltd., 1999

[67] *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 3: Verfahren mit adiabatischem Mantel*, DIN 51900 (Teil 3), 2000

[68] *Bestimmung des Aschegehaltes*, DIN 51719, 1978

[69] *Determination of the spontaneous ignition of dust accumulations*,
European Standard prEN 15188, Berlin, 2002

[70] Schäfer, M.: *Numerik im Maschinenbau*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999

[71] Ferziger, J. H.: *Computational Methods for Fluid Dynamics*,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002

[72] Malow, M.; Krause, U.: *The overall activation energy of the exothermic reactions of thermally unstable materials*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Bd. 17, S. 51-58, Elsevier Science Ltd., 2004

[73] Baehr, H. D.; Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*, 3. Auflage,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998

[74] *VDI-Wärmeatlas, Recherchieren - Berechnen - Konstruieren, Wärmeübergang und Strömung in Verfahrenstechnik und Chemie* (8.0), Verein Deutscher Ingenieure, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997

[75] Görner, K.: *Technisch Verbrennungssysteme, Grundlagen, Modellierung, Simulation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991

[76] Krause, U.: *Reaktive Strömungen*, Skript zur Vorlesung, Technische Universität Berlin, Berlin, Sommersemester 2002

[77] *Deutscher Wetterdienst DWD*, http://www.dwd.de/de/FundE/Klima/KLIS/daten/online/nat/index_normwerte.htm, 12.02.2003

[78] *Wetter.com*, www.wetter.com/home/content/DE_klima_result_popup.php?id_city=103810, 17.08.2005

[79] Krause, U.; Schmidt, M.; Lohrer, C.*: A Numerical Model to Simulate Fires in Bulk Materials and Dust Deposits*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, In Press, Corrected Proof, Available online 6 June 2005, Elsevier Science Ltd.

[80] Warnecke, C.: *Qualitative und quantitative Charakterisierung von Brandgasen aus Schwelbränden mittels FTIR-Spektroskopie und Ableitung der hauptsächlichen Reaktionspfade*, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 2004

8 Anhang

8.1 Tabellen

Tabelle A-1: Korngrößenverteilung in % der untersuchten Braunkohle

Korngrößenfraktion in µm	Braunkohle	
	A	B
< 20	25,3	4,0
20 - 40	20,7	3,3
40 - 63	18	2,9
63 - 125	20	3,2
125 - 200	11	9,8
200 - 315	5	4,3
315 - 500	-	2,4
500 - 1.000	-	10,1
1.000 - 2.000	-	60

Tabelle A-2: Stoffeigenschaften und kinetische Parameter der untersuchten Braunkohle

Stoffeigenschaften	Braunkohle	
	A	B
Wärmeleitfähigkeit λ in W/mK	0,081	0,11
Schüttdichte ρ_s in kg/m^3	560	574
spez. Wärmekapazität c_P in J/kgK	1.090	1.090
Brennwert ΔH in J/kg	$2{,}2035 \cdot 10^7$	$2{,}2035 \cdot 10^7$
Aschgehalt in %	5,89	5,89
Anfangsfeuchteanteil $C_{W,0}$ in %	~ 15	~ 20
präexponentieller Faktor k_0 in s^{-1}	$2{,}3574 \cdot 10^7$	$1{,}7047 \cdot 10^7$
Aktivierungsenergie $E/\Re$ in K	12.682	12.525

Tabelle A-3: Korngrößenverteilung in % der untersuchten Steinkohle

Korngrößen-fraktion in µm	Abbaugebiet GU			Abbaugebiet RU		Abbaugebiet WU	
	A	B	C*	A	B	A	B
< 20	20,07	1,52	-	24,08	2,70	33,63	8,34
20 - 40	10,97	0,83	-	9,33	1,05	10,86	2,69
40 - 63	8,54	0,65	-	6,94	0,78	7,66	1,90
63 - 125	15,91	1,21	-	13,61	1,52	13,71	3,40
125 - 200	15,04	1,14	-	14,54	1,63	12,06	2,99
200 - 315	16,39	1,24	-	17,20	1,93	12,44	3,09
315 - 500	11,47	0,99	-	12,52	1,59	8,46	2,39
500 - 1.000	1,61	7,48	-	1,78	7,91	1,18	11,61
1.000 - 2.000	-	10,07	-	-	9,09	-	15,24
2.000 - 5.000	-	23,76	-	-	24,37	-	21,67
5.000 - 10.000	-	38,12	-	-	28,08	-	20,31
10.000 - 20.000	-	12,99	-	-	19,35	-	6,37

