

Einfluss von Temperatur, Feuchte und Druck der Verbrennungsluft auf die NO_x-Emissionen von Kleinfeuerungen

Othmar Schuler
Dr. sc. techn.
Dipl. Masch. Ing. ETH

ISBN 3 260 05394 8

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Laboratorium für Energiesysteme des Institutes für Energietechnik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter. Sie wurde unterstützt durch den Nationalen Energie-Forschungs-Fonds (NEFF) im Zusammenhang mit dem Projekt 451 „Basiswissen für Low NOx-Brenner und Brennkammern“.

Herrn Prof. Dr. Peter Suter danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und für die Übernahme des Referates.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Köhne möchte ich recht herzlich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie die Übernahme des Korreferates danken.

Dem Projektleiter Dr. J. Gass gilt mein Dank für die Begleitung und Betreuung während dieser Arbeit.

Für die grosse Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten möchte ich mich bei den Herren Max Hard und Martin Meuli sowie den am Projekt beteiligten Firmen bedanken.

Den Studenten, die in Form von Semester- und Laborarbeiten zu dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenfalls mein Dank.

Für die Unterstützung bei dieser Arbeit möchte ich den Kollegen des Labors danken, speziell den Herren Jorge Ferreira, Peter Neuenschwander, Markus Ochs, Martin Schlatter und Peter Stuber.

Zürich, im Februar 1996

Othmar Schuler

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 Grenzwertentwicklung der Luftreinhalteverordnung.....	1
1.2 Brenner- und Kesselsysteme	1
1.3 Zielsetzung.....	3
2 GRUNDLAGEN	4
2.1 Emissionskonzentrationen	4
2.2 Adiabate Flammentemperatur	4
2.3 Rezirkulationsrate.....	4
2.4 NO-Bildungsmechanismen.....	5
2.4.1 Thermische NO-Bildung (Zeldovich-NO)	5
2.4.2 Konversion von Brennstoffstickstoff zu NO.....	6
2.4.3 Prompt-NO	8
2.5 Schwankungsbereiche von Temperatur, Feuchte und Druck der Verbrennungsluft.....	8
2.5.1 Temperatur	8
2.5.2 Feuchte	8
2.5.3 Luftdruck.....	12
3 EINFLÜSSE AUF DIE REZIRKULATIONS RATE VON BRENNERSYSTEMEN MIT PASSIVER ABGASREZIRKULATION	14
3.1 Vereinfachtes analytisches Modell zur Beschreibung eines Brennersystems mit passiver Abgasrezirkulation	14
3.2 Einflüsse auf die Rezirkulationsrate	18
3.2.1 Konstruktionsparameter	18
3.2.2 Lufttemperatur.....	19
3.2.3 Feuchte	21
3.2.4 Druck.....	21
3.2.5 Rezirkulationstemperatur	22

4 REAKTIONSKINETISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	24
4.1 Berechnungsmodelle	24
4.1.1 Berechnungsgrundlagen	25
4.1.2 Modell A.....	26
4.1.3 Modell B.....	27
4.1.4 Methan- und NO-Mechanismus	28
4.1.5 Zeitverläufe.....	28
4.2 Einfluss der adiabaten Flammentemperatur auf die NO- und CO-Werte.....	29
4.3 Einflüsse auf die adiabate Flammentemperatur	31
4.3.1 Verbrennungsluftverhältnis	31
4.3.2 Rezirkulationsrate.....	32
4.3.3 Lufttemperatur	33
4.3.4 Feuchte	34
4.3.5 Druck	35
4.4 Einflüsse auf die NO- und CO-Emissionen.....	35
4.4.1 Verbrennungsluftverhältnis	35
4.4.2 Rezirkulationsrate.....	36
4.4.3 Lufttemperatur	37
4.4.4 Feuchte	39
4.4.5 Druck	40
4.5 Diskussion der Ergebnisse.....	43
5 UNTERSUCHUNGEN VON EINFLÜSSEN AUF DIE NOX- UND CO-EMISSIONEN VON KLEINFEUERUNGEN.....	47
5.1 Einfluss der Abgasrezirkulation auf die NOx- und CO-Emissionen bei Heizöl EL und Erdgas	47
5.1.1 Einfluss des Brennstoffes	47
5.1.2 Einfluss der Rezirkulationstemperatur	48
5.1.3 Einfluss der Art der Zuführung des rezirkulierten Abgases.....	49
5.2 Einfluss der Kesselkonstruktion auf die NOx- und CO-Emissionen von Brennersystemen mit passiver Abgasrezirkulation.....	50
5.3 Konversion des Brennstoffstickstoffes von Heizöl EL	51
5.3.1 Einfluss des Brennersystems	51
5.3.2 Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses.....	52

5.3.3 Einfluss der Feuerraumtemperatur	53
5.3.4 Einfluss der Feuchte	53
5.3.5 Einfluss des Luftdruckes	54
5.4 Einfluss der Lufttemperatur	55
5.4.1 Grundlagen	55
5.4.2 Versuchsaufbau und Messablauf	56
5.4.3 Versuchsergebnisse	56
5.5 Einfluss der Feuchte	59
5.5.1 Grundlagen	59
5.5.2 Versuchsaufbau und Messablauf	59
5.5.3 Versuchsergebnisse	60
5.6 Einfluss des Luftdruckes	62
5.6.1 Grundlagen	62
5.6.2 Versuchsaufbau und Messablauf	62
5.6.3 Experimentelle Untersuchungen	63
6 AUSWERTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE	65
6.1 Formel zur Korrektur von Messwerten auf einen Referenzzustand	65
6.1.1 Definition des Referenzzustandes	65
6.1.2 Korrekturformel	66
6.1.3 Vergleich von Temperatur- und Feuchteeinfluss	67
6.1.4 Vergleich mit anderen Korrekturformeln	67
6.2 Vergleich mit Literaturergebnissen	69
6.2.1 Untersuchungen an Öl- und Gasbrennern	69
6.2.2 Untersuchungen an Industriegasbrennern und Flugtriebwerken	70
7 SCHLUSSFOLGERUNGEN	72
8 LITERATURVERZEICHNIS	74
8.1 Projektgebundene Berichte und Veröffentlichungen	78
8.2 Projektgebundene Studentenarbeiten	79
9 ANHANG	80

9.1 Methan- und NO-Mechanismus [Kee et al., 1985] und [Miller, 1989]	80
9.2 Anforderungen an den Versuchsaufbau und die Messtechnik	82
9.2.1 Abgasanalyse	82
9.2.2 Brenner	82
9.2.3 Kessel	83
9.2.4 Messumfang und Anforderungen	83

Formelzeichen

Lateinische Formelbuchstaben

A	Flächenverhältnis	[\cdot]
A_i	Fläche	[m^2]
A	Stossfaktor (Reaktion 2. Ordnung)	[cm^3]/[mol s]
a	Temperaturexponent	[$^{\circ}C$] ¹
B_N	Brennstoffstickstoffgehalt	[mg/kg]
b	Feuchteexponent	[g/kg] ¹
c	Druckexponent	[\cdot]
c_p	Spezifische Wärmekapazität	[J/kg K]
E	Aktivierungsenergie	wie R
H°	Standardenthalpie	[J/kg]
h	Höhe	[m]
h	Spezifische Enthalpie	[J/kg]
K_c	Gleichgewichtskonstante (Konzentrationseinheiten)	reaktionsabhängig
K_p	Gleichgewichtskonstante (Druckeinheiten)	reaktionsabhängig
k	Geschwindigkeitskoeffizient	reaktionsabhängig
m	Masse	[kg]
m	Massenstrom	[kg/s]
M	Molekulargewicht	[g/mol]
p	Druck	[N/m ²]
p	Druckverhältnis	[\cdot]
q	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/cm ³ s]
R	Rezirkulationsrate	[\cdot]
R	Gaskonstante	[J/mol K]
S°	Standardentropie	[J/kg]
T	Thermodynamische/Celsius Temperatur	[K], [$^{\circ}C$]

t	Zeit	[s]
T_{ad}	Adiabate Flammentemperatur	[K]
t_b	Verbrennungszeit	[s]
T_e	Temperatur am Verweilzeitende	[K]
t_v	Verweilzeit	[s]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
V_a	Spezifisches Abgasvolumen bei 3% O ₂	[m _N ³ /kg _{H_{EL}}]
X	Molanteil	[‐]
$\{X\}$	Molare Konzentration	[mol/cm ³]
x	Wasserbeladung	[g/kg]
Y	Massenanteil	[‐]

Griechische Formelbuchstaben

β	Temperaturexponent	[‐]
γ	Konversionsrate Brennstoffstickstoff	[‐]
γ_n	Konversionsfaktor NOx/Brennstoffstickstoff	[mg/m _N ³]/[mg/kg]
ζ	Druckverlustkoeffizient	[‐]
χ	Symbol für eine chemische Verbindung	[‐]
λ	Verbrennungsluftverhältnis	[‐]
ν'	Stöchiometrischer Koeffizient für Ausgangsstoffe	[‐]
ν''	Stöchiometrischer Koeffizient für Produkte	[‐]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
φ	Relative Feuchte	[‐]
ω	Chemische Produktionsrate	[mol/cm ³ s]

Indizes

<i>Br</i>	Brennstoff
<i>f</i>	Vorwärts
<i>i</i>	Index für eine chemische Reaktion
<i>k</i>	Stoffindex
<i>L</i>	Luft
<i>m</i>	Messwert
<i>R</i>	Rezirkulation
<i>r</i>	Rückwärts
<i>S</i>	Sättigung
<i>s</i>	Saugstrahl
<i>t</i>	Treibstrahl
<i>th</i>	thermisch
<i>tr</i>	trocken
<i>U</i>	Umgebung

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss von Temperatur, Feuchte und Druck der Verbrennungsluft auf die NOx-Emissionen von Kleinfeuerungen. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf die Low NOx-Brenner mit passiven Abgasrezirkulationssystemen, welche die gültigen LRV-Grenzwerte erfüllen, gerichtet. Die Stickoxidbildung erfolgt bei diesen zu etwa zwei Dritteln über den thermischen Mechanismus und zu einem Drittel über die Konversion des Brennstoffstickstoffes von Heizöl EL. Aus experimentellen Untersuchungen zeigt sich, dass die Umgebungsbedingungen hauptsächlich die thermische Stickoxidbildung beeinflussen.

Nun aber hängt die Temperatur im Verbrennungsraum ihrerseits stark von der Rezirkulationsrate Abgas/Frischluft ab. Diese ihrerseits kann durch das Modell der Strahlpumpe verstanden werden. Die Rezirkulationsrate eines passiven Abgasrezirkulationssystems erhöht sich mit zunehmender Temperatur der Verbrennungsluft, was den direkten Einfluss der Temperatur der Verbrennungsluft auf die thermische Stickoxidbildung vorwiegend kompensiert.

Reaktionskinetische Berechnungen ergeben, dass Temperatur und Feuchte der Verbrennungsluft vorwiegend über den Temperatureffekt der thermischen Stickoxidbildung Einfluss nehmen und zwar bedeutet höhere Temperatur mehr Stickoxide. Der Druck beeinflusst die NO-Bildungsgeschwindigkeit über die O-Radikalkonzentrationen, welche von der Stöchiometrie abhängig sind. Daraus erklären sich Unterschiede im Verhalten zwischen konventionellen und Low NOx-Brennern.

Aus den Messresultaten leitet sich eine Formel ab, welche es gestattet, die NOx-Messwerte auf einen Referenzwert umzurechnen. Literaturvergleiche zeigen die Übertragbarkeit für eine Vielzahl von Brennersystemen.

Abstract

The subject of the present work is the understanding of the influences of temperature, humidity and pressure of the combustion air on the NOx-emissions of small burners. The investigations focus on low NOx-burners working with passive exhaust recirculation systems. Two thirds of the NOx of such a burner system are thermal NOx, the rest is being produced by the conversion of the fuel nitrogen. Experiments show that the ambient conditions mainly affect the thermal NO formation.

There is a strong interaction between the adiabatic flame temperature and the rate of recirculation flue gas/combustion air. The behavior of a passive exhaust recirculation system can be described with the model of an ejector. The rate of flue gas recirculated by a passive system is increasing with higher temperature of the combustion air. This effect compensates the temperature effect on the reaction rate of the NO formation.

Kinetic calculations show no difference between the effect of temperature and humidity on the thermal NO. For both parameters there is only a significant influence through the flame temperature effect. The air pressure influences the formation of NO via the O-concentration. There is a dependence of the local stoichiometry which explains differences between the behavior of conventional and low NOx-burners.

A correction formula, resulting from the measurements, allows to reference the measured NOx values to normalized conditions. Comparisons with the literature show the validity for a great number of burner systems.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Grenzwertentwicklung der Luftreinhalteverordnung

Die Luftreinhalteverordnung des Bundes setzt zum Ziel, Menschen, Tiere, Pflanzen, ihre Lebensgemeinschaften und Lebensräume sowie den Boden vor schädlichen oder lästigen Luftverunreinigungen zu schützen [LRV, 1985]. Dies soll auf zwei Stufen erreicht werden:

- Vorsorgliche Emissionsbegrenzungen nach dem neuesten Stand der Technik, soweit betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar.
- Verschärfte Emissionsbegrenzungen in Gebieten mit übermäßigen Schadstoffbelastungen der Luft.

In dieses Bestreben fällt auch die Emissionsbegrenzung für Stickoxide aus Feuerungsanlagen. Durch die starke Abnahme des Anteils des Motorfahrzeugverkehrs seit Einführung der Katalysatortechnik ist der Beitrag der Feuerungen gestiegen. Durch die örtliche Konzentration in Ballungsgebieten und die saisonalen Schwankungen kann der Anteil der Feuerungen bis etwa 50% betragen [Umweltschutzfachstelle der Stadt Zürich, 1992]. Die Grenzwerte wurden deshalb in Stufen verschärft (Abb. I-1). Da NOx-Reduktionsmassnahmen oft mit einem Anstieg der CO-Werte verbunden sind, ist das Augenmerk auch gleichzeitig auf die Begrenzung der CO-Emissionen gerichtet.

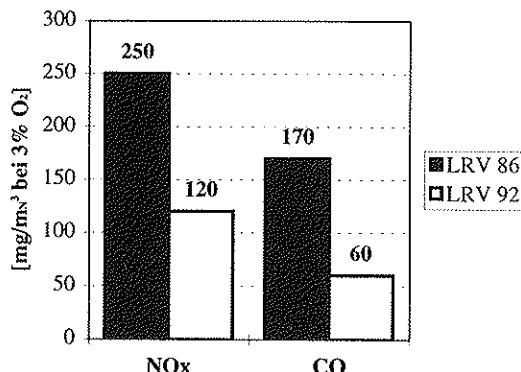


Abb. I-1: LRV-Grenzwertentwicklung für NOx und CO

1.2 Brenner- und Kesselsysteme

Die Verschärfung der NOx-Grenzwerte ist verbunden mit der Einführung einer neuen Brennergeneration, da die Vorlagen mit konventionellen Brennern nicht erfüllt werden können. Mit Hilfe der Abgasrezirkulationstechnik ist es möglich, die NOx-Emissionen bei Verbrennung von Heizöl EL

- Einleitung und Zielsetzung

auf etwa die Hälfte zu senken. Die Anlagen können nach Art und System der Rückführung unterschieden werden:

- Feuerrauminterne Rückführung (passive Systeme):
 - Flammenintern (strömungsbedingt)
 - Flammenextern (Ansaugung durch ein Saugstrahlgebläse)
- Feuerraumexterne Rückführung mit einem Abgasgebläse (aktive Systeme)

Bei Anlagen mit hoher Feuerungsleistung (>1 MW) können mit feuerraumexterner Rückführung auch Altanlagen umgerüstet werden. Die Investitionskosten einer solchen Umrüstung sind aber bei Kleinfeuerungen (<100 kW) zu hoch. Im unteren Leistungsbereich haben sich deshalb passive, flammenexterne Abgasrezirkulationssysteme durchgesetzt (Abb. 1-2). Die Verbrennungsluft dient dabei als Treibstrahl, welcher Abgase durch Öffnungen im Flammrohr aus dem Feuerraum ansaugt. Die dadurch bewirkte Änderung im Verbrennungsablauf, von einer Diffusionsflamme zu einer vormischähnlichen Verbrennung sowie die Senkung des Temperaturniveaus, führt zu einem blauen Flammenbild, weshalb auch von Blaubrennern gesprochen wird. Rezirkulationsbrenner wurden schon in früheren Jahren unter dem Aspekt der Schadstoffreduktion entwickelt [Buschulte, 1982].

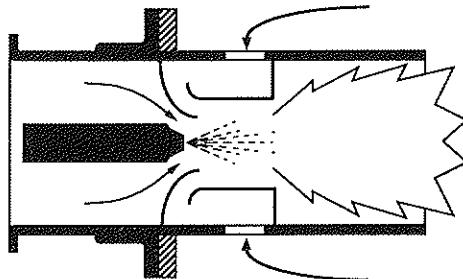


Abb. 1-2: Schema eines passiven Rezirkulationsbrenners

Bei den Kesselkonstruktionen hat sich die Direktzugflamme gegenüber der Umkehrflamme durchgesetzt, da damit sich tiefere Feuerraumtemperaturen und somit günstigere Bedingungen für die NOx-Reduktion ergeben.

