

Versuch V4 – WAF und Brennwert

1.1 Wasser, Asche, flüchtige Bestandteile

Die festen Brennstoffe können u. a. in

natürliche: Stein- und Braunkohle, Holz, Torf und

künstliche: Koks, Holzkohle

unterteilt werden. Die künstlichen Brennstoffe können durch Schwelung und/oder Vergasung aus den natürlichen gewonnen werden.

Wegen des sehr unterschiedlichen pflanzlichen Ursprungs und wegen der verschieden langen Inkohlungszeit mit unterschiedlichen Bedingungen unterscheiden sich die festen Brennstoffe in ihrem chemischen Aufbau. Sie bestehen aus

- der brennbaren Substanz
- den Ballaststoffen

Die Ballaststoffe bestehen aus

- den Mineralien
- dem Wasser

Bestimmung des Wassergehalts:

Neben den Mineralien gehört Wasser zu den Ballaststoffen der festen Brennstoffe. Es hat einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Brennstoffs, da mit zunehmendem Wassergehalt der Heiz- (Wasser liegt am Ende der Verbrennung dampfförmig vor) bzw. Brennwert (Wasser liegt am Ende der Verbrennung flüssig vor) vermindert wird. Um zu kennzeichnen, ob sich die Angaben auf den ballasthaltigen oder –freien Brennstoff beziehen, wurden genormte Bezugszustände definiert (DIN 51700):

Bezugszustand	Kennzeichnung	des Untersuchungsergebnisses
roh	(roh)	(i.roh)
lufttrocken	(lftr)	(i.lftr)
analysenfeucht	(an)	(i.an)
wasserfrei	(wf)	(i.wf)
wasser- und aschefrei	(waf)	(i.waf)
wasser- und mineralstofffrei	(wmf)	(i.wmf)
lufttrocken und aschefrei	(lftr af)	(i.lftr af)

Eine Skizze soll diese Zustände verdeutlichen:

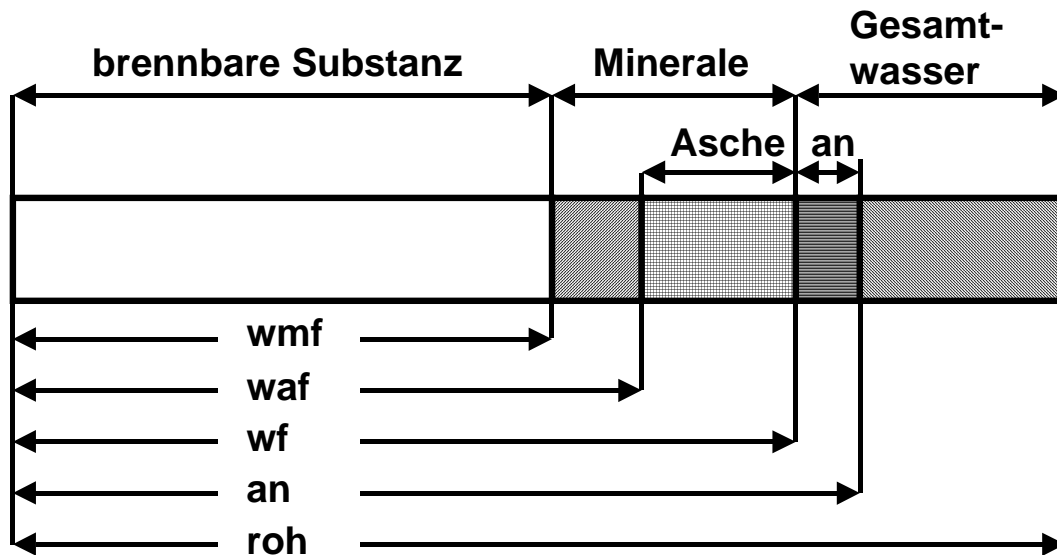


Abbildung 1: Bezugszustände fester Brennstoffe

Das Wasser kann je nach Bindungsart:

