

Verbrennungsrechnung als kinetischer Simulationsansatz

Simulationsansatz mit CHEMCAD

Die Daten für Flammpunkt, Zündtemperatur, Explosionsgrenzen diverser Stoffe sind weitestgehend bekannt. Methoden zur Berechnung dieser Daten für nicht vermessene Stoffe sind nach wie vor ein Problem.

Beobachtungen

Es ist bekannt, dass frisch geförderte Steinkohle in einer Halde sich soweit erhitzen kann, dass ein Schwelbrand unter Rauchabgabe stattfindet, jedoch ohne Flammenbildung. Man nimmt an, dass Zunder unter einem Laubhaufen sich bis zur Selbstzündung erwärmen kann und damit zu einem Brand führt.

Geringe Mengen H_2 in der Luft führen nicht zur Explosion, selbst wenn Flammen oder Zündfunken vorhanden sind. Die H_2 Konzentration muss mindestens die Konzentration der unteren Zündgrenze erreicht haben. Umgekehrt gilt dies auch für O_2 .

Wenn man Flammen mit Wasser kühlt, sinkt die Verbrennungswärme, da das Wasser verdampft und damit Wärme entzieht, was zum Abbruch der Verbrennungsreaktion führen soll.

Diesel lässt sich bei Raumtemperatur nicht mit einer Zündkerze zünden, weshalb man statt Benzin kein Diesel tanken darf.

Man kann Kohle nicht mit einem Streichholz anzünden, wohl aber Papier, welches Holz entzündet, das wiederum Kohle.

In einem Wirbelschichtofen kann man eine Verbrennung bei $800^\circ C$ stabil durchführen, ohne dass es zur Flammenbildung kommt.

Ein Knallgasgemisch (H_2 und O_2) explodiert nicht von selbst, d.h. ohne Zündung. In Gegenwart von fein geriebenem Platin (Platinmoo) findet Selbstentzündung statt.

Verbrennung und chemische Reaktion

Unter Verbrennung versteht man die selbständig ablaufende exotherme chemische Reaktion eines mit Sauerstoff reagierenden Stoffes, bei der alle Reaktanden mit konstanter hoher Temperatur unter Flammenbildung vollständig bzw. im Gleichgewicht zu einem Oxidationsprodukt reagiert. Die Lichtabgabe bei der Flammenbildung ist eine Folge der hohen Temperatur.

Die Reaktionstemperatur ergibt sich aus der Wärmebilanz der Reaktion und der fühlbaren Wärme der Rauchgase. Diese Temperatur wird meist theoretische adiabatische Flammentemperatur genannt. Sie kann in der Praxis deutlich niedriger liegen.

Das stöchiometrische Gemisch H_2 und O_2 (Knallgasgemisch) explodiert nicht automatisch, es findet bei Umgebungstemperatur aber eine langsame Reaktion statt. Nach sehr langer Zeit wäre auch ohne Zündung alles in Wasser umgewandelt. Ein stöchiometrisches Gasgemisch enthält die Reaktanden

exakt im Verhältnis entsprechend der Reaktionsgleichung. Bei der Knallgasverbrennung lautet die Reaktionsgleichung



Man muss also 2 Volumenteile Wasserstoff mit einem Volumenteil Sauerstoff mischen, um ein stöchiometrisches Gasgemisch zu erhalten. Dies ergibt ein Gemisch bestehend aus 66,6 Vol% H₂ und 33,3 Vol% O₂.

Ein stöchiometrisches Gasgemisch liefert die maximale Verbrennungstemperatur und Verbrennungswärme. Bei einem Knallgasgemisch von 25°C beträgt die theoretische Verbrennungstemperatur ca. 4000°C nach CHEMCAD. Die Reaktionswärme beträgt 571,6 kJ/mol. Schneidbrenner bringen es immerhin auf 2700°C.

Würde man ein Knallgasgemisch im Volumenverhältnis 1:1 verbrennen, beträgt die Verbrennungswärme nur noch 428 kJ/mol und die Verbrennungstemperatur ca. 3300 °C.

Flammpunkt

Der Flammpunkt ist die Temperatur einer Flüssigkeit, bei der sich eine Flüssigkeit durch Kontakt mit einer Flamme oder Zündquelle in Brand setzen lässt.

Flammpunkte einiger Flüssigkeiten:

Benzin = <-20°C , der für

Diesel = 67°C,

Ethanol = 12°C ,

Motoröl = 80°C

Zündtemperatur

Die Zündtemperatur ist die Temperatur eines Stoffes in genügend Umgebungsluft, bei der ein Funke oder eine Flamme zum Beginn einer Verbrennung führt. Bei Flüssigkeiten ist ein Luftgemisch mit den Dämpfen der Flüssigkeiten erforderlich.

Zündtemperaturen einiger Stoffe.