1.3 Zielsetzung

Mit den Rezirkulationsbrennern ergeben sich Probleme, welche bei konventionellen Brennern nicht auftreten. So ergibt sich eine starke Interaktion zwischen Brenner und Kessel, welche in der Arbeit von [Dreher, 1994] untersucht wurde. Messungen von [Ochs, 1995] zeigen eine brennerabhängige Korrelation von Spraywinkel und NOx-Emissionen. Ziel dieser Arbeit ist das grundlegende Verständnis der Einflüsse von Temperatur, Feuchte und Druck der Verbrennungsluft auf die Stickoxidemissionen von Blaubrennern. Das Schwergewicht liegt dabei auf der experimentellen Seite. Die Untersuchungen umfassen folgende Themenbereiche:

- Einflüsse der Umgebungsbedingungen
- Zusammenhang zwischen Rezirkulationsrate und Schadstoffemissionen
- Konversion des Brennstoffstickstoffs
- Einfluss der Kesselkonstruktion

Reaktionskinetische Berechnungen mit vereinfachten Verbrennungsmodellen dienen der Erklärung der Wirkung von Temperatur, Feuchte und Druck auf die thermische NO-Bildung.

2 Grundlagen

2.1 Emissionskonzentrationen

Die in dieser Arbeit angegebenen Emissionskonzentrationen von CO und NOx stützen sich auf die Berechnungen gemäss [BUWAL, 1992a]. Die Messwerte werden auf das trockene Abgas im Normzustand (0 °C, 1013 mbar) und auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 3 Volumenprozent umgerechnet. Stickoxide (NOx) bezeichnen die Summe von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂). Dieser Wert wird dann in NO₂ umgerechnet.

1 ppm CO entspricht	1.250 [mg/m _N ³]
1 ppm NO ₂ entspricht	2.054 [mg/m _N ³]

Tab. 2.1: Umrechnungsfaktoren für Emissionskonzentrationen

2.2 Adiabate Flammentemperatur

Lufttemperatur und Feuchte beeinflussen die adiabate Flammentemperatur über die Verbrennungsluftenthalpie. Die Einflussfaktoren sind dabei abhängig vom Brennstoff und vom Brennersystem (Tab. 2.2). Im Gegensatz dazu variiert das Verhältnis der Einflussfaktoren nur wenig.

Brennstoff	Heizöl EL	Erdgas	Heizöl EL	Erdgas	Heizöl EL	Erdgas
Einflussfaktor	$\partial T_L / \partial T_{ad}$	$\partial T_L / \partial T_{ad}$	$\partial x / \partial T_{ad}$	$\partial x / \partial T_{ad}$	Verhältnis	Verhältnis
Einheit	°C/°C	°C/°C	g/kg/°C	g/kg/°C	°C/(g/kg)	°C/(g/kg)
OR	1.48	1.53	-0.34	-0.36	-0.227	-0.234
AR	1.75	1.78	-0.42	-0.45	-0.240	-0.252

Tab. 2.2: Einflussfaktoren der adiabaten Flammentemperatur für verschiedene Brennstoffe und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, R=20%, T_r=500°C) Abgasrezirkulation ($\lambda=1.16$, T_L=20°C, x=6 g/kg)

2.3 Rezirkulationsrate

Die Rezirkulationsrate wird in dieser Arbeit als Verhältnis von Rezirkulations- und Verbrennungsluftmassenstrom definiert:

$$R = \frac{m_{\text{Rezirkuliertes Abgas}}}{m_{\text{Verbrennungsluft}}}$$

Gl. 2.1

2.4 NO-Bildungsmechanismen

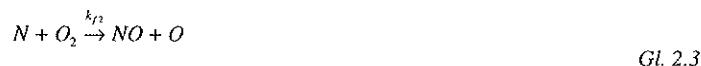
Die bei der Verbrennung von Heizöl EL entstehenden Stickoxide bestehen vorwiegend aus NO. Die Reaktionsmechanismen der NO-Bildung werden nach der N-Quelle der Stickstoffverbindungen (Luft- oder Brennstoffstickstoff) und dem Ort der Reaktion (Flammenfront oder Nachreaktionszone) unterschieden. Eine Übersicht ist in Tab. 2.3 dargestellt.

Stickstoffquelle	Reaktionszone	NO-Mechanismus
Luftstickstoff (N_2)	Rauchgas	Thermisches NO
Brennstoffstickstoff	Flammenfront	Brennstoff-NO
Luftstickstoff (N_2)	Flammenfront	Prompt-NO

Tab. 2.3: Mechanismen der Stickstoffoxid-Bildung in Verbrennungsprozessen [de Soete, 1981]

2.4.1 Thermische NO-Bildung (Zeldovich-NO)

Der thermische NO-Mechanismus wurde von [Zeldovich et al., 1947] erstmals eingeführt.



Der einfache Zeldovich-Mechanismus wird bei unterstöchiometrischen Bedingungen durch folgende Reaktion erweitert.



Die Spaltung der Dreifachbindung des N_2 -Moleküls durch den atomaren Sauerstoff ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Reaktionsfolge. Wegen der starken N_2 -Dreifachbindung besitzt diese Reaktion eine hohe Aktivierungsenergie und setzt daher erst bei sehr hohen Temperaturen ein. Das so gebildete NO bezeichnet man daher als thermisches NO. Die NO-Bildungsgeschwindigkeit ergibt sich aus Gl. 2.2-Gl. 2.4 (siehe 4.1.1).

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{f1}[O][N_2] + k_{f2}[N][O_2] + k_{f3}[N][OH] \quad Gl. 2.5$$

- Grundlagen

Die Stickstoffatomkonzentration kann wegen der schnellen Weiterreaktion in Gl. 2.3 und Gl. 2.4 als quasistationär angenommen werden.

$$\frac{\partial [N]}{\partial t} = k_{f1}[O][N_2] - k_{f2}[N][O_2] - k_{f3}[N][OH] \approx 0 \quad Gl. 2.6$$

Damit ergibt sich ein einfacher Zusammenhang für die NO-Bildung.

$$\frac{\partial [NO]}{\partial t} = 2k_{f1}[O][N_2] \quad Gl. 2.7$$

Die NO-Bildung kann durch Senkung von k_{f1} (dh. Verringerung der Temperatur), von [O] oder von $[N_2]$ (z.B. Verwendung von Sauerstoff anstelle von Luft) verringert werden.

2.4.2 Konversion von Brennstoffstickstoff zu NO

Rohöle enthalten organisch gebundenen Stickstoff. Der Stickstoffgehalt kann zwischen 100 und 10000 mg/kg Brennstoff liegen, wobei Werte um 1000 mg/kg üblich sind [Kolar, 1990]. Hoher Stickstoffgehalt tritt dabei oft gleichzeitig mit einem hohen Schwefelanteil auf. Bei der Destillation der Rohöle bleiben wie beim Schwefel etwa 90% des Stickstoffes im schweren Heizöl zurück. Heizöl Extraleicht (H EL) hat dadurch sehr niedrige Stickstoffgehalte gegenüber dem Rohöl. Die Werte liegen im Bereich zwischen 40 und 400 mg/kg. Der Durchschnitt der von der EMPA im Jahre 1989 untersuchten Heizöle EL liegt bei 160 mg/kg [Gartenmann, 1990].

Es wird von einer sehr schnellen Umwandlung des Brennstoffstickstoffs in Verbindungen wie NH_3 (Ammoniak) und HCN (Blausäure) ausgegangen. Die HCN-Umsetzung erfolgt in relativ langsamen Reaktionen innerhalb der Flammenfront zu NH_3 -Radikalen (Abb. 2-1). Bei Vorhandensein von genügend Sauerstoff reagieren die N-Radikale zu NO oder bei Luftmangel zum erwünschten molekularen Stickstoff. Dies erfolgt über die bekannten Zeldovich-Reaktionen. Für die Reduktion der NO-Umsetzung ist die Absenkung des „Total Fixed Nitrogen“ ($TFN=HCN+NH_3+NO+NO_2$), welches in der Ausbrandstufe zu NO oxidiert wird, entscheidend.

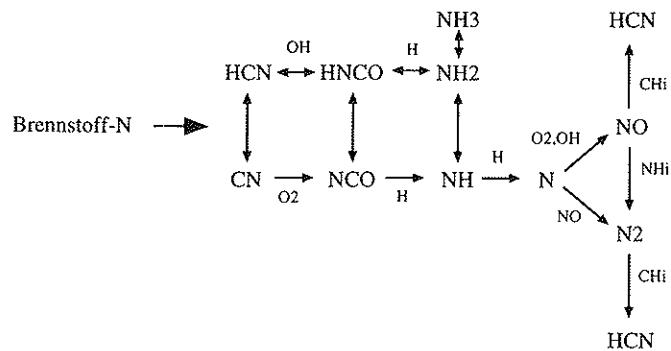


Abb. 2-1: Reaktionsschema der NO-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff [Glarborg et al., 1986]

Je nach Verbrennungsbedingungen misst man im Abgas nicht den gesamten Brennstoffstickstoff als NO. Die Konversionsrate (Umwandlungs-, Konvertierungsrate) definiert das Verhältnis zwischen tatsächlicher und theoretisch möglicher Umwandlung von Brennstoffstickstoff zu NO:

$$\text{Konversionsrate } \gamma = \frac{\text{in NO umgewandelter Stickstoff}}{\text{organisch gebundener Stickstoff}} \leq 1$$

Gl. 2.8

Die Bestimmung der Konversionsrate kann durch Messung des NOx-Gehaltes im Abgas mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten des Brennstoffes erfolgen. Dies ist erforderlich, um den Anteil des thermisch gebildeten NOx herauszufiltern. Die Konversionsrate berechnet sich dann aus:

$$\gamma = \frac{\Delta NOx}{\Delta NOx_{theo}}$$

Gl. 2.9

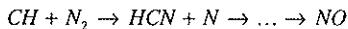
Der theoretische NOx-Anteil errechnet sich aus dem Brennstoffstickstoff unter Annahme einer vollständigen Umsetzung wie folgt:

$$\Delta NOx_{theo} = \frac{M_{NO_2}}{M_N} \cdot \frac{B_N}{V_a} = 0.27 B_N$$

Gl. 2.10

2.4.3 Prompt-NO

In sauerstoffarmen Vormischflammen bilden sich Kohlenwasserstoff-Radikale, die den molekularen Stickstoff der Luft angreifen und Blausäure bilden [Fenimore, 1978]. [de Soete, 1981] bezeichnet das prompte NO als Sonderfall des Brennstoff-NO, bei dem der Luftstickstoff bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen sich wie eine Brennstoffstickstoff-Verbindung verhält.



Gl. 2.11

Über diesen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gibt es in der Literatur nicht sehr genaue Informationen. Daher ist die Berechnung nicht sehr zuverlässig (geschätzte Genauigkeit nach [Warnatz, 1993]: Faktor 2). Haupteinflussgrösse ist die Sauerstoffkonzentration. Der Temperatureinfluss ist klein. Allgemein schätzt man den Anteil des prompten NO für Feuerungen bei weniger als 10% [Kremer, 1986].

2.5 Schwankungsbereiche von Temperatur, Feuchte und Druck der Verbrennungsluft

2.5.1 Temperatur

Die Verbrennungslufttemperatur liegt je nach Standort der Anlage in einem geschätzten Bereich zwischen etwa 0 bis 50 °C. Dabei ist der Einfluss der äusseren Wetterbedingungen in der Regel klein. Durch den Wärmeverlust der Heizungseinrichtung wird die Verbrennungsluft im Heizungsraum etwas vorgewärmt, so dass Temperaturen unter dem Gefrierpunkt nur selten auftreten. In Industrieanlagen treten maximale Lufttemperaturen von etwa 50 °C auf.

2.5.2 Feuchte

Die Luft der Heizungsräume wird in der Regel nicht konditioniert. Somit wirken sich atmosphärische Schwankungen der Feuchtwerte direkt auf die Verbrennungsluftfeuchte aus. Die Wasserbeladung x der Luft ist eine Funktion von relativer Feuchte, Temperatur und Druck [Baehr, 1988].

$$x = \frac{\mathfrak{R}_{Luft}}{\mathfrak{R}_{H_2O}} \cdot \frac{p_s(T)}{\left(\frac{p}{\varphi}\right) - p_s(T)}$$

Gl. 2.12

Der Sättigungsdruck p_s wird durch eine sogenannte Antoine-Gleichung beschrieben.

$$\ln(p_s / mbar) = 19.0160 - \frac{4064.95}{(T / ^\circ C) + 236.25} \quad (T = 0.01 \dots 70^\circ C)$$

Gl. 2.13

Für atmosphärische Temperatur- und Druckbereiche ergibt sich damit in erster Linie eine Temperaturabhängigkeit der Wasserbeladung gesättigter Luft (Abb. 2-2). Der Druckeinfluss ist von untergeordneter Bedeutung.

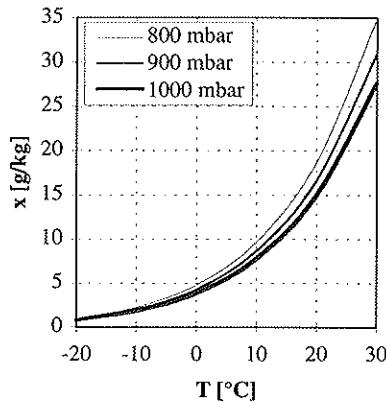


Abb. 2-2: Wasserbeladung gesättigter Luft als Funktion von Temperatur und Druck

Die Lufttemperatur ist wiederum abhängig von der Jahreszeit und der Höhenlage. Die Temperatur nimmt mit sinkendem Luftdruck ab. Das Mass für die vertikale Temperaturabnahme, der hypsometrische Temperaturgradient, liegt häufig zwischen 0.5 und 0.8°C/100m [Weischet, 1977]. Durch die starke Temperaturabhängigkeit der Wasserbeladung führt der Temperatur-/Druck-Effekt zu einer Umkehrung des reinen Druckeffektes.

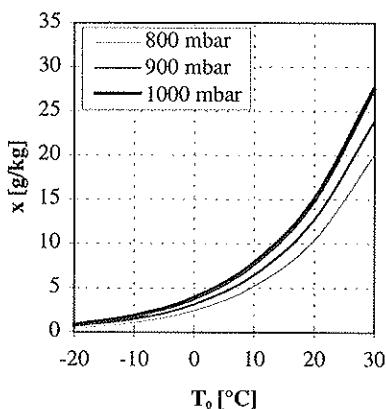


Abb. 2-3: Wasserbeladung gesättigter Luft als Funktion von Temperatur und Druck unter Berücksichtigung eines hypsometrischen Temperaturgradienten von 0.5°C/100m

- Grundlagen

Damit ist der Verlauf der Monatsmittelwerte für unterschiedliche Höhenlagen verständlich (Abb. 2-4). Die Feuchtwerte sind stark mit der Temperatur gekoppelt, dh. die höchsten Feuchtwerte werden im Sommer in tiefen Lagen erreicht, wogegen die trockensten Bedingungen im Winter in großer Höhe herrschen.

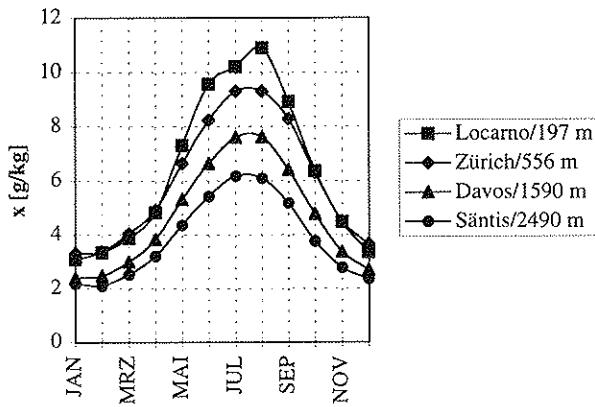


Abb. 2-4: Monatsmittelwerte der Luftfeuchte für verschiedene Höhenlagen der Schweiz für das Jahr 1993 [SMA]

Für die praktische Anwendung ist jedoch die Verteilung der Feuchtwerte über das Jahr von Interesse (Abb. 2-5). Der Jahresmittelwert ist etwas höher als der häufigste Wert. Die Unterschiede sind aber klein. Mit zunehmender Höhenlage wird der Feuchtebereich schmäler. Dies ist wiederum eine Folge der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit. Die Extremwerte der Feuchte liegen in einem Bereich von etwa 1 und 16 g/kg.