- mechanisch beigemischt sein als „grobe Feuchte“. Dieses Wasser wird durch Lagerung der Probe in Räumen mit einer Temperatur von 20 °C und einer Luftfeuchte φ von 60 % entfernt. Der so getrocknete Brennstoff ist „lufttrocken“.
- sorptiv gebunden als „hygroskopische“ oder „Analysenfeuchte“ vorliegen. Diese ist abhängig vom φ -Wert der Umgebung und im Gleichgewicht ein Festwert für einen bestimmten φ -Wert und entspricht somit den Wassergehalt der „lufttrockenen“ Probe

Anmerkung:

Außerdem ist Wasser als Hydratwasser an die mineralischen Begleitstoffe chemisch gebunden. Dieses Wasser wird bei der konventionellen Bestimmung bei 106 °C nicht erfasst und ist u. a. der Grund dafür, dass bei der Bestimmung des Aschegehaltes gewichtsmindernde Reaktionen stattfinden.

Der Wassergehalt des Brennstoffes beeinflusst und benachteiligt neben dem Brennwert auch die Lagerfähigkeit. Er beeinflusst das Schüttgewicht und ist störender Ballast beim Transport. Außerdem wird bei einer Nutzung durch Verbrennung (z. B. im Kraftwerk) der Anteil der gewinnbaren Energie herabgesetzt.

In DIN 51718 werden zwei Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes vorgeschlagen.

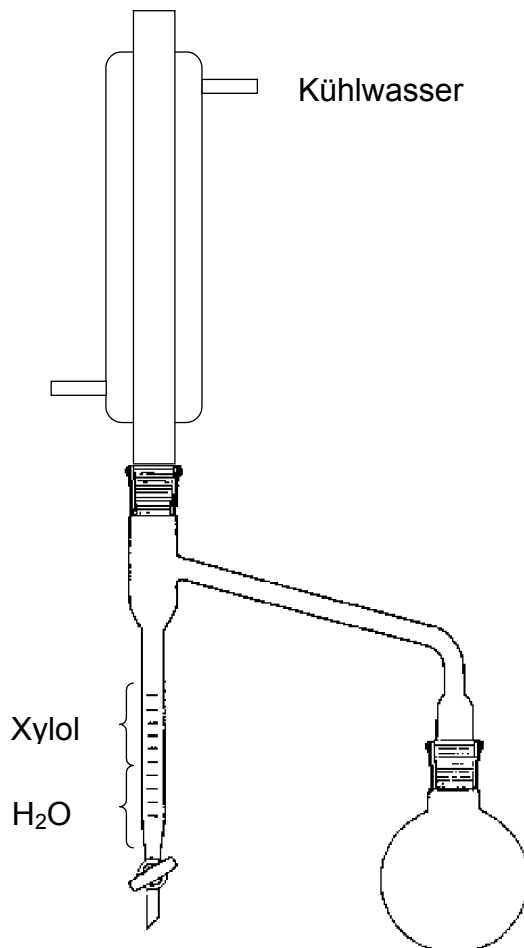
Trockenschrank-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird mit einem auf $(106 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisierten Trockenschrank die bei dieser Temperatur entweichende Wassermenge als hygroskopische Feuchte bestimmt. Die Untersuchung wird bei Umgebungsdruck mit einer lufttrockenen Feinprobe durchgeführt, deren Massenänderung durch Wägung gemessen wird.

Xylol-Verfahren (ergänzend)

Das zweite beschriebene Verfahren misst die aus der Probe ausgetriebene Wassermenge volumetrisch anstatt gravimetrisch.