*: entfällt, da Feststoff in quadratischer Form vorlag

Tabelle A-4: Stoffeigenschaften und kinetische Parameter der Steinkohle aus Abbaugebiet GU

Stoffeigenschaften	Abbaugebiet GU		
	A	B	C
Wärmeleitfähigkeit λ in W/mK	0,107	0,118	0,222
Schüttdichte ρ_s in kg/m^3	770	839	1486
spez. Wärmekapazität c_P in J/kgK	889,2	889,2	889,2
Brennwert ΔH in J/kg	$3{,}3661 \cdot 10^7$	$3{,}3661 \cdot 10^7$	$3{,}3661 \cdot 10^7$
Aschgehalt in %	6,19	6,19	6,19
Anfangsfeuchteanteil $C_{W,0}$ in %	0,97	0,97	0,97
präexponentieller Faktor k_0 in s^{-1}	1,8124	14,9	$7{,}33 \cdot 10^{54}$
Aktivierungsenergie $E/\Re$ in K	7.876	9.877	80.703

Tabelle A-5: Stoffeigenschaften und kinetische Parameter der Steinkohle aus Abbaugebieten RU und WU

Stoffeigenschaften	Abbaugebiet RU		Abbaugebiet WU	
	A	B	A	B
Wärmeleitfähigkeit λ in W/mK	0,103	0,129	0,098	0,183
Schüttdichte ρ_s in kg/m^3	742	883	778	1.156
spez. Wärmekapazität c_P in J/kgK	1.020	1.020	1.078	1.078
Brennwert ΔH in J/kg	$2{,}9226 \cdot 10^7$	$2{,}9226 \cdot 10^7$	$2{,}1063 \cdot 10^7$	$2{,}1063 \cdot 10^7$
Aschgehalt in %	13,73	13,73	38,56	38,56
Anfangsfeuchteanteil $C_{W,0}$ in %	2,62	2,62	1,57	1,57
präexponentieller Faktor k_0 in s^{-1}	0,0279825	110	101,65	24.149
Aktivierungsenergie $E/\Re$ in K	5.280	10.869	8.363	13.716

Tabelle A-6: Korngrößenverteilung in % von Korkmehl

Korngrößenfraktion in µm	Korkmehl	
	A	B*
< 20	5,5	1,1
20 - 40	6,5	0,5
40 - 63	8,2	0,8
63 - 125	22,8	0,6
125 - 200	22,3	0,3
200 - 315	20,5	10,4
315 - 500	12,5	34,3
500 - 1.000	1,7	47,1
1.000 - 2.000	-	4,9

* aus Schmidt [20]

Tabelle A-7: Stoffeigenschaften und kinetische Parameter von Korkmehl

Stoffeigenschaften	Korkmehl	
	A	B*
Wärmeleitfähigkeit λ in W/mK	0,05	0,05
Schüttdichte ρ_s in kg/m^3	59	122
spez. Wärmekapazität c_P in J/kgK	1.763	1.763
Brennwert ΔH in J/kg	$2{,}15 \cdot 10^7$	$2{,}15 \cdot 10^7$
Aschgehalt in %	1,42	1,42
Anfangsfeuchteanteil $C_{W,0}$ in %	4,8	4,8
präexponentieller Faktor k_0 in s^{-1}	$2{,}18 \cdot 10^5$	$1{,}21 \cdot 10^6$
Aktivierungsenergie $E/\Re$ in K	11.736	12.759

* aus Schmidt [20]

Tabelle A-8: Durchgeführte Versuche zur Bestimmung des Einflusses einer gleichförmigen Umströmung einer Schüttung auf die SET für Braunkohlenstaub und Korkmehl in Abhängigkeit von der gewählten Spülrate

Stoff	Spülrate [L/h]					
	0	1.000	3.000	4.000	5.000	6.000
Braunkohle (Fraktion A)	✓	-	✓	-	✓	✓
Korkmehl	✓	✓	✓	✓	-	-

(„✓“: durchgeführt; „-“: nicht durchgeführt)

Tabelle A-9: Geometrieangaben der Versuchsbehälter bei einem konstanten Verhältnis von V/A = 0,0266 m

Geometrie	Neigungswinkel [°]	Bodenseite [m]	Deckseite [m]	Höhe [m]	Volumen [L]
Quadratischer Pyramidenstumpf	39	0,45	0,08	0,151	12,3
Quadratischer Pyramidenstumpf	44	0,4	0,14	0,127	10
Quadratischer Pyramidenstumpf	56	0,3	0,1	0,15	6,5
Quadratischer Pyramidenstumpf	66	0,4	0,33	0,079	10,5
Äquidistanter Zylinder	90	0,159	0,159	0,159	3,2
Würfel	90	0,159	0,159	0,159	3,2