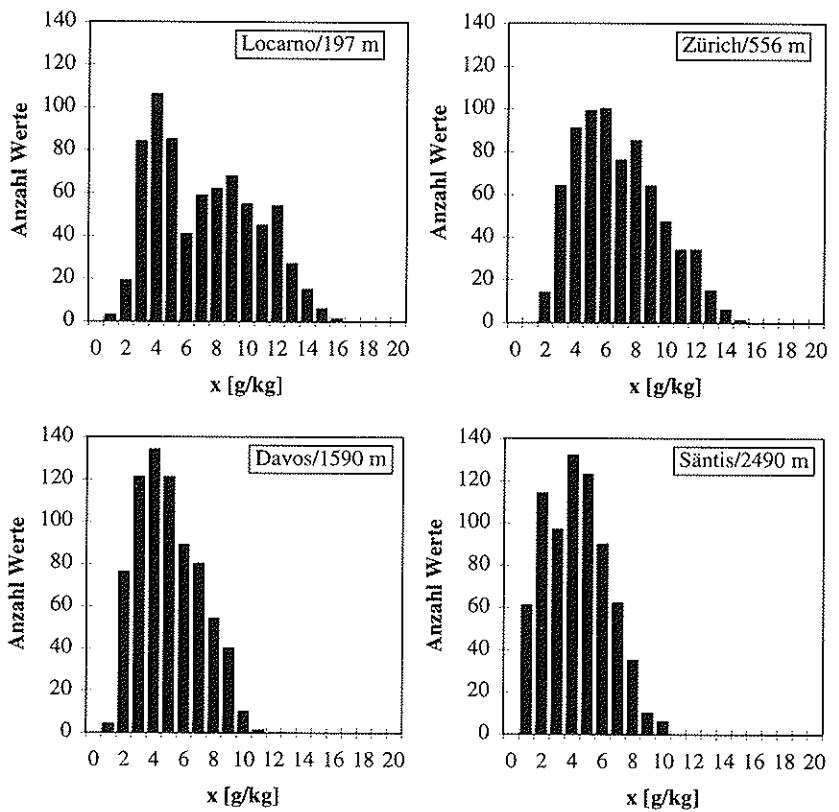


Abb. 2-5: Häufigkeitsverteilung der Feuchtwerte für verschiedene Höhenlagen der Schweiz für das Jahr 1993 [SMA]

2.5.3 Luftdruck

Der Luftdruck ist das pro Flächeneinheit berechnete Gewicht der Luftsäule, die sich in vertikaler Richtung über der Fläche der Atmosphäre befindet [Weischet, 1977]. Aus der hydrostatischen Grundgleichung leitet sich die barometrische Höhenformel ab.

$$h = 16000 \frac{p_2 - p_1}{p_2 + p_1} \left(1 + 0.004 \frac{T_1 + T_2}{2} \right)$$

Gl. 2.14

Der Luftdruck ändert sich je nach Wettersituation und Höhenlage. Der Verlauf der Mittel- und Extremwerte mit der Höhenlage ist in Abb. 2-6 dargestellt. Die Minimalwerte weichen gegenüber den Maximalwerten etwas stärker vom Mittelwert ab.

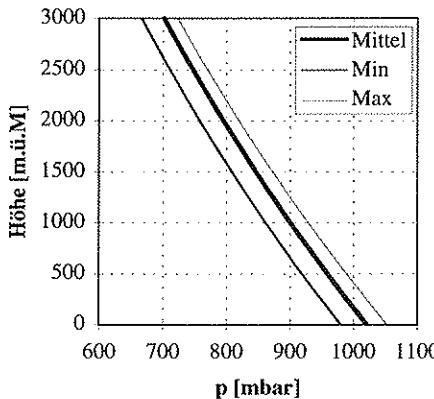


Abb. 2-6: Zusammenhang zwischen Höhenlage und Luftdruck [Schüepp, 1980]

Die Häufigkeitsverteilung sowie die Schwankungsbreite der Luftdruckwerte sind praktisch unabhängig von der Höhenlage (Abb. 2-7).

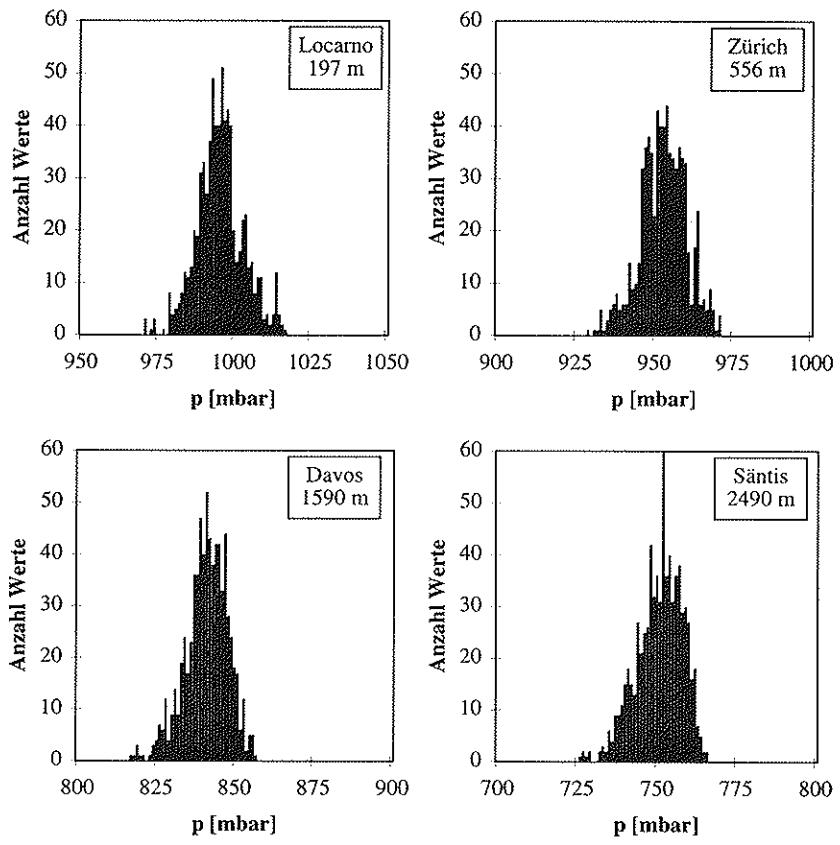


Abb. 2-7: Häufigkeitsverteilung der Luftdruckwerte für verschiedene Höhenlagen der Schweiz für das Jahr 1993 [SMA]

3 Einflüsse auf die Rezirkulationsrate von Brennersystemen mit passiver Abgasrezirkulation

3.1 Vereinfachtes analytisches Modell zur Beschreibung eines Brennersystems mit passiver Abgasrezirkulation

Brennersysteme mit passiver Abgasrezirkulation funktionieren nach dem Prinzip eines Strahlgebläses (Abb. 3-1). Der Impuls des Treibstrahls (t) wird durch Reibung und Turbulenz an das angrenzende Gas übertragen (Mischrohr 1-2). Dies führt zu einer Ansaugung des durch einen Kanal zugeführten Gases (s). Im Falle des Brenners dient die zugeführte Verbrennungsluft als Treibstrahl zur Ansaugung heißer Abgase aus dem Feuerraum.

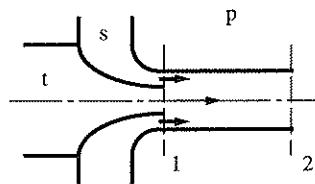


Abb. 3-1: Schema eines Strahlgebläses

Das Verhalten eines Strahlgebläses kann analytisch mit einem stark vereinfachten Modell (Abb. 3-1) beschrieben werden. Es werden folgende Annahmen getroffen:

- Homogene Geschwindigkeitsprofile
- Vollständiger Impulsaustausch im Mischrohr
- Adiabater Mischvorgang ohne chemische Reaktionen
- Reibungsfreies Mischrohr
- Gleicher statischer Druck von Treib- und Saugstrahl in Ebene 1: $p_{tr} = p_{sr}$

Damit ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

Impulssatz:

$$m_1 v_{tr} + m_s v_{sr} - m_2 v_2 - (p_2 - p_{tr}) A_2 = 0$$

Gl. 3.1

Kontinuität:

$$\dot{m}_i + \dot{m}_s - \dot{m}_2 = 0$$

Gl. 3.2

$$\dot{m}_i = \rho_i v_i A_i$$

Gl. 3.3

Energieerhaltung:

$$\dot{m}_i \left(h_i + \frac{1}{2} v_i^2 \right) + \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} v_{is}^2 \right) = \dot{m}_2 \left(h_2 + \frac{1}{2} v_2^2 \right)$$

Gl. 3.4

Ideales Gas:

$$p_i = \rho_i \mathfrak{R}_i T_i$$

$$c_{p,i}(T) = \frac{\partial h_i}{\partial T}$$

Gl. 3.5

Ideales Gasgemisch:

$$c_{p,2}(T_2) = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_2} c_{p,i}(T_2) + \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_2} c_{p,s}(T_2)$$

$$\mathfrak{R}_2 = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_2} \mathfrak{R}_i + \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_2} \mathfrak{R}_s$$

Gl. 3.6

Freistrahlbedingung:

$$p_2 = p$$

Gl. 3.7

Der Druckabfall im Saugstrahlkanal wird wie folgt beschrieben:

$$p = p_{is} + \frac{1}{2} (1 + \zeta) \rho_s v_{is}^2$$

Gl. 3.8

Es werden folgende Bezugsgrößen definiert:

$$R = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_i}; \quad A = \frac{A_s}{A_i}$$

Gl. 3.9

- Einflüsse auf die Rezirkulationsrate von Brennersystemen mit passiver Abgasrezirkulation

Die analytische Auflösung des Gleichungssystems Gl. 3.1-Gl. 3.9 nach der Rezirkulationsrate R ist ohne vereinfachende Annahmen nicht möglich. In der Literatur (z.B. [Jung, 1960]) werden folgende Modelle verwendet:

- Vernachlässigung der kinetischen Energien
- Verwendung eines mittleren Druckes für die Berechnung der Dichten
- Annahme perfekter Gase

Das einfachste Modell ergibt sich für identische Gase von Treib- und Saugstrahl unter Verwendung dieser Vereinfachungen. Man erhält in diesem Fall:

$$R = \frac{-A^2 \left(1 + \frac{T_t}{T_s} \right) + \sqrt{A^4 \left(A \left(1 + \frac{T_t}{T_s} \right)^2 + 2 \frac{T_t}{T_s} (2A\zeta + (1+A^2)(1+\zeta)) \right)}}{2A\zeta + (1+A^2)(1+\zeta)} \quad Gl. 3.10$$

Die Rezirkulationsrate ist eine Funktion der Temperaturen des Treib- und Saugstrahls, sowie der Konstruktionsparameter (A, ζ) der Apparatur. Druck und Treibstrahlmassenstrom sind ohne Einfluss. Damit sind die Haupteinflussgrößen erfasst. Dieses Resultat ist aber nicht ohne weiteres auf den realen Brenner übertragbar, da Treib- und Saugstrahlgase weder perfekt noch identisch sind (Tab. 3.1).

	c_p [J/kgK]	\mathfrak{R}_i [J/kgK]
Luft	1010.7	288.11
Abgas H EL	1061.2	288.74
Abgas Erdgas	1101.2	298.20

Tab. 3.1: Gaskonstante und spezifische Wärmekapazität für Luft und Abgas ($x=6$ g/kg, $\lambda=1.2$)

Für die Berechnungen wird die Geometrie eines üblichen Low NOx-Brenners verwendet.

A_t [m_2]	8.15E-04
A_s [m_2]	3.96E-04

Tab. 3.2: Treib- und Saugstrahlflächen eines Low NOx-Brenners

Dabei wird von folgendem Standardzustand ausgegangen:

m_1 [kg/s]	0.03
ζ [-]	1
T_s [K]	773.15
T_i [K]	293.15
x [g/kg]	6

Tab. 3.3: Definition eines Standardzustandes für einen Low NOx-Brenner

Für den Druckverlustkoeffizienten ζ wird ein Schätzwert eingesetzt, da für die Saugstrahlkanäle der Brenner keine Messwerte verfügbar sind. [Jung, 1960] erhält Druckverlustkoeffizienten für Saugstrahlgebläse im Bereich von 0.4. Die Einlaufkanäle der Saugstrahlpumpen in Brennern sind aber recht unterschiedlich gestaltet. Für strömungstechnisch gut konstruierte Einläufe ist $\zeta < 0.05$, für einfachere Ausführungen mit scharfkantigen Rändern und Krümmern können auch deutlich grössere Werte (> 1) auftreten [Eck, 1981].

Tab. 3.4 zeigt den Einfluss der Vereinfachungen auf die Rezirkulationsrate und die relativen Einflussfaktoren im Vergleich zur numerisch bestimmten exakten Lösung mit identischen Treib- und Saugstrahlgasen. Für die Berechnung der Enthalpien werden Polynomansätze 5. Grades verwendet [Brandt, 1991]. Bei der Rezirkulationsrate zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede. Die relativen Einflussfaktoren unterscheiden sich um etwa 5%.

	R	$(\partial R / \partial T_s) / R$	$(\partial R / \partial T_i) / R$
exakte Lösung	8.97%	2.13E-03	-8.33E-04
vereinfachte Lösung	9.04%	2.10E-03	-7.95E-04

Tab. 3.4: Vergleich von exakter und vereinfachter Lösung mit Luft als Treib- und Saugstrahl

Die Werte bei Ansaugung von Abgasen aus der Verbrennung von Heizöl EL und Erdgas im Vergleich zu Luft zeigt Tab. 3.5. Die Rezirkulationsrate sinkt mit der Dichte der Saugstrahlgase. Die relativen Einflussfaktoren sind für Heizöl und Erdgas nahezu identisch. Es zeigt sich aber ein Unterschied zu Luft.

- Einflüsse auf die Rezirkulationsrate von Brennersystemen mit passiver Abgasrezirkulation

	R	$(\partial R / \partial T_s) / R$	$(\partial R / \partial T_a) / R$
Luft	8.97%	2.13E-03	-8.33E-04
Heizöl EL	8.81%	2.18E-03	-8.64E-03
Erdgas	8.64%	2.19E-03	-8.69E-03

Tab. 3.5: Rezirkulationsrate und relative Einflussfaktoren für verschiedene Saugstrahlgase

Für die folgenden Berechnungen wird die exakte Lösung verwendet, da mit vereinfachenden Annahmen einzelne interessierende Einflussgrößen (p , m_t) verschwinden.

3.2 Einflüsse auf die Rezirkulationsrate

Für die Parametervariationen wird das System Luft als Treibstrahl und Abgas von H EL als Saugstrahl verwendet.

3.2.1 Konstruktionsparameter

Die Rezirkulationsrate nimmt mit dem Flächenverhältnis linear zu. Mit zunehmenden Druckverlustkoeffizienten ergibt sich eine Verminderung der Rezirkulationsrate, wobei der Effekt sich ab schwächt.

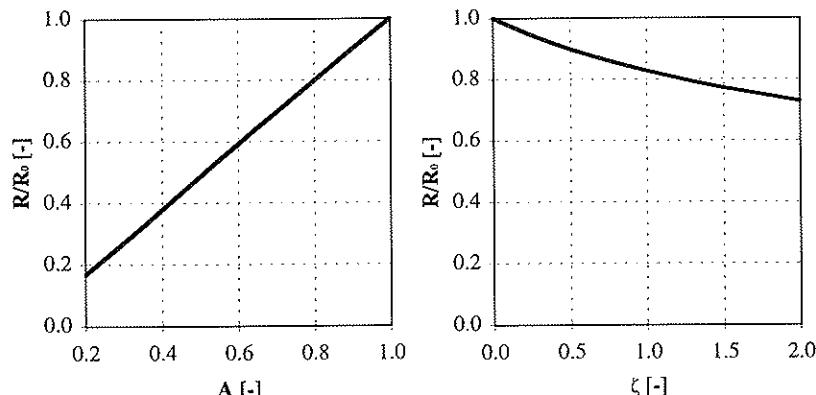


Abb. 3-2: Rezirkulationsrate als Funktion des Flächenverhältnisses und des Druckverlustkoeffizienten

3.2.2 Lufttemperatur

Die Erhöhung der Treibstrahltemperatur bewirkt eine Zunahme des Treibstrahlimpulses und damit der Rezirkulationsrate.

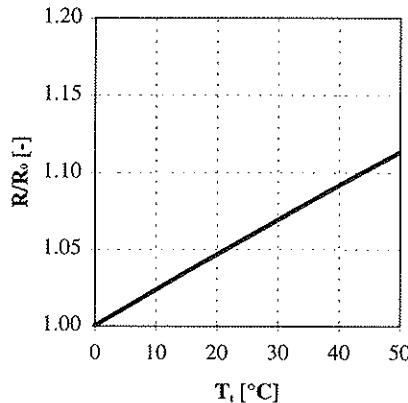


Abb. 3-3: Rezirkulationsrate als Funktion der Treibstrahltemperatur

Die Emissionswerte eines Brenners sind stark mit der Rezirkulationsrate gekoppelt (siehe 5.1). Von speziellem Interesse ist daher der relative Einflussfaktor $(\partial R / \partial T_e) / R$. Dieser ist von den Konstruktionsparametern (A , ζ) und vom Betriebszustand (T_o , T_s , m , p) abhängig.

Für kleine Flächenverhältnisse und Druckverlustkoeffizienten ist ein leichter Einfluss ersichtlich (Abb. 3-4).