Wasserstoff= 465°C

Methan = 595°C

Ethanol = 425°C

Diesel = 255 °C

Benzin= 220 – 460°C

Streichholz = 80°C

Zeitungspapier =175°C

Explosionsgrenze

Ein Gas-Luftgemisch kann nur dann zur Zündung d.h. zur Verbrennung gebracht werden, wenn der Anteil des Brennstoffes im Gemisch zwischen seiner unteren und oberen Explosionsgrenze (Zündgrenze) liegt.

Untere UEG und obere Explosionsgrenzen OEG einiger Gase und Flüssigkeiten in Vol% des Gasanteils

Wasserstoff UEG = 4,1 OEG = 75

Methan UEG = 5,3 OEG = 15

Ethanol UEG = 3,4 OEG = 19

Benzin UEG = 0,6 OEG = 8

Diesel UEG = 0,6 OEG = 6,5

Ableitung und Simulation

Grundlage der Verbrennung ist die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionswärme. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Arrhenius exponentiell von der Temperatur und der Aktivitätsenergie abhängig.

Würde man ein brennfähiges Gasgemisch in einem adiabatischen Raum sich selbst überlassen, würde die Reaktionswärme das Gasgemisch erwärmen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Das würde zu einer Reaktionsbeschleunigung führen bis schließlich die Reaktion vollendet wäre.

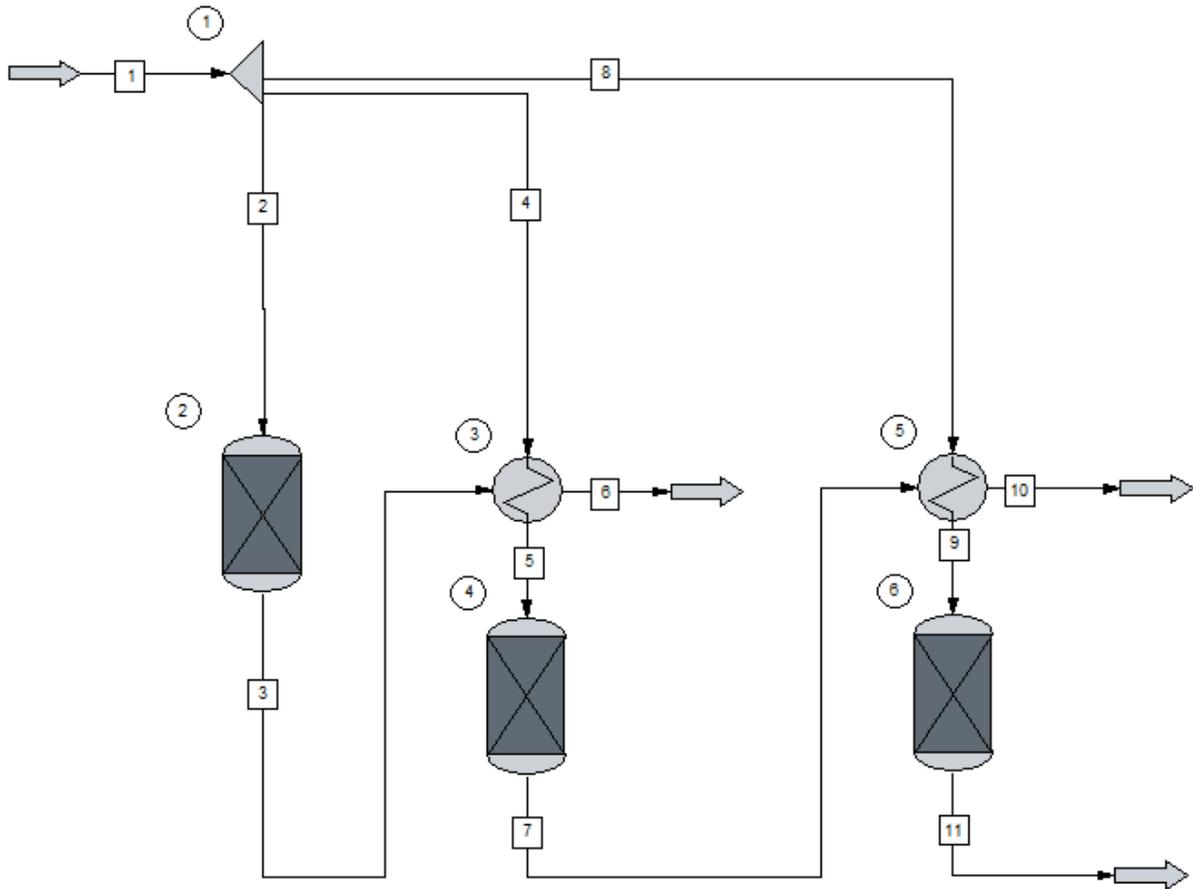
Unter nicht-adiabatischen Bedingungen kann es infolge des Wärmeverlustes zu einem stabilen isothermen Zustand kommen, bei dem die Reaktionswärme identisch mit dem Wärmeverlust ist.