Tabelle A-10: Anordnung der Thermoelemente in den Proben

Geometrieform (Neigungswinkel)	Anzahl Thermoelemente (Kanal-Nummer)	Kanal-Nummer in Schüttungsmitte	Zwischenabstand Thermoelemente
Quadrat. Pyramidenstumpf (39 °)	7 (2 - 8)	5	1,3 cm
Quadrat. Pyramidenstumpf (44 °)	13 (2 - 14)	8	1,2 cm
Quadrat. Pyramidenstumpf (56 °)	9 (2 - 10)	6	1,3 cm
Quadrat. Pyramidenstumpf (66 °)	13 (2 - 14)	8	1,8 cm
Äquidist. Zylinder (90 °)	13 (2 - 14)	8	1,3 cm
Würfel (90 °)	13 (2 - 14)	8	1,3 cm

Tabelle A-11: Experimentell ermittelte Selbstentzündungstemperaturen (SET) der untersuchten Stoffe in °C für äquidistante Zylinder (nach Richtlinie VDI 2263)

Volumen in mL	Steinkohle GU		Steinkohle RU		Steinkohle WU		Korkmehl		Braunkohle	
	A	B	A	B	A	B	A	B*	A	B
31					194			220	138	140
100	252	294	242	302	166	283	198	207	124	128
200	235	289	224	286	154	276				
400	229	279	186	274	144	269	181	188	113	117
800	202	252	176	258	134	252	171		110	110
1.600					130		163	172		
3.200					122					103
6.400										95
12.800										88

* aus Schmidt [20]

Tabelle A-12: Experimentell ermittelte Selbstentzündungstemperaturen (SET) der Steinkohle GU (Fraktion C) für Würfel

Volumen Würfel in mL (Kantenlänge in m)	SET in °C
1 (0,01)	305
64 (0,04)	295
216 (0,06)	290

Tabelle A-13: Selbstentzündungstemperaturen in °C für 100 mL Steinkohle WU (Fraktion A) in Abhängigkeit vom Sauerstoffvolumenanteil

Sauerstoffvolumenanteil in %			
21	18	16	14
166	237	250	273

Tabelle A-14: Adsorptionswärme in kJ/kg in Abhängigkeit vom Anfangsfeuchteanteil $C_{W,0}$ und der prozentualen Wasserzugabe P für die Braunkohle Fraktionen A und B

	Braunkohle Fraktion A				Braunkohle Fraktion B				
$C_{W,0}$ in % / P in %	6,9	8,3	11,1	15,0	2,5	7,2	9,8	17,2	20,2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	26,4	23,2	17,5	9,7	32,1	25,0	18,1	4,2	1,3
20	32,7	24,4	15,4	12,3	40,6	32,4	27,5	3,7	-
40	37,6	30,0	20,7	11,2	68,0	41,6	26,0	6,2	1,5
75	37,5	32,2	25,3	14,3	76,5	40,6	31,6	7,3	1,4
100	40,9	35,0	25,5	16,6	74,7	46,9	31,0	9,4	1,8
150	40,6	36,1	26,7	19,3	68,3	45,1	30,1	7,7	-
200	47,0	39,9	34,2	16,9	75,9	44,9	33,2	8,3	-
250	47,3	39,9	30,5	17,9	70,7	45,4	30,7	8,0	5,4

„-“: nicht durchgeführt

Tabelle A-15: Anpassungsfunktionen für die Faktoren der Verdampfung und Desorption c_{VD} sowie Kondensation und Adsorption c_{KD} in Abhängigkeit vom V/A-Verhältnis (0,0057 m ≤ V/A ≤ 0,0168 m) für Braunkohle der Fraktionen A und B

	Fraktion A	Fraktion B
Faktor der Verdampfung und Desorption c_{VD} in s^{-1}	$c_{VD} = 633{,}64 \cdot e^{-173{,}56 \cdot V/A}$ ($R^2 = 0{,}9653$)	$c_{VD} = 468{,}6 \cdot e^{-172{,}03 \cdot V/A}$ ($R^2 = 0{,}9664$)
Faktor der Kondensation und Adsorption c_{KD} in s^{-1}	$c_{KD} = 0{,}2606 \cdot e^{-169{,}93 \cdot V/A}$ ($R^2 = 0{,}9386$)	$c_{KD} = 0{,}2453 \cdot e^{-139{,}81 \cdot V/A}$ ($R^2 = 0{,}9452$)

Tabelle A-16: Numerisch berechnete Selbstentzündungstemperaturen (SET) der untersuchten Stoffe in °C für äquidistante Zylinder