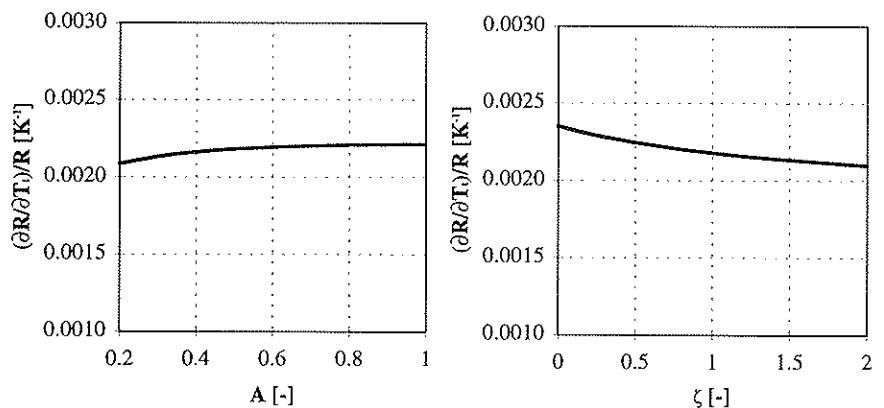


Abb. 3-4: Relativer Einflussfaktor $(\partial R / \partial T_e) / R$ für verschiedene Konstruktionsparameter

- Einflüsse auf die Rezirkulationsrate von Brennersystemen mit passiver Abgasrezykulation

Der Einfluss der Betriebsbedingungen ist in den Diagrammen von Abb. 3-5 dargestellt. Den stärksten Einfluss übt die Treibstrahltemperatur aus, wogegen der Einfluss von Treibstrahlmassenstrom und Druck vernachlässigbar ist.

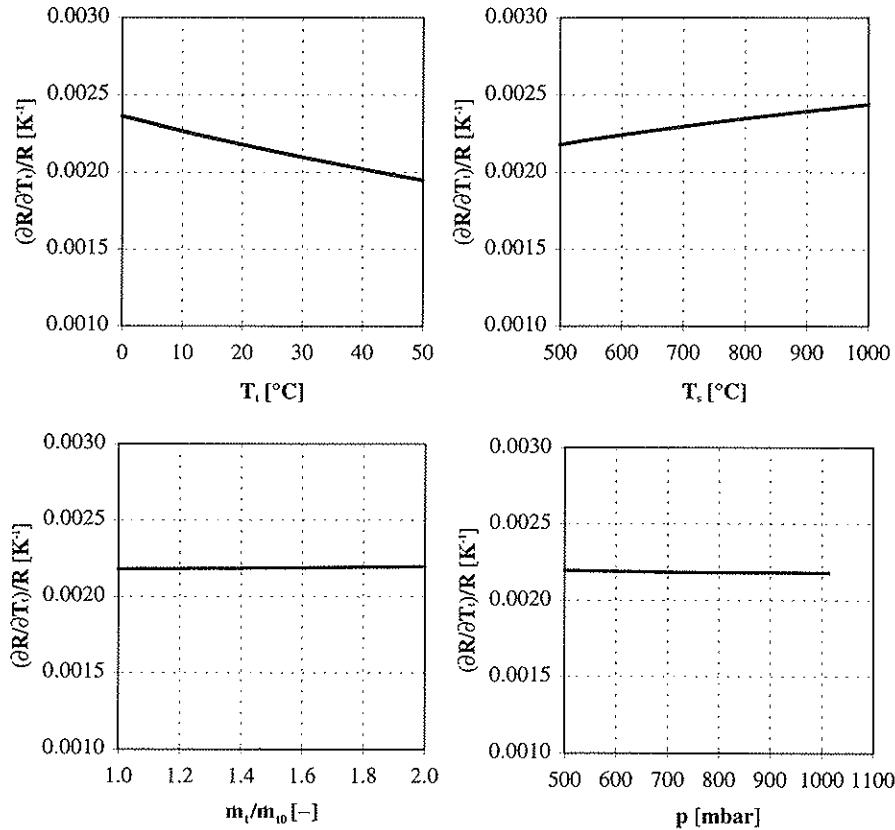


Abb. 3-5: Relativer Einflussfaktor $(\partial R / \partial T_r) / R$ für verschiedene Betriebsparameter

3.2.3 Feuchte

Mit zunehmender Feuchte erhöht sich der Treibstrahlmassenstrom. Die Zunahme ist für atmosphärische Bereich jedoch gering (<3%). Abb. 3-6 zeigt den Effekt in stark vergrößertem Massstab. Es ergibt sich eine leichte Zunahme, welche jedoch für den Feuchtebereich vernachlässigbar ist.

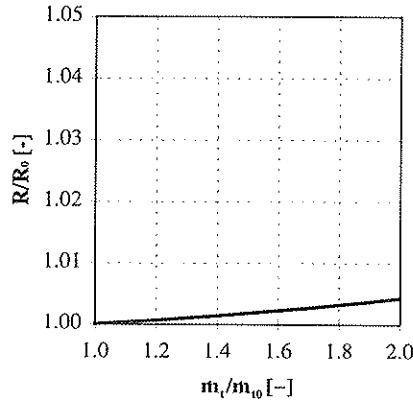


Abb. 3-6: Rezirkulationsrate als Funktion des Treibstrahlmassenstroms

Für das Verbrennungsluftverhältnis ergibt sich ein breiterer Variationsbereich ($\lambda \sim 1.1 \dots 1.4$). Doch auch hier ist der Einfluss auf die Rezirkulationsrate unwesentlich.

3.2.4 Druck

Mit zunehmendem Druck verringert sich die Treibstrahlgeschwindigkeit und damit auch der erzeugte Unterdruck. Dies führt zu einer unterschiedlichen Beeinflussung der Geschwindigkeiten im Treibstrahlquerschnitt und im Austrittsquerschnitt (Ebenen 1 und 2 in Abb. 3-1). Der Druckeinfluss auf die Rezirkulationsrate ist aber selbst für sehr grosse atmosphärische Bereiche vernachlässigbar. Es zeigt sich eine geringe Zunahme der Werte mit sinkendem Druck.

- Einflüsse auf die Rezirkulationsrate von Brennersystemen mit passiver Abgasrezykulation

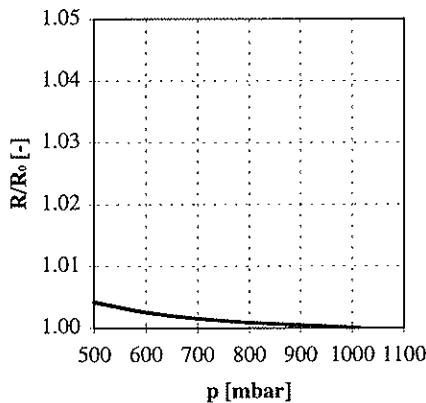


Abb. 3-7: Rezirkulationsrate als Funktion des Druckes

3.2.5 Rezirkulationstemperatur

Die Rezirkulationstemperatur variiert je nach Betriebsbedingungen und Feuerraumkonstruktion. Dabei treten Extremwerte von 0°C bei einem „Kaltstart“ und 1000°C bei einer Umkehrflamme auf. Die Rezirkulationsrate nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab (Abb. 3-8). Dadurch ergeben sich vor allem in der Startphase Probleme durch die erhöhte Rezirkulationsrate. Dieser Effekt wird in der Arbeit von [Dreher, 1994] ausführlich dargestellt.

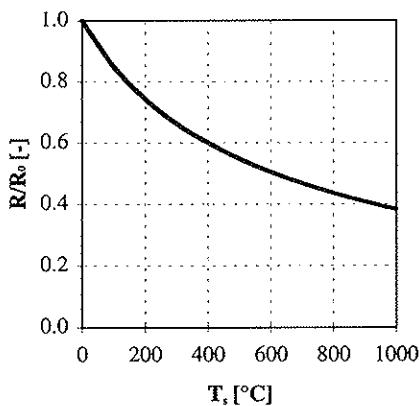


Abb. 3-8: Rezirkulationsrate als Funktion der Saugstrahltemperatur

Die relativen Einflussfaktoren $(\partial R / \partial T_s) / R$ zeigen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen ([Flury, 1993]) und durch numerische Simulation bestimmten ([Dreher, 1994]) Werten (Abb. 3-9).

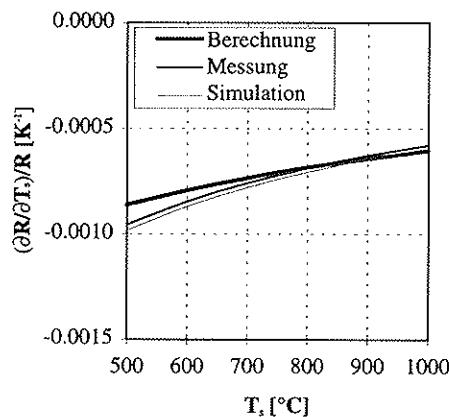


Abb. 3-9: Relativer Einflussfaktor $(\partial R / \partial T_s) / R$ als Funktion der Treibstrahltemperatur

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass für ζ ein Schätzwert angenommen werden musste und der Einflussfaktor von ζ abhängt (Abb. 3-10). Mit Hilfe der analytischen Lösung ist es also möglich, das Relativverhalten eines Brennersystems mit passiver Abgasrezirkulation hinreichend genau zu beschreiben.

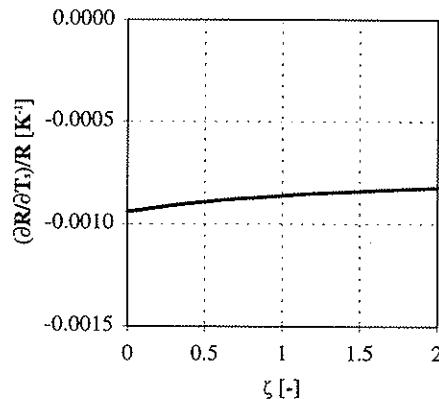


Abb. 3-10: Relativer Einflussfaktor $(\partial R / \partial \zeta) / R$ als Funktion des Druckverlustkoeffizienten

4 Reaktionskinetische Untersuchungen

4.1 Berechnungsmodelle

Die Reaktionen des Zeldovichmechanismus (2.4.1) sind von den O- und OH-Konzentrationen, welche auch bei der Brennstoffoxidation eine bedeutende Rolle spielen, abhängig. Demnach wäre es nötig, den thermischen NO-Mechanismus mit den Verbrennungsreaktionen zu verknüpfen. Da aber die Bildung des thermischen NO im Vergleich zur Brennstoffoxidation langsam verläuft, ist es möglich, die Prozesse zu entkoppeln. Abb. 4-1 zeigt die axialen Profile von Temperatur, NO und CO einer Gasflamme. Man sieht, dass die NO-Bildung im Bereich des Temperaturmaximums einsetzt. Dort ist die Verbrennung nahezu abgeschlossen und es erfolgt eine Abkühlung der Verbrennungsgase durch Konvektion und Strahlung im Feuerraum. Die NO-Bildung „friert“ dabei unterhalb von etwa 1600 K ein. Die Oxidation von CO verläuft etwas langsamer und setzt sich auch im unteren Temperaturbereich noch fort.

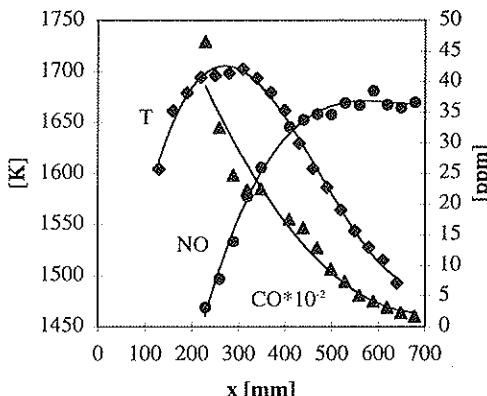


Abb. 4-1: Axialer Temperatur- und Konzentrationsverlauf von NO und CO in einer Gasflamme

Für die Untersuchung von Einflüssen auf das Verhalten der NO- und CO-Werte werden zwei Modelle verglichen.

Modell A: Getrennte Berechnung von Verbrennung und NO-Bildung.

Modell B: Simultane Berechnung von Verbrennung und NO-Bildung

Als Brennstoff wird Methan (CH_4) gewählt.

4.1.1 Berechnungsgrundlagen

Betrachtet man I elementare Reaktionen mit K beteiligten chemischen Komponenten, so können diese in folgender Form allgemein dargestellt werden.

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} \chi_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^K v''_{ki} \chi_k \quad i = 1 \dots I$$

Gl. 4.1

Die stöchiometrischen Koeffizienten v_{ki} sind ganzzahlig und χ_k ist das Symbol für die k-te chemische Verbindung. Die chemische Produktionsrate ω_k der k-ten Spezies schreibt sich als Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten aller beteiligten Reaktionen.

$$\omega_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad k = 1 \dots K$$

Gl. 4.2

mit

$$v_{ki} = (v''_{ki} - v'_{ki})$$

Gl. 4.3

Die Reaktionsgeschwindigkeit q_i der i-ten Reaktion ergibt sich aus der Differenz von Vorwärts- und Rückwärtsreaktion.

$$q_i = k_f \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_k} - k_r \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_k}$$

Gl. 4.4

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k_f kann durch den Arrhenius-Ansatz beschrieben werden.

$$k_f = A_i T^{\beta_i} e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

Gl. 4.5

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückwärtsreaktion k_r berechnet sich aus der Gleichgewichtskonstanten K_C der Reaktion.

$$k_r = \frac{k_f}{K_C} = \frac{k_f}{K_p \left(\frac{P}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^I v_i}} = \frac{k_f}{e^{\left(\sum_{k=1}^K v_k \frac{s_k^0}{R} + \sum_{i=1}^I v_i \frac{H_i^0}{RT} \right)} \left(\frac{P}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^I v_i}}$$

Gl. 4.6

- Reaktionskinetische Untersuchungen

Als Berechnungsgrundlage für die Modelle A und B dient ein Kolbenströmungsreaktor mit vorgegebenem Temperaturprofil bei konstantem Druck (Plug Flow Reactor). Dieser wird als geschlossenes System betrachtet, dh. die Masse des Gasgemisches bleibt konstant.

$$m = \sum_{k=1}^K m_k = \varphi$$

Gl. 4.7

und daraus

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 0$$

Gl. 4.8

Bildung und Abbau einer Komponente werden wie folgt beschrieben:

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} = V \omega_k M_k \quad k = 1 \dots K$$

Gl. 4.9

Mit (Gl. 4.7) gilt somit:

$$\frac{\partial Y_k}{\partial t} = \frac{V}{m} \omega_k M_k \quad k = 1 \dots K$$

Gl. 4.10

Da das Temperaturprofil vorgegeben wird, ist das Modell durch Gl. 4.10 vollständig beschrieben.

4.1.2 Modell A

Zuerst wird die Verbrennung berechnet. Aus dem thermodynamischen Gleichgewicht erhält man die adiabate Flammtemperatur T_{ad} sowie die Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Die Abkühlung im Feuerraum wird durch eine lineare Funktion angenähert

$$T(t) = T_{ad} - \frac{T_{ad} - T_e}{t_v} t$$

Gl. 4.11

In anderen Arbeiten wird die Abkühlung durch eine Exponentialfunktion beschrieben ([Meggyes, 1990], [Beckervordersandforth et al., 1987]). Für die Untersuchung des globalen Verhaltens des Systems hat dies aber keinen Einfluss. T_e bezeichnet die Temperatur am Ende der Verweilzeit. Für T_e ist eine Temperatur von 700 K gewählt worden, um sowohl die Einflüsse auf die NO-Bildung als auch den Abbau von CO untersuchen zu können (vgl. Abb. 4-2). Die Verweilzeit t_v berechnet sich aus den Modellparametern für eine Kolbenströmung (Temperaturprofil gemäss Gl. 4.11)

$$t_v = \frac{2 \cdot V \cdot p}{m \cdot (T_{ad} + T_e) \cdot R}$$

Gl. 4.12

Temperatur, Feuchte und Druck der Zuluft beeinflussen die Verweilzeit direkt oder indirekt durch folgende Parameter:

- Temperatur \uparrow : $T_{ad} \uparrow \Rightarrow t_v \downarrow$
- Feuchte \uparrow : $m \uparrow \Rightarrow t_v \downarrow$
 $T_{ad} \downarrow \Rightarrow t_v \uparrow$
- Druck \uparrow : $p \uparrow \Rightarrow t_v \uparrow$
 $T_{ad} \uparrow \Rightarrow t_v \downarrow$

Die Temperatur und Feuchte haben einen sehr kleinen Einfluss auf die Verweilzeit. Für den untersuchten Temperaturbereich ergeben sich maximale Änderungen von 1%. Die Feuchte hat durch die gegenteilige Wirkung auf m und T_{ad} praktisch keinen Einfluss (<2%). Einzig der Druckeinfluss ist nicht vernachlässigbar. Die Verweilzeit ist proportional zum Druck, da T_{ad} nur sehr schwach druckabhängig ist. Die Verweilzeiten liegen für Kleinefeuerungen bei typischen Feuerraumbelastungen von 0.6 bis 1.2 MW/m³ im Bereich von 0.1 s [Beedgen, 1984].

4.1.3 Modell B

Das Modell A verwendet die Gleichgewichtswerte der beteiligten Stoffe als Startwerte für die Berechnung der NO-Bildung. Da aber während der Verbrennung höhere Konzentrationen der massgebenden Spezies (O , OH) auftreten (super equilibrium), führt dies zu deutlich grösseren NO-Werten [Miller, 1989]. Ob sich dadurch das Relativverhalten der NO-Werte ändert, soll mit dem Modell B geklärt werden. Der Verbrennungsvorgang wird dabei simultan mit der NO-Bildung berechnet. Das zugrundegelegte Temperaturprofil stellt durch eine lineare Zunahme von der Umgebungstemperatur T_u auf die adiabate Flammentemperatur T_{ad} den Verbrennungsteil dar.

$$T(t) = T_u + \frac{T_{ad} - T_u}{t_B} t$$

Gl. 4.13

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erfolgt bei homogener Vormischung von Luft und Brennstoff in Zeiten von <10⁻⁵ s [Jenkins, 1971]. Für die Verbrennungszeit t_B wird ein konstanter Wert von 10⁻⁴ s gesetzt. Das Relativverhalten der Emissionswerte ist dabei unabhängig von der Wahl der Verbrennungszeit. Die Abkühlung wird durch das gleiche Temperaturprofil wie in Modell A beschrieben (Gl. 4.11).