Versuchsaufbau:



In den Rundkolben wird die lufttrockene Feinprobe gegeben und mit technischem bei Umgebungstemperatur, wassergesättigtem p-Xylol vermischt. Das Gemenge wird erhitzt, dabei schirmt das Xylol ($T_s \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$) die Probe gegen den Luftsauerstoff ab. Die Xyloldämpfe nehmen eventuell schon im Schrägrohr kondensiertes Wasser mit, zusätzlich steigt bei T-Erhöhung die Löslichkeit von H_2O im Xylol. Das führt dazu, dass Wasser der Probe im siedenden Xylol gelöst und mit den Dämpfen ausgetragen wird. Im Kühler kondensieren die Dämpfe. Das Kondensat läuft in das Messrohr. Dort trennen sich Wasser und wassergesättigtes Xylol auf Grund ihrer unterschiedlichen Dichten. Das über den Sättigungspunkt des Xylols hinaus gelöste Wasser wird wieder ausgeschieden und kann an der Skala des Messrohres volumetrisch quantifiziert werden.

Abbildung 2: Versuchsaufbau Xylol-Methode

Bestimmung des Aschegehalts:

Mit Asche wird der bei 815 °C nicht mehr oxidierbare Verbrennungsrückstand bezeichnet. Im Allgemeinen entspricht der Aschegehalt nicht dem Mineralgehalt, weil sich die meisten Minerale bei dieser Art der Bestimmung (hohe Temperaturen, oxidierende Atmosphäre) zersetzen. Der Aschegehalt ist abhängig von:

- Mineraliengehalt
- Zusammensetzung der Mineralien
- Veraschungstemperatur und –dauer
- Zusammensetzung der Atmosphäre

Aschezusammensetzung:

Abhängig von ihrer Herkunft wird die Aschezusammensetzung der Kohlen unterschiedlich sein. Die mineralischen Bestandteile bestimmen wesentlich das Aussehen der Kohle.

Abhängig von der Prozessführung finden bei der Aschebestimmung, Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und der Masse der Asche statt. Hierbei finden sowohl gewichtsmindernde als auch gewichtsmehrende Reaktionen statt, die sich wiederum auf das Schmelzverhalten der Asche auswirken. Gewichtsvermindernd wirkt die Entbindung von Hydratwasser oder die Zersetzung von Karbonaten und Sulfaten, gewichtsmehrend wirkt die Oxidation von Eisenverbindungen und die Aufnahme von Schwefeloxiden aus den Verbrennungsgasen.

Durchführung

Eine Kohleprobe, ungefähr 1 g, wird in einem Ofen bei (815 ± 10) °C verbrannt. Die Probe wird in den kalten Ofen eingesetzt, die Aufheizgeschwindigkeit darf nicht zu groß gewählt werden, da sonst Gefahr des Zerspritzens und Zusammenbackens besteht. Der nach einer Haltezeit von mindestens 1 Stunde bei 815 °C verbleibende Verbrennungsrückstand ist die Asche. Das Verfahren ist in DIN 51719 genormt.

Bestimmung der flüchtigen Bestandteile

Nach DIN 51720 sind die Flüchtigen Bestandteile die Zersetzungsprodukte der organischen Ausgangssubstanz, die bei einer Erhitzung auf 900 °C unter Luftabschluss entweichen. Der verbleibende Rückstand heißt Tiegelkoks.

Hinweis: Bei dieser Temperatur entweichen neben den eigentlichen flüchtigen Stoffen auch die Analysenfeuchtigkeit und Kohlendioxid aus den Karbonaten. Diese müssten daher vom Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Bestandteile abgezogen werden.

Durchführung

Eine Probe von 1 g wird in einem genormten Quarztiegel im Verkokungssofen in 3 – 4 Minuten auf 900 °C aufgeheizt. Hierzu werden die eingewogenen Proben mit den Quarztiegeln in den heißen Ofen eingesetzt. Die Gesamtaufenthaltsdauer im Ofen soll 7 Minuten betragen. Der Gewichtsverlust der Probe entspricht der Masse der Flüchtigen Bestandteile.