Volumen in mL	Steinkohle GU		Steinkohle RU		Steinkohle WU		Braunkohle	
	A	B	A	B	A	B	A	B
31					166		138	139
100	228	279	208	274	152	268	130	131
200	216	267	190	264	144	261		
400	204	256	173	254	136	254	119	121
800	192	244	157	245	128	247	114	116
1.600					120			
3.200					112			106
6.400								102
12.800								97

Tabelle A-17: Numerisch berechnete Selbstentzündungstemperaturen (SET) der Steinkohle GU (Fraktion C) für Würfel

Volumen Würfel in mL (Kantenlänge in m)	SET in °C
1 (0,01)	291
64 (0,04)	287
216 (0,06)	285

Tabelle A-18: Stoffeigenschaften und kinetische Parameter von Derner-Normalkohle

Stoffeigenschaften	
Wärmeleitfähigkeit λ in W/mK	~ 0,1
Schüttdichte ρ_s in kg/m^3	482
spez. Wärmekapazität c_P in J/kgK	~ 1.000
Brennwert ΔH in J/kg	$3{,}387 \cdot 10^7$
Anfangsfeuchteanteil $C_{W,0}$ in %	~ 5
präexponentieller Faktor k_0 in s^{-1}	$3{,}2745 \cdot 10^5$
Aktivierungsenergie $E/\Re$ in K	10.997

8.2 Veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden wie folgt publiziert:

- Lohrer, C.; Krause, U.; Steinbach, J.: *Einfluss der Konvektion auf das Selbstentzündungs- und Abbrandverhalten von Schüttgütern und Stäuben*, Chemie Ingenieur Technik, In Press, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim, 2005
- Krause, U.; Schmidt, M.; Lohrer, C.: *A Numerical Model to Simulate Fires in Bulk Materials and Dust Deposits*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, In Press, Corrected Proof, Available online 6 June 2005, Elsevier Science Ltd.
- Lohrer, C.; Schmidt, M.; Krause, U.: *A study on the influence of liquid water and water vapour on the self-ignition of lignite coal - experiments and numerical simulations*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Bd. 18, S. 167-177, Elsevier Science Ltd., 2005
- Lohrer, C.; Krause, U.; Steinbach, J.: *Self-ignition of combustible bulk materials under various ambient conditions*, Process Safety and Environmental Protection, Bd. 83 (B2: Special Issue: Hazards XVIII), S. 145-150, The Institution of Chemical Engineers, 2005
- Lohrer, C.; Krause, U.; Steinbach, J.: *Self-ignition of combustible bulk materials under various ambient conditions*, Hazards XVIII: Process Safety - Sharing Best Practice No. 150, UMIST, Manchester (UK), The Institution of Chemical Engineers, ISBN 0-85295-460-3, 22.-25.11.2004
- Lohrer, C.; Schmidt, M.; Krause, U.: *Berechnung des Wärme- und Stofftransportes bei Schüttgutbränden*, Tagungsband der 7. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, 04.-05.11.2004
- Lohrer, C.; Schmidt, M.; Krause, U.: *Brandgefahren bei der Schüttgutlagerung - Einfluss von Inertgasen und Feuchte*, Tagungsband vom 10. BAM/PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik, Berlin, 17.-18.06.2004
- Lohrer, C.; Schmidt, M.; Krause, U.: *Bewertungskriterien für die Selbstentzündung von Schüttgütern, Stäuben und porösen Feststoffen*, Chemie Ingenieur Technik, Bd. 76(7), S. 936-940, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim, 2004

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten

Name:	Christian Lohrer
Geburtsdatum:	26. Dezember 1975 in Berlin
Familienstand:	ledig

Schulausbildung

08/1982 - 07/1988	Alt-Schmargendorf-Grundschule in Berlin
08/1988 - 07/1995	Lily-Braun-Oberschule in Berlin, Abitur

Grundwehrdienst

10/1995 - 07/1996	2. Kompanie des Wachbataillons beim Bundesministerium der Verteidigung BMVg

Hochschulausbildung

10/1996 - 08/2002	Studium der Energie- und Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Berlin (TUB), Praktika bei der TUB und den Firmen Deutsche Bahn AG in Berlin, Berliner Verkehrsbetriebe BVG in Berlin, BASF Schwarzheide GmbH in Schwarzheide, GILES Engineering Associates, Inc. in Milwaukee (Wisconsin, USA), Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufliche Tätigkeiten

09/2002 - 08/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Fachgruppe II.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“
seit 09/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der BAM, Fachgruppe II.1 „Gase, Gasanlagen“