4.1.4 Methan- und NO-Mechanismus

Für die Oxidation von Methan wird ein Mechanismus mit 58 Gleichungen aus [Kee et al., 1985] verwendet (Anhang 9.1 Gleichungen 1-58). Vergleichsrechnungen mit einem auf 18 Gleichungen reduzierten Mechanismus von [Peters, 1985] zeigen keine wesentlichen Unterschiede bezüglich NO und CO. Die Daten für den erweiterten thermischen NO-Mechanismus sind aus [Miller, 1989] entnommen worden (Anhang 9.1 Gleichungen 59-61). Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes mit den im Mechanismus verwendeten Spezies erfolgt mit dem Gleichgewichtscode Equil des Chemkin II Programm paketes [Kee et al., 1989]. Der Kolbenströmungsreaktor mit vorgegebenem Temperaturprofil wird mit dem Programm Senkin, welches zusammen mit dem Chemkin II Programm läuft, berechnet [Lutz et al., 1988].

4.1.5 Zeitverläufe

Abb. 4-2 zeigt die Zeitverläufe der interessierenden Konzentrationen und der Temperatur von Modell A im doppeltlogarithmischen Massstab. Man erkennt, dass die NO-Bildung nur im Bereich hoher Temperaturen und O-Konzentrationen abläuft, danach „frieren“ die Werte ein. Die Rückreaktionen sind zu langsam für einen Abbau von NO. Die Oxidation von CO verläuft etwas langsamer als der NO-Aufbau. Die gewählte Endtemperatur ist tief genug, um den vollständigen Abbau darzustellen.

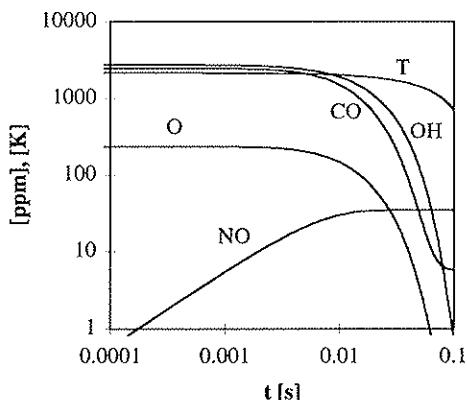


Abb. 4-2: Zeitverläufe von Temperatur und Konzentrationen von Modell A ($\lambda=1.1$)

Ein etwas anderes Bild entsteht beim Modell B (Abb. 4-3). Die Konzentrationen liegen eine Größenordnung höher. Die Zeitskala zeigt den Ablauf in der Abkühlzone. Man sieht die im Vergleich zu den Werten von Modell A deutlich höheren Radikal-Konzentrationen. Die NO-Bildung ist dadurch im Bereich der Maximalwerte von O und OH deutlich stärker. Dies führt zu höheren Endwerten (siehe Tab. 4.1).

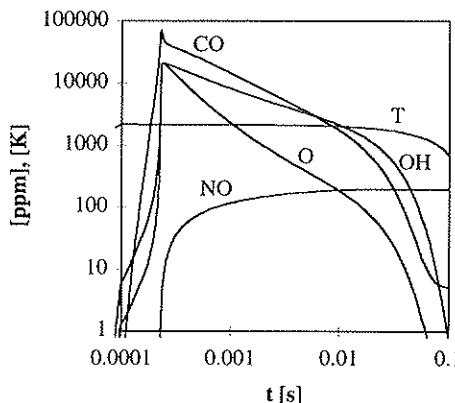


Abb. 4-3: Zeitverläufe von Temperatur und Konzentrationen von Modell B ($\lambda=1.1$)

Obwohl die Profile deutlich voneinander abweichen, ergeben sich bei den Endwerten für O, OH und CO nur sehr geringe Unterschiede.

Modell	O	OH	CO	NO
A	0.05	0.8	5.7	34.3
B	0.05	0.8	5.1	193.3

Tab. 4.1: Vergleich der Endwerte von Modell A und B (Werte in ppm)

4.2 Einfluss der adiabaten Flammentemperatur auf die NO- und CO-Werte

Die Temperatur ist der bedeutendste Einflussfaktor für die thermische NO-Bildung. Es zeigt sich eine stark nichtlineare Abhängigkeit, welche im oberen Temperaturbereich durch eine exponentielle Funktion dargestellt werden kann. Dadurch ist das Relativverhalten der NO-Werte unabhängig vom gerechneten Niveau. Dies gilt nicht mehr für sehr kleine Werte. Von Bedeutung ist dies im Zusammenhang mit relativen Aussagen über das Verhalten eines Systems, wenn die berechneten Werte aufgrund des angenommenen Temperatur-Zeit-Profilen sehr klein werden. Die relativen Einflüsse werden dann grösser. Dies ist aus dem abweichenden Verhalten vom linearen Verlauf im logarithmischen Massstab ersichtlich (Abb. 4-4). Es ist deshalb darauf zu achten, dass, selbst wenn nur Aussagen über das Relativverhalten der NO-Werte gemacht werden, das gerechnete NO-Niveau in einem mit dem realen System vergleichbaren Bereich liegt.

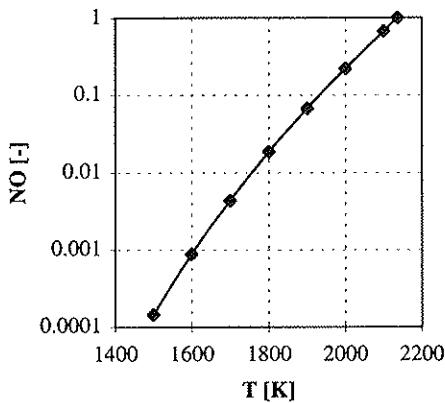


Abb. 4-4: NO in Abhängigkeit von der Temperatur ($\lambda=1.1$)

Das Verhalten der CO-Werte bezüglich der Temperatur zeigt Abb. 4-5. Im oberen Bereich steigen die CO-Werte bei Temperaturzunahme. Dies rührt von der Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichtes für CO her. Die Temperatur muss aber hoch genug sein, um einen vollständigen Brennstoffumsatz zu bewirken. Dies ist im unteren Bereich nicht mehr der Fall. Hier sieht man ein Ansteigen der CO-Werte mit sinkender Temperatur bedingt durch unvollständige Verbrennung.

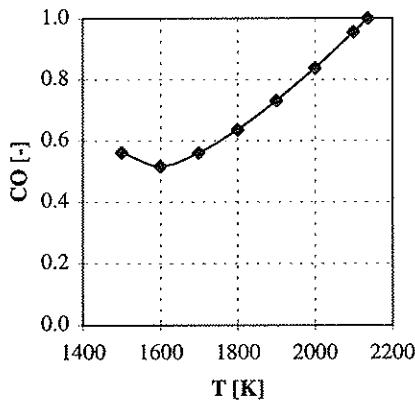


Abb. 4-5: CO in Abhängigkeit von der Temperatur ($\lambda=1.1$)

4.3 Einflüsse auf die adiabate Flammtemperatur

4.3.1 Verbrennungsluftverhältnis

Die Abhängigkeit der adiabaten Flammtemperatur von λ zeigt Abb. 4-6. Man erkennt ein Maximum im leicht unterstöchiometrischen Bereich. Darunter sinkt die Temperatur, da nicht ausreichend Luft für die vollständige Oxidation des Brennstoffes vorhanden ist. Im überstöchiometrischen Bereich nimmt die Temperatur durch die zusätzlich aufzuheizende Masse ab.

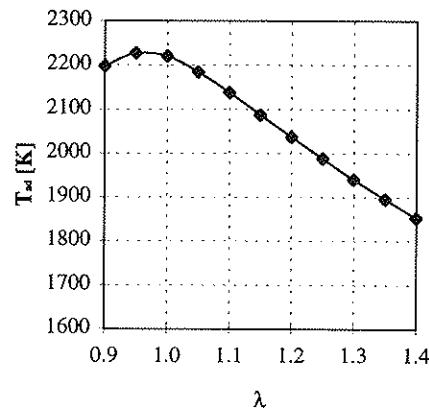


Abb. 4-6: Adiabate Flammtemperatur in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis

4.3.2 Rezirkulationsrate

Die Abgasrezirkulation bewirkt eine Senkung der adiabaten Flammentemperatur durch die Zunahme der aufzuheizenden Masse. Die Absenkung ist dabei abhängig von der Temperatur des Rezirkulats. Bei Systemen mit feuerrauminterner Abgasrezirkulation liegt diese je nach Kesselkonstruktion im Bereich zwischen 500 und 1000°C.

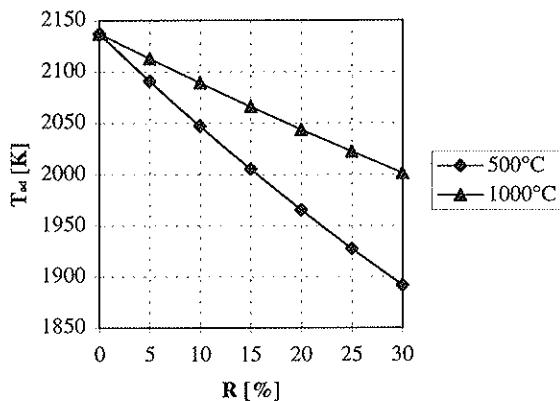


Abb. 4-7: Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate für verschiedene Rezirkulationstemperaturen ($\lambda=1.1$)

4.3.3 Lufttemperatur

Eine Erhöhung der Lufttemperatur bewirkt eine Zunahme der zugeführten Enthalpie und damit der adiabaten Flammentemperatur. Abb. 4-8 zeigt diesen Einfluss für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme. Die relativen Änderungen werden dabei mit zunehmendem λ grösser. Dies erklärt sich mit der Zunahme des Luftanteils an der Gesamtmasse mit λ und damit einer stärkeren relativen Beeinflussung der adiabaten Flammentemperatur. Der Temperatureinfluss ist für Systeme ohne und mit aktiver Rezirkulation ($R=\varphi$) gleich. Bei einem Brenner mit passiver Abgasrezirkulation tritt durch die Beeinflussung der Rezirkulationsrate durch die Lufttemperatur (siehe 3.2.2) ein gegenläufiger Effekt auf. Die adiabate Flammentemperatur wird deshalb durch die Zulufttemperatur aber nur noch leicht beeinflusst.

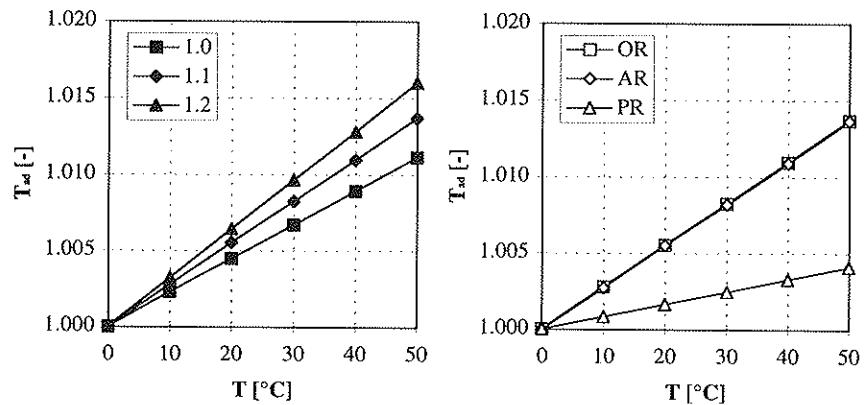


Abb. 4-8: Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit von der Lufttemperatur für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR), mit aktiver (AR, $R=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) und passiver (PR, $R_0=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) Abgasrezirkulation

4.3.4 Feuchte

Wird der Feuchtegehalt der Verbrennungsluft erhöht, sinkt die adiabate Flammtemperatur wegen der Zunahme der zu erwärmenden Masse. Auch hier erhöht sich der Einfluss mit den λ -Werten (vgl. 4.3.3). Systeme mit Abgasrezirkulation zeigen hier einen leicht schwächeren Einfluss. Dies erklärt sich durch den stärkeren relativen Anstieg der spezifischen Enthalpie bei tieferem Temperaturniveau.

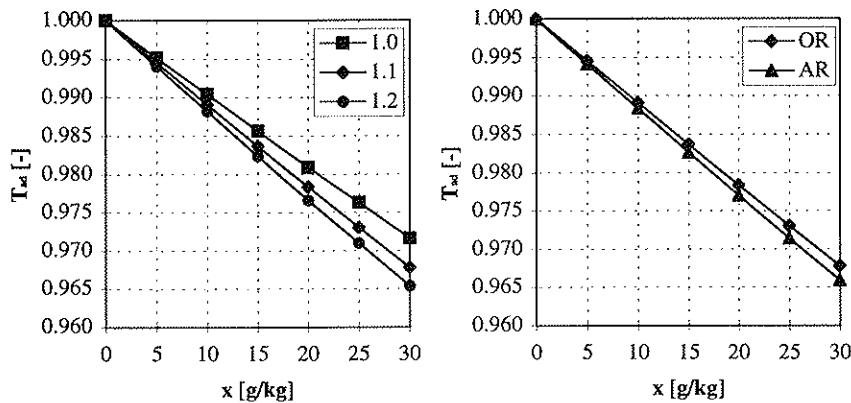


Abb. 4-9: Adiabate Flammtemperatur in Abhängigkeit von der Feuchte für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, $R=20\%$, $T_k=500^\circ\text{C}$) Abgasrezirkulation

4.3.5 Druck

Mit zunehmendem Druck erhöht sich die adiabate Flammtemperatur (Abb. 4-10). Dies erklärt sich mit der verminderten Dissoziation der Verbrennungsprodukte wie O_2 und H_2O . Bei tieferen Temperaturen, dh. höheren λ -Werten oder Rezirkulationsraten, ist die Dissoziation und der relative Effekt auch schwächer. Die Beeinflussung der adiabaten Flammtemperatur im Bereich von atmosphärischen Schwankungen ist aber klein.

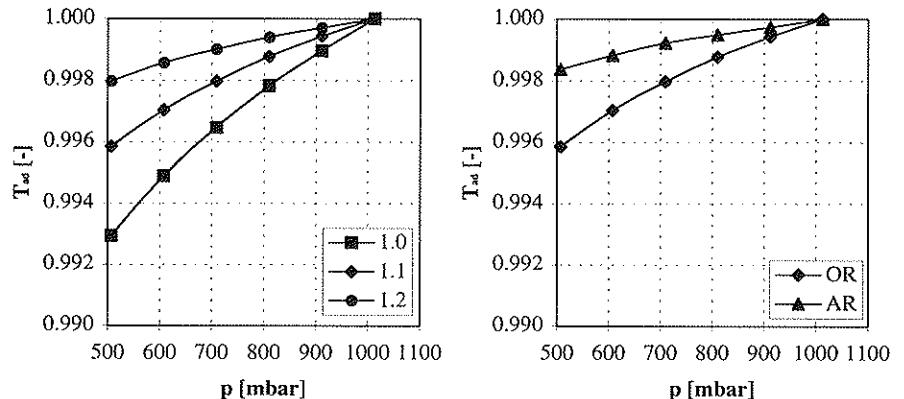


Abb. 4-10: Adiabate Flammtemperatur in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, $R=20\%$, $T_R=500^\circ C$) Abgasrezirkulation

4.4 Einflüsse auf die NO- und CO-Emissionen

4.4.1 Verbrennungsluftverhältnis

Das Verbrennungsluftverhältnis beeinflusst sowohl die NO-, als auch die CO-Werte (Abb. 4-11). Im überstöchiometrischen Bereich wirkt die Abnahme der adiabaten Flammtemperatur gegen die Zunahme des Sauerstoffpartialdruckes. Das NO-Maximum liegt im stöchiometrischen Bereich. Es verschiebt sich zu höheren Werten, wenn die Verweilzeit des Systems erhöht wird. Gemessene Charakteristiken zeigen ähnliche Verläufe [Flament, 1995], doch ist der Einfluss auf die NO-Werte geringer als berechnet, und das Maximum findet sich bei höheren λ -Werten. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass in realen Systemen starke Temperaturfluktuationen von einigen hundert Grad auftreten. Je näher man am stöchiometrischen Bereich liegt, desto kleiner werden diese infolge der Begrenzung der maximalen Flammtemperatur. Da der Beitrag der Fluktuationen zur NO-Bildung im Vergleich zum Mittelwert gross ist, werden die relativen Änderungen bei höheren λ -Werten kleiner [Stapf, 1995]. Im unterstöchiometrischen Bereich erkennt man einen starken Anstieg der

- Reaktionskinetische Untersuchungen

CO-Werte durch unvollständige Verbrennung. Dadurch verringert sich die Flammentemperatur und somit auch die NO-Bildung. Zwischen den beiden Berechnungsmodellen ist kein Unterschied in den Charakteristiken erkennbar.