Die Aktivierungsenthalpie beträgt bei der Knallgasreaktion 400 kJ/mol. Unterhalb von 400°C verbrennt ein Knallgasgemisch unmessbar langsam. Oberhalb von 600°C kommt es bereits zum Wärmestau und zur Explosion. (Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage).

Als Modell des Zündvorgangs betrachten wir ein mit einem brennfähigen Gasgemisch gefülltes Rohr. Dieses Rohr sei in viele Volumenabschnitte unterteilt. Durch eine Zündkerze werde in dem 1. Volumenabschnitt eine vollständige Verbrennung ausgelöst. Die dabei auftretende Verbrennungswärme erwärmt den 1. Volumenabschnitt auf die adiabatische Verbrennungstemperatur. Dann erfolgt ein Wärmeaustausch mit dem 2. Volumenabschnitt und der Umgebung. Im nächsten Zeitabschnitt erfolgt die Verbrennung im 2. Volumenabschnitt und dessen Erwärmung. Danach erfolgt der Wärmeausgleich mit dem 3. Volumenabschnitt usw.

Exakte Untersuchungen dieser Vorgänge sind nicht bekannt. Daher gibt es auch keine Daten, die zu einer Simulation des Modell erforderlich wären. In CHEMCAD habe ich daher einen Simulationsansatz erstellt, dessen Parameter an Messdaten angepasst werden können.

Das Flowsheet sieht wie folgt aus



Strom 1 enthält das Reaktionsgemisch:

Edit Streams	
Stream No.	1
Stream Name	
Temp C	25
Pres bar	1.01325
Vapor Fraction	1
Enthalpy MJ/h	-0.0139682
Total flow	9
Total flow unit	kmol/h
Comp unit	mole frac
Hydrogen	0.666667
Oxygen	0.333333
Water	0

Der Verteiler 1 führt jedem Reaktor, d.h. Volumenabschnitt das zu verbrennende Gas zu. Reaktor 2 simuliert die Zündung. Wärmeaustauscher 3 simuliert den Wärmeaustausch zwischen dem 1. und 2.

Volumenabschnitt. Reaktor 4 simuliert die Verbrennung im 2. Volumenabschnitt, Wärmeaustauscher 5 simuliert den Wärmeaustausch zwischen dem 2. und 3. Volumenabschnitt, Reaktor 6 simuliert die Verbrennung im 3. Volumenabschnitt. Den Strömen 3, 7 und 11 ist die Temperatur der Volumenabschnitte zu entnehmen.

Die kinetischen Daten sind

Kinetic Data

Reaction Number: 1 Reaction enabled

Frequency factor: 10 Composition type: mole/volume Heat of Reaction State: Ideal gas state

Activation energy: 400 Heat of reaction:

Beta factor:

Component	Stoichiometric coefficient	Exponential factor (see footnote)	Adsorption factor	Adsorption energy	Adsorption exponent
1 Hydrogen	-1	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
2 Oxygen	-0.5	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
3 Water	1	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<None>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Please note: For the Exponential factor column, a 0 or blank defaults to the absolute value of the stoichiometric coefficient for the reactants. Use 1e-6 for zero order.

Edit next reaction
 Edit specified rxn
 Exit reactions
 Rxn #

Davon ist der Frequency factor nicht gesichert, die Activation energy entspricht den Literaturangaben.

Die beiden Wärmeaustauscher werden wie folgt spezifiziert

Heat Exchanger (HTXR) - ID: 3

Simulation mode: 0 Enter specifications (CHEMCAD simulation) Pressure drop: (default = 0)

Utility option: 0 Utility Option Off Stream 3: bar Stream 4: bar

Enter one specification only:

Temperature stream 6		C
Temperature stream 5		C
Vapor fraction stream 6		
Vapor fraction stream 5		
Subcooling stream 6		C
Subcooling stream 5		C
Superheat stream 6		C
Superheat stream 5		C
Heat duty (specified)		MJ/h

Delta temperature specifications:

Minimum delta temperature		C
Hot outlet - cold inlet		C
Hot inlet - cold outlet		C
Stream 6 - stream 5	1500	C
Stream 6 - stream 3		C
Stream 5 - stream 4		C

Heat transfer coefficient and area specification:

Specifying both U and A counts as a single thermal specification. U is specified. A will be calculated.

Heat transfer coefficient (U)	100	W/m2-K
Area (per shell)		m2

Buttons: Help, Cancel, OK

Mit der Temperaturdifferenz (hier 1500°C) kann ein Wirkungsgrad definiert werden.

Anpassung der Parameter an die o.g. Kriterien der Verbrennung bzw. Explosion.

In Bearbeitung

Autor: Wolfgang Schmidt

Juni 2013