Kontrollfragen WAF:

- 1. Worin liegt die technische Relevanz dieser Form der Analyse fester Brennstoffe?**
- 2. Welche verschiedenen Feuchtearten gibt es?**
- 3. Wie hängt die Feuchte einer Probe von den Umgebungsbedingungen p, T und Feuchte ab?**
- 4. Welche drei Trocknungsabschnitte gibt es?**
- 5. Nennen Sie typische Wassergehalte von Braunkohle, Steinkohle und von Biomasse.**
- 6. Was sind die Flüchtigen Bestandteile?**
- 7. Typische Gehalte an Schwefel sind:**
- 8. Was ist Asche?**
- 9. Welche Mineralischen Bestandteile sind in der Kohle enthalten?**
- 10. Wird die Asche bei der Verbrennung schwerer?**
- 11. Welche Reaktionen gibt es mit den mineralischen Bestandteilen?**

1.2 Brennwert von Koks und Kohle

Definition – Brennwert

Der Brennwert ist die bei vollständiger und vollkommener Verbrennung über die Systemgrenze fließende Wärme bezogen auf die eingesetzte Masse, wenn Ausgangs- und Endstoffe die Temperatur 25 °C haben, das Reaktionswasser und die Feuchte flüssig, entstandenes CO₂ und SO₂ gasförmig vorliegen und keine Stickoxide gebildet werden.

Anmerkung:

Vollkommen	Unvollkommen
Produkte : CO ₂ und H ₂ O	Produkte: CO ₂ , H ₂ O und CO
Vollständig	Unvollständig
nach der Verbrennung ist kein Ruß und kein Rest-Kohlenstoff vorhanden	nach der Verbrennung ist noch nicht mit Sauerstoff umgesetzter Kohlenstoff in Form von Ruß und Rest-Kohlenstoff vorhanden

Bestimmt wird der Brennwert nach DIN 51900. Der Heizwert unterscheidet sich in der Definition vom Brennwert dadurch, dass Reaktionswasser und Feuchte am Ende der Verbrennung dampfförmig vorliegen müssen. Die Differenz ist also gleich der Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} von Wasser, welche etwa 40 kJ/mol beträgt.

Beachtet werden muss, ob die Verbrennung bei $p = \text{konstant}$ oder $V = \text{konstant}$ durchgeführt wird. Der Unterschied in der abfließenden Wärme soll im Folgenden bestimmt werden.

Hauptsatz: (Voraussetzung: Nur Änderung möglich von E_{th} , p , V)