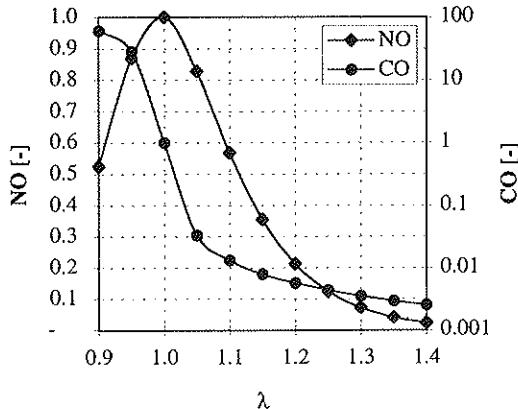


Abb. 4-11: Relative NO- und CO-Werte in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis

4.4.2 Rezirkulationsrate

Durch Rezirkulation von Abgas ergibt sich eine Senkung der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes und damit der NO-Bildung (Abb. 4-12). Tieferen Rezirkulationstemperaturen verstärken den reduzierenden Effekt. Die CO-Werte werden dabei ebenfalls gesenkt. In realen Systemen zeigt sich aber eher eine Zunahme von CO, wenn Zonen mit unvollständiger Verbrennung vorhanden sind. Auch hier ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Berechnungsmodellen.

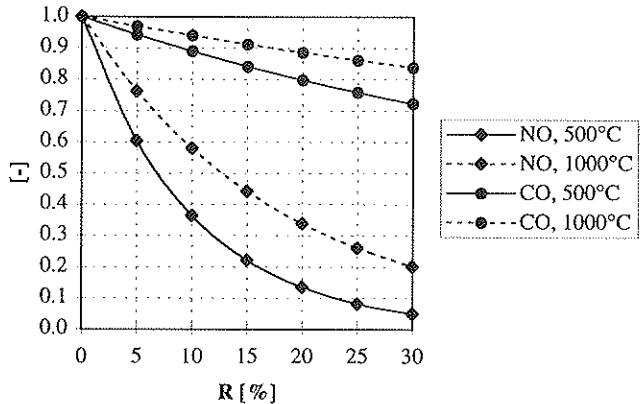


Abb. 4-12: Relative NO- und CO-Werte in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate für verschiedene Rezirkulationstemperaturen ($\lambda=1.1$)

4.4.3 Lufttemperatur

Mit zunehmender Lufttemperatur erhöhen sich die NO-Werte. Die relativen Änderungen werden dabei mit zunehmendem λ grösser (Abb. 4-13). Diese Tendenz ergibt sich aus dem Relativverhalten der adiabaten Flammentemperatur (4.3.3). Das Verhalten des Systems mit aktiver Rezirkulation ($R=\emptyset$) unterscheidet sich nur leicht von demjenigen ohne Rezirkulation. Ein deutlich anderes Verhalten zeigt das System mit passiver Rezirkulation. Durch die Beeinflussung der Rezirkulationsrate durch die Lufttemperatur (siehe 3.2.2) tritt ein gegenläufiger Effekt auf. Die NO-Werte sind deshalb nur leicht von der Lufttemperatur abhängig. Die Einflüsse sind beim Modell B generell etwas kleiner, es ergeben sich aber die gleichen Tendenzen.

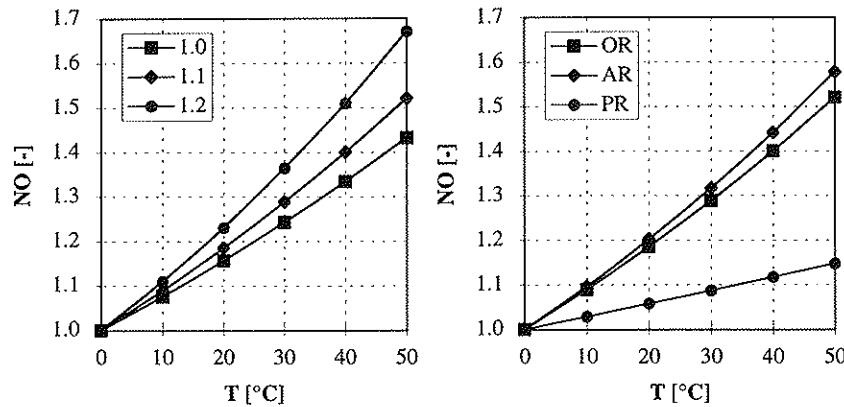


Abb. 4-13: Relative NO-Werte in Abhängigkeit von der Lufttemperatur für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR), mit aktiver (AR, $R=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) und passiver (PR, $R_0=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) Abgasrezykulation (Modell A)

Den Einfluss auf die CO-Werte zeigt Abb. 4-14. Man erkennt einen Anstieg mit zunehmender Temperatur (siehe 4.2). Für stöchiometrische Verbrennung ergibt sich ein stärkerer Einfluss als bei überstöchiometrischen Verhältnissen. Die Einflüsse sind beim passiven Abgasrezykulationssystem wiederum schwächer.

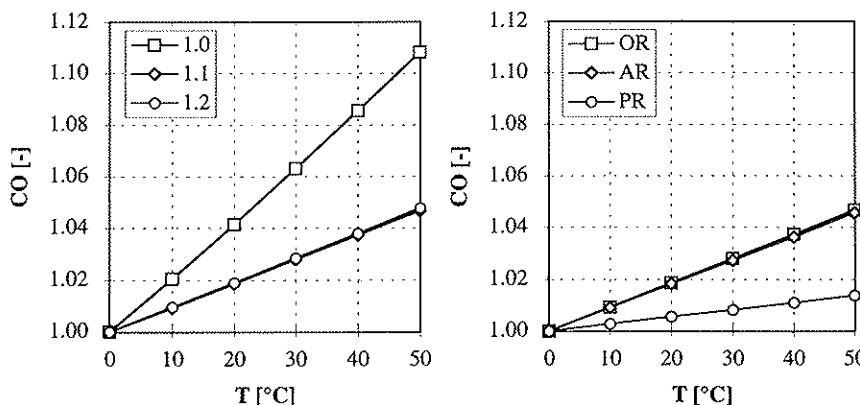


Abb. 4-14: Relative CO-Werte in Abhängigkeit von der Lufttemperatur für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR), mit aktiver (AR, $R=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) und passiver (PR, $R_0=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) Abgasrezykulation (Modell A)

4.4.4 Feuchte

Die aus der Beeinflussung der adiabaten Flammtemperatur sich ergebenden Tendenzen übertragen sich auch hier auf das Verhalten der NO-Werte. Höhere λ -Werte ergeben eine stärkere Abnahme der NO-Emissionen (siehe 4.3.4). Systeme mit Abgasrezykulation unterscheiden sich nur leicht von solchen ohne Abgasrezykulation. Die Art des Rezykulationssystems (aktiv oder passiv) spielt dabei keine Rolle, da die Rezykulationsrate feuchteunabhängig ist (3.2.3).

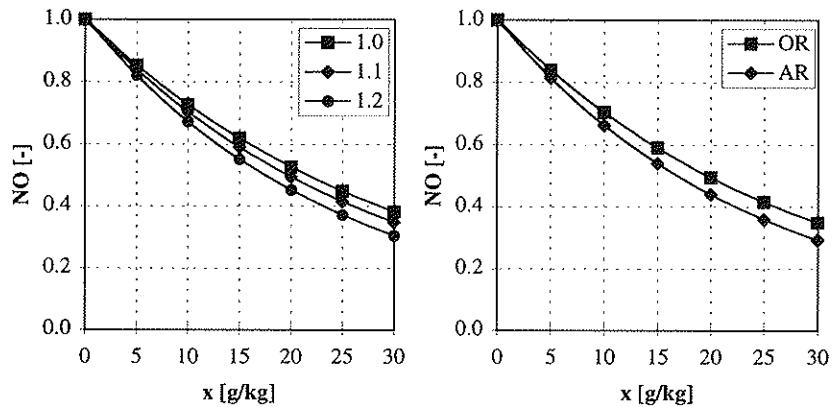


Abb. 4-15: Relative NO-Werte in Abhängigkeit von der Feuchte für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, $R=20\%$, $T_r=500^\circ\text{C}$) Abgasrezykulation (Modell A)

Die CO-Werte werden im Vergleich zu den NO-Werten schwächer beeinflusst. Mit zunehmender Feuchte sinken die Werte. Dabei ist praktisch kein Einfluss des Brennersystems oder der λ -Werte vorhanden. Nur bei stöchiometrischer Verbrennung zeigt sich ein stärkerer Einfluss auf die CO-Werte. Auch hier können die Tendenzen nur auf Systeme übertragen werden, welche keine Zonen mit unverbrannten Anteilen haben.

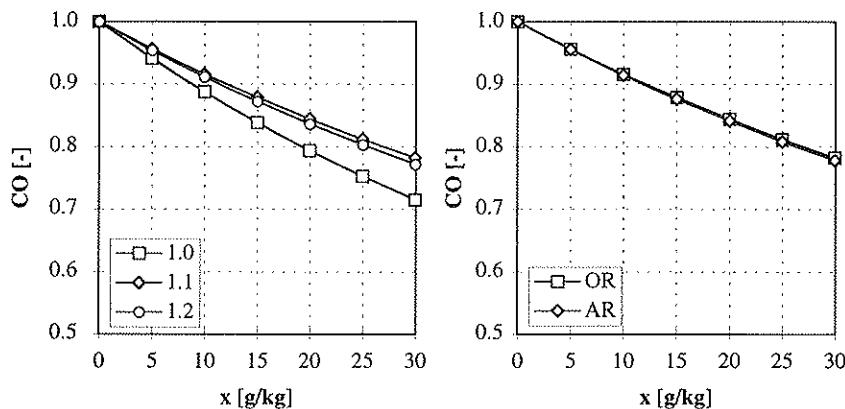


Abb. 4-16: Relative CO-Werte in Abhängigkeit von der Feuchte für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, $R=20\%$, $T_k=500^\circ\text{C}$) Abgasrecirkulation (Modell A)

4.4.5 Druck

Die NO-Werte nehmen beim Modell A mit dem Druck zu (Abb. 4-17). Die Beeinflussung läuft dabei über folgende Parameter:

- Verweilzeit
- Reaktionsgeschwindigkeit
- Adiabate Flammtemperatur

Die Verweilzeit hat dabei einen grossen Einfluss durch die proportionale Abhängigkeit vom Druck (Gl. 4.12). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Druckabhängigkeit der Konzentrationen von O, O₂, OH und N beeinflusst. Die adiabate Flammtemperatur ist dagegen von untergeordneter Bedeutung (4.3.5). Die Unterschiede für verschiedene Systeme und λ -Werte sind vernachlässigbar.

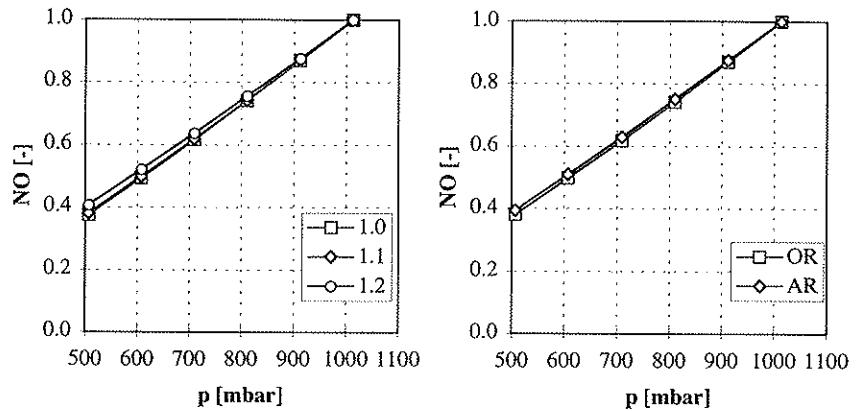


Abb. 4-17: Relative NO-Werte in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, $R=20\%$, $T_R=500^\circ\text{C}$) Abgasrezirkulation (Modell A)

Mit dem Modell B ergibt sich ein anderes Verhalten der NO-Werte (Abb. 4-18). Im oberen Druckbereich erkennt man eine Abnahme der NO-Werte mit steigendem Druck. Mit höherem λ wird diese dabei stärker. Im unteren Druckbereich ändert sich die NO-Tendenz. Offenbar zeigt sich hier eine Überlagerung von zwei gegenläufigen Effekten. Die Verbrennung läuft unter höherem Druck schneller ab. Dadurch werden die O- und OH-Konzentrationen ebenfalls rascher abgebaut, was zu tieferen NO-Werten führt. Die Unterschiede von Modell A und B zeigen sich in der Beeinflussung der O- und OH-Konzentrationen, da die Verweilzeiten sowie die adiabate Flammtemperatur in beiden Modellen identisch sind. Auch hier ergeben sich nur geringe Unterschiede bei verschiedenen Systemen und λ -Werten.

- Reaktionskinetische Untersuchungen

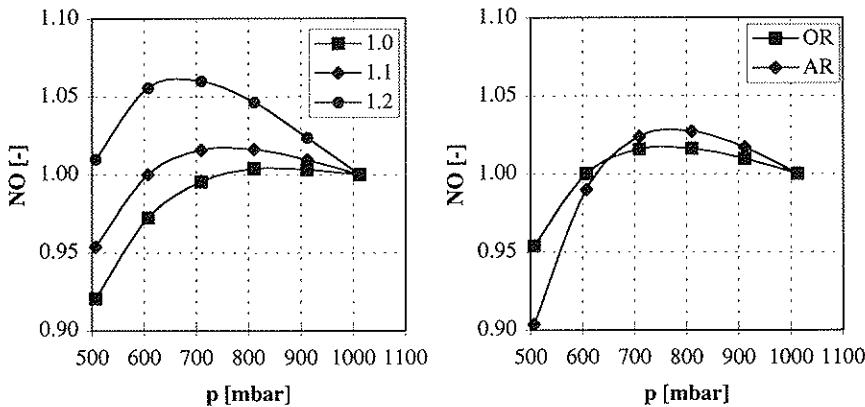


Abb. 4-18: Relative NO-Werte in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene λ -Werte und Brennersysteme ohne (OR) und mit (AR, $R=20\%$, $T_k=500^\circ\text{C}$) Abgasrezykulation (Modell B)

Bei den CO-Werten dagegen zeigt sich kein grosser Unterschied zwischen den verwendeten Berechnungsmodellen. Für überstöchiometrische Werte ergibt sich eine starke Zunahme mit sinkendem Druck. Für stöchiometrische Verbrennung ist diese Tendenz schwächer.

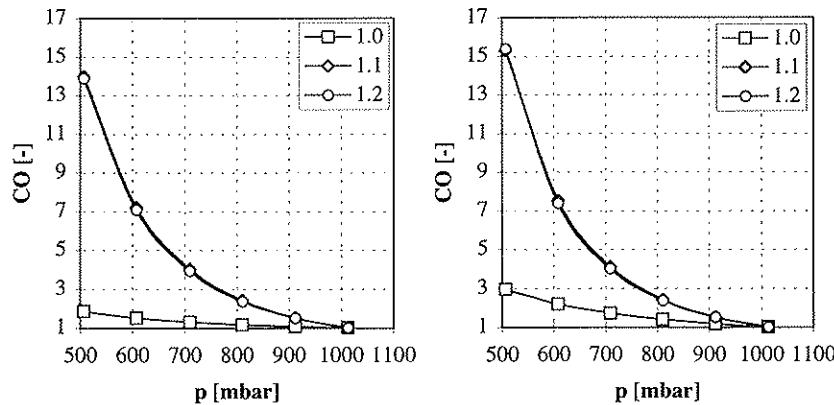


Abb. 4-19: Relative CO-Werte in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene λ -Werte und Berechnungsmodelle (Modell A links, Modell B rechts)

4.5 Diskussion der Ergebnisse

Temperatur, Feuchte und Druck beeinflussen die NO-Bildung über die adiabate Flammentemperatur sowie die O- und OH-Konzentrationen. Abb. 4-20 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen von O und OH über der adiabaten Flammentemperatur. Diese dienen als Ausgangswerte für das Modell A. Temperatur- und Feuchteinfluss sind praktisch identisch. Die OH-Werte sind dabei feuchtebedingt leicht erhöht. Die O- und OH-Konzentrationen nehmen mit der Flammentemperatur zu und verstärken so die NO-Bildung zusätzlich. Ein deutlich abweichendes Verhalten der Gleichgewichtswerte ergibt sich durch den Druck. Hier ist die Änderung der adiabaten Flammentemperatur klein im Verhältnis zur Konzentrationsänderung. Die NO-Bildung wird folglich vorwiegend über die O- und OH-Konzentrationen beeinflusst.

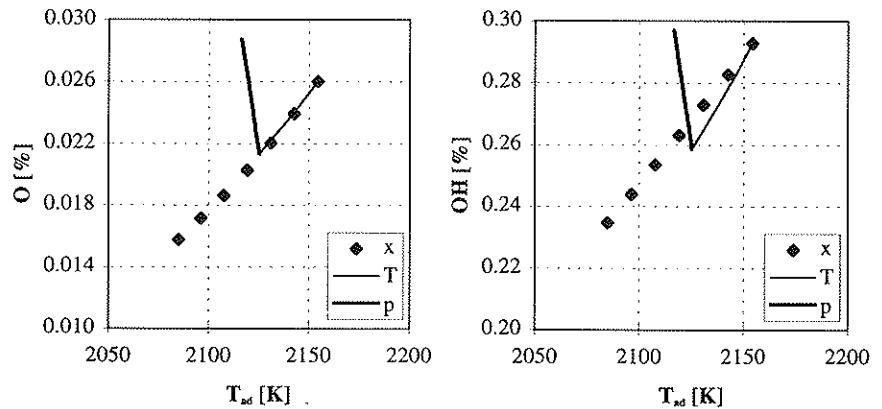


Abb. 4-20: Einfluss von Temperatur (0...50 °C), Feuchte (0...30 g/kg) und Druck (500...1013 mbar) auf die O- und OH-Gleichgewichtskonzentrationen aufgetragen über der jeweiligen adiabaten Flammentemperatur ($\lambda=1.1$)

Die erste Reaktion (Gl. 2.2) des thermischen NO-Mechanismus ist die langsamste und somit die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (2.4.1). Die druckabhängige Bildungsrate schreibt sich als:

$$\frac{dX_{NO}}{dt} = k_f \frac{p}{RT} X_{N_2} X_O \quad Gl. 4.14$$

Die O-Gleichgewichtskonzentration ist proportional zu $p^{0.43}$ ($\lambda=1.1$). Damit ergibt sich:

$$\frac{dX_{NO}}{dt} \sim p^{(1+0+(-0.43))} = p^{0.57} \quad Gl. 4.15$$

- Reaktionskinetische Untersuchungen

[Fenimore, 1970] erhält einen Exponenten von 0.5. Die Differenz erklärt sich durch die hier berücksichtigte Druckabhängigkeit der Flammentemperatur. [Knapp, 1994] zeigt, dass die NO-Bildungsraten vor allem im nahstöchiometrischen Bereich durch den Druck/Temperatur-Effekt erhöht werden. Da die Verweilzeit proportional zum Druck ist, ergibt sich hier für Modell A eine berechnete Abhängigkeit von $p^{1/4}$.

In Abb. 4-21 sind die Maximalwerte der O- und OH-Konzentrationen des Modells B aufgetragen. Die Werte liegen um ein Vielfaches über dem Gleichgewicht. Die OH-Werte werden durch die Feuchte leicht erhöht. Im Gegensatz zu Modell A führt der Feuchteeinfluss hier zu einer Erniedrigung der O-Konzentration. Der Druckeffekt auf die O- und OH-Konzentrationen ist schwach.

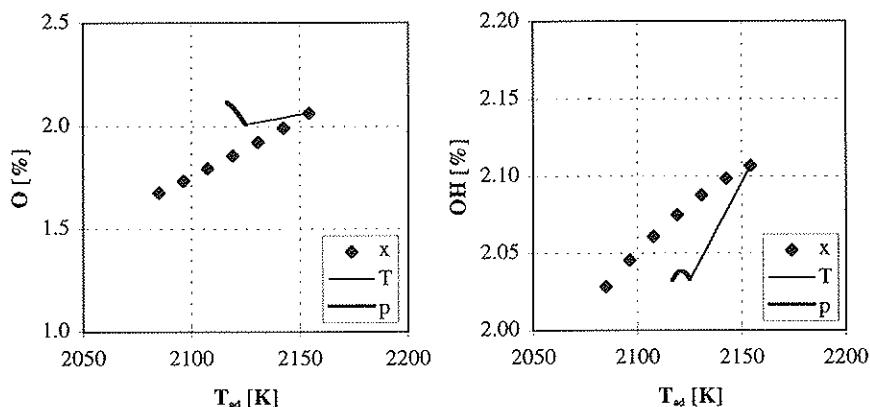


Abb. 4-21: Einfluss von Temperatur (0...50 °C), Feuchte (0...30 g/kg) und Druck (500...1013 mbar) auf die maximalen O- und OH-Konzentrationen von Modell B aufgetragen über der jeweiligen adiabaten Flammentemperatur ($\lambda=1.1$)

Die relativen Konzentrationsänderungen sind jedoch kleiner als beim Modell A. Dadurch wird der NO-Einfluss gegenüber Modell A vermindert (Abb. 4-22). Die Differenzen sind dabei für den Temperatureinfluss ($T_A \leftrightarrow T_B$) stärker als für den Feuchteeinfluss ($x_A \leftrightarrow x_B$). Im Gegensatz zum Modell B ist beim Modell A kein signifikanter Unterschied zwischen Temperatur- und Feuchteeffekt ($T_A \leftrightarrow x_A$) ersichtlich. Die feuchtebedingte Zunahme der OH-Konzentrationen hat für den erweiterten thermischen NO-Mechanismus offenbar keine direkte Wirkung. Beim Modell B hingegen führt der Feuchteeinfluss über erhöhte OH-Konzentrationen zu einer Absenkung von O und damit verbunden NO. Der Temperatureinfluss wirkt dabei nur über die adiabate Flammentemperatur ($T_B \leftrightarrow T$). Der Beitrag der Konzentrationsänderungen bei der feuchtebedingten NO-Abnahme liegt zwischen 10 und 20%.

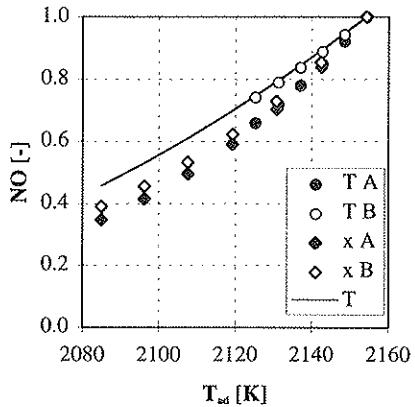


Abb. 4-22: Relative NO-Emissionen für Feuchte- und Temperatureinfluss der Modelle A und B im Vergleich zum reinen Temperatureinfluss über die Abhängigkeit von der adiabaten Flammtemperatur ($\lambda=1.1$)

Ein Zusammenstellung der Einflüsse auf die NO-Werte der beiden Berechnungsmodelle zeigt Abb. 4-23. Die Absolutwerte von Modell B sind wegen der erhöhten O- und OH-Konzentrationen größer. Der Druck ergibt bei den beiden Modellen einen unterschiedlichen Effekt. Beim Modell A zeigt sich eine starke Abhängigkeit, welche vor allem durch die Beeinflussung der Verweilzeit und der O-Konzentrationen erklärt werden kann. Beim Modell B ist der Druckeinfluss klein, der Verweilzeiteffekt wird durch den schnelleren Verbrennungsablauf mit zunehmendem Druck kompensiert.

- Reaktionskinetische Untersuchungen

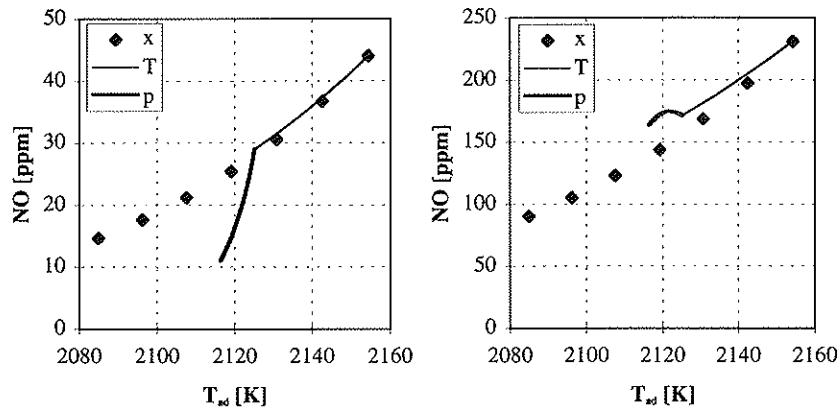


Abb. 4-23: Einfluss von Temperatur, Feuchte und Druck auf die NO-Konzentrationen über die Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur (Modell A links, Modell B rechts, $\lambda=1.1$)

5 Untersuchungen von Einflüssen auf die NOx- und CO-Emissionen von Kleinfeuerungen

5.1 Einfluss der Abgasrezirkulation auf die NOx- und CO-Emissionen bei Heizöl EL und Erdgas

Durch Rezirkulation von Abgasen wird eine Senkung der Flammentemperatur und des Sauerstoffpartialdruckes erreicht. Dies führt zu einer Reduktion von thermischem NOx. Die erreichbare Absenkung ist von verschiedenen Parametern abhängig:

- Brennstoff
- Rezirkulationstemperatur
- Art der Zuführung

5.1.1 Einfluss des Brennstoffes

Die Reduktion von NO durch Abgasrezirkulation ist abhängig vom Brennstoff [Ishimoto, 1985]. Bei Verwendung von Erdgas ergibt sich eine stärkere Absenkung der Werte als bei Heizöl EL. Dies erklärt sich durch die unterschiedliche NO-Bildung. Der thermische NO-Mechanismus liefert bei der nahstöchiometrischen Erdgasverbrennung den Hauptbeitrag [Steele et al., 1994]. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit erklärt das grosse Reduktionspotential der Abgasrezirkulation (vgl. 4.4.2). Im Gegensatz zum Erdgas enthält Heizöl EL organisch gebundenen Stickstoff, welcher bei der Verbrennung teilweise zu NO konvertiert wird (5.3). Damit verringert sich der durch die Abgasrezirkulation reduzierbare Anteil von thermischem NO. Bei Brennersystemen mit Abgasrezirkulation wird die Konversion von Brennstoffstickstoff verstärkt (5.3.1). Dies führt zusätzlich zu einer Verringerung des Reduktionspotentials. Dadurch kann aber erst ein Teil der Differenz zwischen den beiden Brennstoffen erklärt werden. Der Reduktionsfaktor ist für Erdgas auch bei Berücksichtigung des Brennstoffstickstoffes höher.

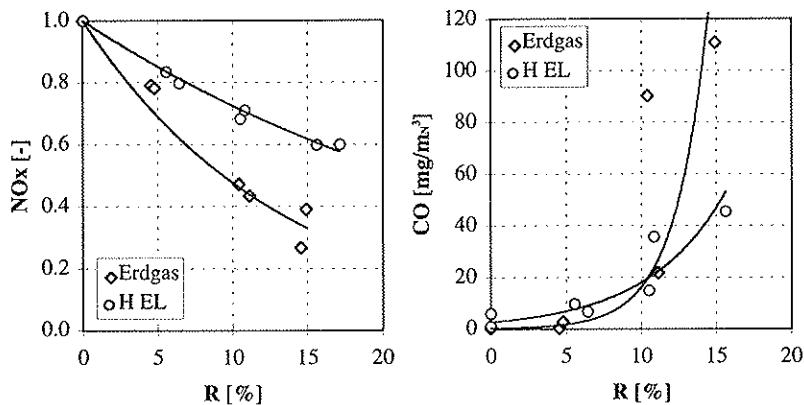


Abb. 5-1: NO- und CO-Emissionen in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate für Erdgas und Heizöl extraleicht (H EL) ($\lambda=1.2$, $T_k=70^\circ\text{C}$)

Die CO-Werte verhalten sich gegenläufig. Bei kleinen Rezirkulationsraten ergibt sich nur ein schwacher Anstieg der Emissionen. Im Bereich der Löschgrenze nehmen sie dagegen überproportional zu. Ein Vergleich mit den berechneten Werten von Kapitel 4.4.2 ist nicht möglich, da die Versuche mit einer sehr viel tieferen Rezirkulationstemperatur durchgeführt wurden. Dadurch ergibt sich ein tieferes Temperaturniveau und damit ein Anstieg der CO-Werte durch unvollständige Verbrennung (vgl. 4.2).

5.1.2 Einfluss der Rezirkulationstemperatur

Die durch die Abgasrezirkulation bewirkte Senkung der adiabaten Flammentemperatur (4.3.2) und die damit verbundenen Einflüsse auf die NO und CO-Emissionen (4.4.2) sind von der Temperatur des Rezirkulats abhängig. Abb. 5-2 zeigt die gemessenen Einflüsse der Rezirkulationstemperatur für Heizöl Extraleicht. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Tendenzen für Erdgas. Die NO- und CO-Werte nehmen mit der Rezirkulationstemperatur zu.

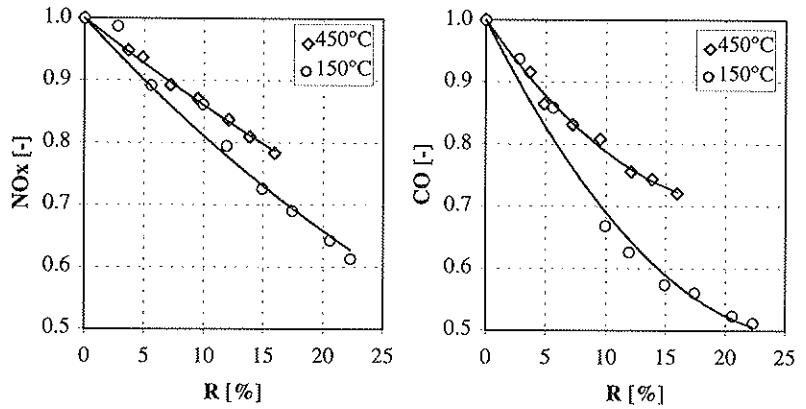


Abb. 5-2: NO- und CO-Emissionen in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate für verschiedene Rezirkulationstemperaturen (H EL, $\lambda=1.2$)

5.1.3 Einfluss der Art der Zuführung des rezirkulierten Abgases

Bei Systemen mit aktiver Rezirkulation ergibt sich eine homogene Vermischung des rückgeführten Abgases mit der Verbrennungsluft. Die Modellrechnungen gehen ebenfalls von einem homogenen Gemisch mit Abgas und Verbrennungsluft aus. Bei Systemen mit passiver Rezirkulation ergibt sich je nach Konstruktion nur eine teilweise Vermischung mit der Verbrennungsluft. Der Kühleffekt beschränkt sich somit nur auf Teilgebiete in der Flamme, was zu einer Verminderung des NO-Reduktionseffektes führt. Abb. 5-3 zeigt Messungen an einem Gasbrenner mit einer in Primär- und Sekundäranteil getrennten Zuleitung der Verbrennungsluft. Die Primärluft wird dabei der Kernzone, die Sekundärluft radial der Außenzone der Flamme zugeführt. Je nach Art der Vermischung des rezirkulierten Abgases mit der Primär- oder Sekundärluft, ergeben sich unterschiedliche Tendenzen der Emissionswerte. Bei Zuführung in die Kernzone der Flamme ergibt sich eine stärkere NO-Reduktion bei gleichzeitig geringerem Anstieg der CO-Werte. Dies erklärt sich durch die gezielte Senkung der Spitzentemperaturen in der Flamme. Die Rückführung in die Außenzone bewirkt eine Verringerung der Temperatur in Teilen der Ausbrandregion, womit ein Anstieg der CO-Werte verbunden ist. Untersuchungen von [Haase et al., 1993] an einem Ölfeuer ergeben ähnliche Tendenzen.

- Untersuchungen von Einflüssen auf die NOx- und CO-Emissionen von Kleinfeuerungen

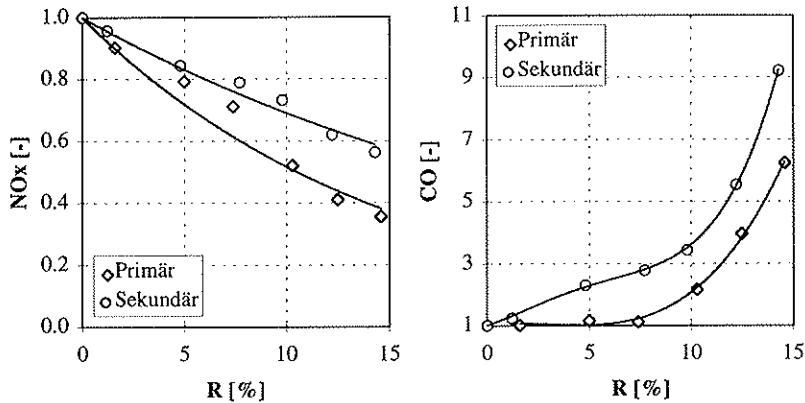


Abb. 5-3: NO- und CO-Emissionen in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate für unterschiedliche Arten der Zuführung des Abgases (Erdgas, $\lambda_{\text{primär}}=1$, $\lambda=1.4$, $T_R=70^\circ\text{C}$)

5.2 Einfluss der Kesselkonstruktion auf die NOx- und CO-Emissionen von Brennersystemen mit passiver Abgasrezirkulation

Die Emissionswerte eines Brenners können auf unterschiedlichen Kesseltypen sehr stark variieren. Dies ist eine bekannte Tatsache, obwohl kein dominanter Parameter bekannt ist [Teekaram, 1995]. Bei den Kesselkonstruktionen hat sich mit der Verschärfung der Emissionsgrenzwerte gemäss [LRV, 1991] das 3-Zug-Prinzip durchgesetzt, da mit diesen Kesseltypen tiefere NOx-Werte erreicht werden. Je nach Kesselkonstruktion herrschen Feuerraumtemperaturen zwischen 500°C und 1000°C, welche die Rezirkulationsrate eines passiven Brennersystems beeinflussen (3.2.3). Damit verbunden sind Änderungen der NOx- und CO-Emissionen. Abb. 5-4 zeigt die Emissionswerte eines Low NOx-Brenners auf sechs verschiedenen Kesseltypen, wovon vier mit 3-Zug-Prinzip und zwei mit Umkehrströmung arbeiten. Die massgebende Einflussgröße für die NOx-Werte ist die Feuerraumtemperatur, welche hier der Temperatur des Rezirkulats entspricht. Die Kesselkonstruktion wirkt sich demnach indirekt über die Beeinflussung des Rezirkulationssystems auf NOx aus. Die CO-Werte dagegen streuen ziemlich stark. Es ergibt sich eine leicht abnehmende Tendenz. Diese erklärt sich mit der Abnahme der Rezirkulationsrate (vgl. 5.1). Die grosse Streuung der Werte deutet aber auf weitere Einflüsse hin. Die CO-Oxidation ist im Gegensatz zur NO-Bildung sensibler auf das Temperaturprofil in der Ausbrandzone. Die Kesselgeometrie beeinflusst dieses, so dass eine Überlagerung zum Effekt der Feuerraumtemperatur auftritt.