$$q = \Delta U + \int p dV$$

$$U = E_{\text{th}} + E_{\text{ch}} + E_{\text{w}} + \dots$$

1. Fall $V = \text{konst.} \rightarrow \delta Q_v = dU$

2. Fall $p = \text{konst.} \rightarrow \delta Q_p = dU + p dV = dH$

mit

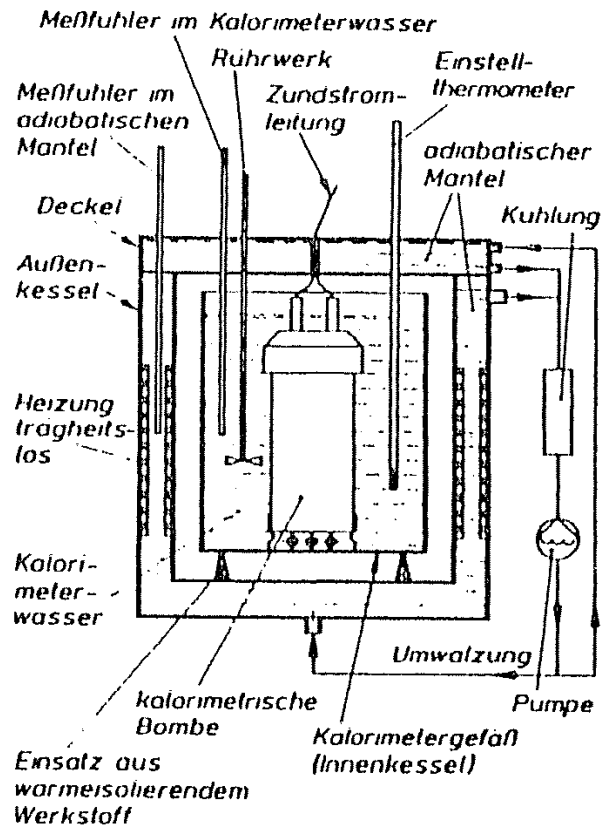
$$pV = nRT$$

$$Q_p \approx Q_v + RT\Delta n$$

Dabei ist Δn die Differenz der Stoffmengen der gasförmigen Ausgangsstoffe und der gasförmigen Produkte.

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau und die verwendeten Geräte entsprechen den Angaben in der DIN 51900.



Die Analysenprobe befindet sich in einer druckfesten kalorimetrischen Bombe, die in einem annähernd adiabaten Wasserbad steht. Die Bombe wird mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 30 bar gefüllt und die Probe elektrisch gezündet.

Abbildung 3: Versuchsaufbau des Bomben-Kalorimeters mit adiabatischem Mantel

Versuchsauswertung

Bei gegebener Wärmekapazität c_p des Kalorimetersystems ist dessen Temperaturerhöhung proportional zu der in der Bombe umgewandelten Energie. Im Idealfall muss gelten:

$$H_o = \frac{c_p (T_{\text{Ende}} - T_0)}{m}$$

m = Brennstoffmasse

T_0, T_{Ende} = Temperatur am Versuchsanfang sowie am Versuchsende.

c_p = spez. Wärmekapazität

Es ist zu berücksichtigen, dass Nebenreaktionen ablaufen und das System nicht perfekt adiabatisch ist. Die Nebenreaktionen und Fremdwärmen sind:

- Q_N Wärmemenge, die in der Bombe bei der Bildung der wässrigen Salpetersäure aus dem Luftstickstoff und aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff entstanden ist
- Q_S Wärmemenge, die in der Bombe bei der Bildung der wässrigen Schwefelsäure aus gasförmigen Schwefeldioxid entstanden ist
- Q_Z Summe aller fremden Wärmemengen, die nicht von der Verbrennung des untersuchten Brennstoffs oder der Bezugssubstanz herrühren

Die Wärmemengen Q_Z , Q_S und Q_N sind von der durch die Temperaturerhöhung ermittelten abzuziehen. Die Masse des oxidierten Zünddrahtes wird durch Wägung bestimmt. Die Mengen an H_2SO_4 und HNO_3 müssen durch Titration des Verbrennungsrückstandes in der Bombe bestimmt werden. Die Wärmemengen ergeben sich dann durch Multiplikation mit den entsprechenden Reaktionsenthalpien.

Mit den Korrekturen ergibt sich der Brennwert zu

$$H_0 = \frac{c_p [(T_{Ende} - T_0) - (Q_N + Q_S + Q_Z)]}{m}$$

Die Ermittlung der Wärmemenge Q_N , Q_S und Q_Z erfolgt nach DIN 51900 Teil 3

Kontrollfragen Brennwert:

- 1. Worin liegt die technische Relevanz der Kenntnis des Brennwertes?**
- 2. Wie sind Brennwert und Heizwert definiert und worin unterscheiden sie sich?**
- 3. Wie sieht die chemische Struktur von Kohle aus?**
- 4. Welche sind die 3 grundlegenden thermischen Prozesse im Zusammenhang mit der Nutzung von Brennstoffen? Wonach werden diese gegliedert?**
- 5. In welchen Bereichen der Industrie wird Kohle hauptsächlich verwendet?**
- 6. Welche Vorgänge finden im Kohlekraftwerk statt?**