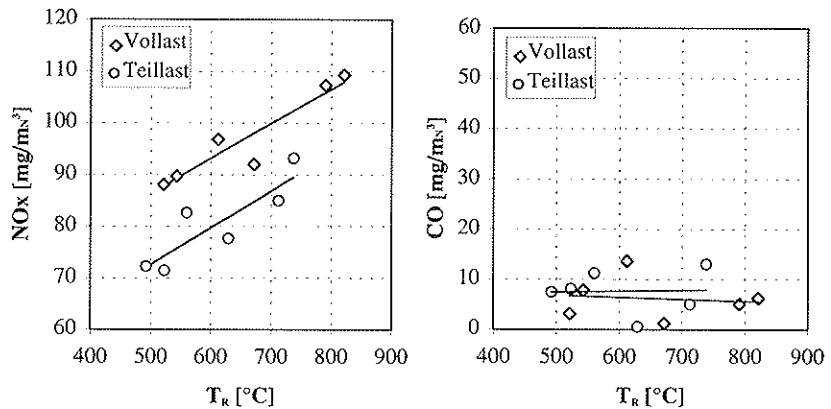


Abb. 5-4: NOx- und CO-Emissionen für unterschiedliche Kesselkonstruktionen in Abhängigkeit von der Feuerraumtemperatur (H EL, $\lambda=1.2$)

5.3 Konversion des Brennstoffstickstoffs von Heizöl EL

5.3.1 Einfluss des Brennersystems

Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff wird bei der Verbrennung teilweise zu NO konvertiert. Die NOx-Werte nehmen dabei mit dem Stickstoffgehalt linear zu. Aus der Steigung ergibt sich die Konversionsrate. Diese ist abhängig vom Brennersystem (Abb. 5-5). Für den Blaubrenner ergibt sich praktisch eine vollständige Umsetzung des Brennstoffstickstoffs, während der Gelbbrenner diesen nur zu etwa 60% konvertiert. Diese Unterschiede können durch die Art des Verbrennungsablaufes (Vormisch- oder Diffusionsverbrennung) erklärt werden. Die Umwandlung von Brennstoffstickstoff hängt stark von der lokalen Stöchiometrie ab (5.3.2). In turbulenten Diffusionsflammen verringert sich die Konversion gegenüber Vormischflammen aufgrund von Stöchiometrieschwankungen [Stapf, 1995]. Beim Blaubrenner wird durch die Rückführung von heißen Abgasen eine Vorverdampfung des Brennstoffes und damit eine vormischähnliche Verbrennung bewirkt. Gelbbrenner entsprechen turbulenten Diffusionsflammen.

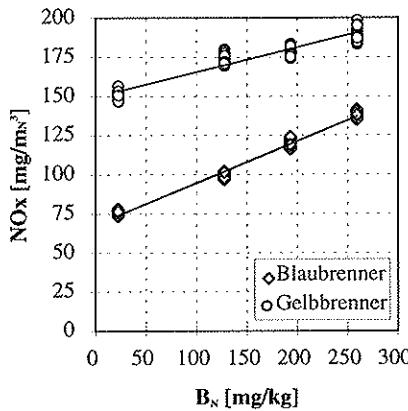


Abb. 5-5: NOx-Emissionen in Abhängigkeit vom Brennstoffstickstoffgehalt (H EL, $\lambda=1.2$)

5.3.2 Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses

Die Konversionsrate nimmt mit dem Verbrennungsluftverhältnis zu. Durch die Erhöhung der λ -Werte vermindern sich Zonen mit unterstöchiometrischer Verbrennung. Die NO-Reduktion wird dadurch abgeschwächt. Dies gilt sowohl für Blau- als auch für Gelbbrenner. Der Einfluss ist beim Blaubrenner aber deutlich schwächer, da die Umsetzung schon nahezu vollständig abläuft. Messungen an Schwerölflammen [Flament, 1995] und Feststofffeuerungen [Zelkowski, 1986] sowie Berechnungen mit dotierten Methangemischen [Stapf, 1995] ergeben ähnliche Tendenzen.

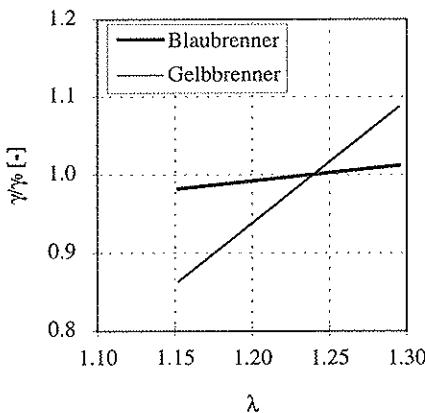


Abb. 5-6: Konversionsrate in Abhängigkeit von λ (H EL)

5.3.3 Einfluss der Feuerraumtemperatur

Untersuchungen mit höheren Feuerraumtemperaturen zeigen eine Zunahme der Konversionsrate (Abb. 5-7). Der Einfluss läuft dabei über die Anhebung des Temperaturniveaus in der Flamme. Beim Rezirkulationsbrenner wird dieser Effekt durch die Beeinflussung der Rezirkulationsrate zusätzlich verstärkt (3.2.3). Der Einfluss ist aber klein und es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Brennersystemen. Messungen von [Aho et al., 1995] an Kohlenstaubflammen ergeben ebenfalls eine leichte Zunahme der Konversionsrate mit der Temperatur.

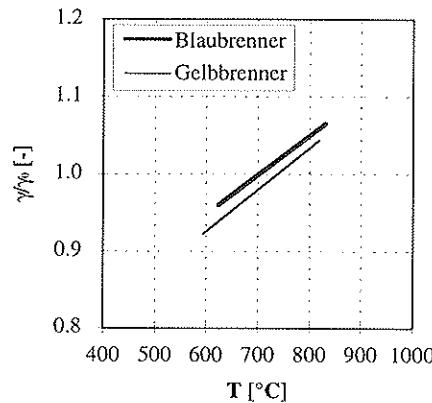


Abb. 5-7: Konversionsrate in Abhängigkeit von der Feuerraumtemperatur (H EL)

5.3.4 Einfluss der Feuchte

Die Feuchte beeinflusst die Konversionsrate nur unmerklich (Abb. 5-8). Zwischen den beiden Brennersystemen zeigt sich kein wesentlicher Unterschied.

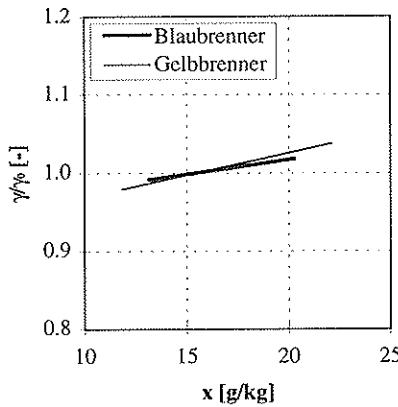


Abb. 5-8: Konversionsrate in Abhängigkeit von der Feuchte (H EL)

5.3.5 Einfluss des Luftdruckes

Der Luftdruckeinfluss auf die Konversionsrate wurde für den Blaubrenner untersucht (Abb. 5-9). Dabei kann nur eine leichte Zunahme mit dem Druck gemessen werden. Dadurch dass beim Blaubrenner praktisch keine NO-Reduktion in der Flamme stattfindet, tritt auch keine wesentliche Beeinflussung der Konversionsrate auf. [Aho et al., 1995] untersuchten ausführlich den Druckeinfluss auf die Konversionsrate von Kohlenstaubfeuerungen. Dabei ergibt sich eine gegenläufige Abhängigkeit. Es zeigt sich, dass die O- und OH-Radikale auch hier eine Schlüsselrolle bei der NO-Bildung spielen (vgl. mit 4.4.5).

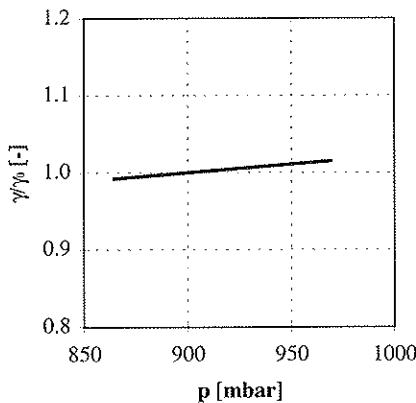


Abb. 5-9: Konversionsrate in Abhängigkeit vom Luftdruck (H EL, Blaubrenner)

5.4 Einfluss der Lufttemperatur

5.4.1 Grundlagen

Die reaktionskinetischen Berechnungen zeigen einen exponentiellen Zusammenhang zwischen thermischem NO und der Lufttemperatur (4.4.3). Dieser Ansatz wird für die Auswertung der experimentellen Daten verwendet.

$$NOx_{th} = NOx_0 e^{\alpha T}$$

Gl. 5.1

Der Temperaturexponent α wird aus einer linearen Regressionsanalyse bestimmt. Dazu muss Gl. 5.1 linearisiert werden.

$$\ln(NOx_{th}) = \ln(NOx_0) + \alpha T$$

Gl. 5.2

Da der Temperatureinfluss klein ist, ist die Bestimmung des Temperaturexponenten schwierig. Es sind von der Gesetzgebung her nur konstante Korrekturfaktoren bekannt ([BUWAL, 1992b], [DIN 4702, 1990]). Um diese Einflussfaktoren vergleichen zu können, sind Umrechnungen nötig.

Der Einflussfaktor ergibt sich aus der Ableitung von Gl. 5.1.

$$\frac{\partial NOx_{th}}{\partial T} = \alpha NOx_0 e^{\alpha T} = \alpha NOx_{th}$$

Gl. 5.3

Der gemessene NOx-Wert ist die Summe von thermischen Stickoxiden und Brennstoff-NOx.

$$NOx_m = NOx_{th} + NOx_{Br} = NOx_{th} + \gamma_N B_N$$

Gl. 5.4

Damit erhält man den Exponenten α aus dem gemessenen NOx-Wert und dem Einflussfaktor. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Konversionsrate vernachlässigt (5.3.3).

$$\alpha = \frac{\frac{\partial (NOx_m - \gamma_N B_N)}{\partial T}}{NOx_m - \gamma_N B_N} = \frac{\frac{\partial NOx_m}{\partial T} - \frac{\partial (\gamma_N B_N)}{\partial T}}{NOx_m - \gamma_N B_N} \approx \frac{\frac{\partial NOx_m}{\partial T}}{NOx_m - \gamma_N B_N}$$

Gl. 5.5

Der Einflussfaktor einer Einzelmessung wird aus Gl. 5.2 und Gl. 5.3 bestimmt. Den Temperaturexponenten mehrerer Messungen erhält man aus Gl. 5.5 mit einer linearen Regressionsrechnung. Damit wird der relative Fehler der Messgeräte berücksichtigt. Gl. 5.5 erlaubt zudem die Umrechnung von Einflussfaktoren aus Literaturangaben auf den Temperaturexponenten.

5.4.2 Versuchsaufbau und Messablauf

Der Versuchsaufbau sowie der Messablauf stützt sich auf die Empfehlungen und Vorschriften von [BUWAL, 1992a] und [DIN 4702, 1990]. Diese sind durch eigenen Richtlinien erweitert worden (9.2). Für die Versuche wurde ein TÜV-Prüfflammrohr mit Direktzugflamme verwendet. Ergänzende Messungen sind auch an einem EN-Prüfflammrohr mit Direkt- und Umkehrflamme gemacht worden. Fünf Blau- und drei Gelbbrennertypen mit einer Leistung von 20 kW wurden für die Untersuchungen eingesetzt. Bei den Blaubrennern handelt es sich ausschliesslich um Systeme mit passiver Abgasrezykulation. Der Stickstoffgehalt der verwendeten Prüfföle liegt in einem Bereich von 20 bis 260 mg/kg_{H_{EL}}. Ein Klimagerät ermöglicht die Einstellung der Lufttemperatur zwischen 5 und 60°C. Die Verbrennungslufttemperatur wird in der Nähe der Ansaugöffnungen sowie zu Kontrollzwecken nach dem Gebläse im Brennerrohr gemessen. Die Abgasmessungen stützen sich auf die Empfehlungen des BUWAL ([BUWAL, 1992a]). Es wird ausschliesslich trockenes Abgas analysiert nach folgenden Messverfahren:

- NO Elektrochemisch oder mittels Chemilumineszenz
- NO₂ Elektrochemisch oder mittels Chemilumineszenz
- CO Elektrochemisch
- O₂ Elektrochemisch oder paramagnetisch

Das Messprogramm ist so gestaltet, dass Referenzpunkte mehrmals durchlaufen werden, um die Stabilität der Emissionswerte und Messgeräte zu überprüfen.

5.4.3 Versuchsergebnisse

Aus den Berechnungen zeigt sich, dass der Temperaturexponent vom Verbrennungsluftverhältnis und vom Brennersystem abhängig ist (4.4.3). Die gemessenen Tendenzen (Abb. 5-10) bestätigen dies. Der Temperaturexponent nimmt mit λ zu. Aus energetischen Gründen ist es jedoch in der Praxis nicht möglich, in einem weiten λ -Bereich zu fahren [LRV, 1991]. Um die Abgasverluste gering zu halten, sind möglichst nahstöchiometrische Werte erforderlich, ohne dass dabei die Verbrennungsqualität verschlechtert wird. Üblich sind Werte um 1.16 (entspricht 3% O_{2u}). Brennersysteme mit passiver Abgasrezykulation zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Dies ist eine Folge der Beeinflussung der Rezykulationsrate, welche den Temperatureffekt kompensiert (vgl. 3.2.2 und 4.4.3).

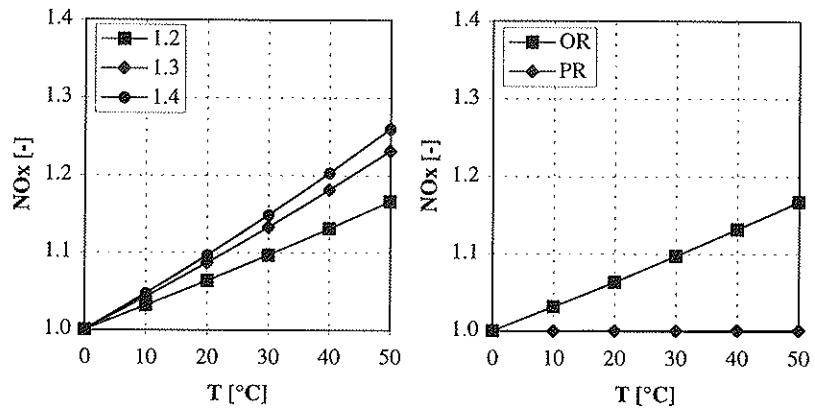


Abb. 5-10: NOx-Werte in Abhängigkeit von der Lufttemperatur für verschiedene Verbrennungsluftverhältnisse (links) und Brennersysteme (rechts) ohne (OR) und mit passiver (PR) Abgasrezykulation ($\lambda=1.16$)

Abb. 5-11 zeigt gemessene Einflussfaktoren für verschiedene Blau- und Gelbbrennertypen und unterschiedlichen Ölqualitäten (Variation des Stickstoffgehaltes). Bei den Blaubrennern handelt es sich ausschliesslich um passive Abgasrezykulationssysteme. Das linke Diagramm zeigt die Einflussfaktoren in Abhängigkeit vom gemessenen NOx-Wert. Im rechten Diagramm ist der Anteil des Brennstoff-NOx vom Messwert subtrahiert worden, um die Abhängigkeit vom thermischen NOx darzustellen. Die Konversionsrate ist dabei vom Brennertyp abhängig. Die Regressionsgeraden sind durch den Nullpunkt gelegt. Diese Bedingung ergibt sich aus Gl. 5.5. Die Werte der Gelbbrenner liegen auf einer Geraden. Die Steigung entspricht gerade dem Temperaturexponenten (Gl. 5.5). Bei den Blaubrennern ist kein eindeutiger Trend ersichtlich. Die Werte streuen relativ stark, da durch die Verminderung des Temperatureffektes die Einflussfaktoren im Bereich der Messauflösung liegen. Der Temperatureinfluss ist beim Blaubrenner nicht signifikant.

- Untersuchungen von Einflüssen auf die NOx- und CO-Emissionen von Kleinfeuerungen

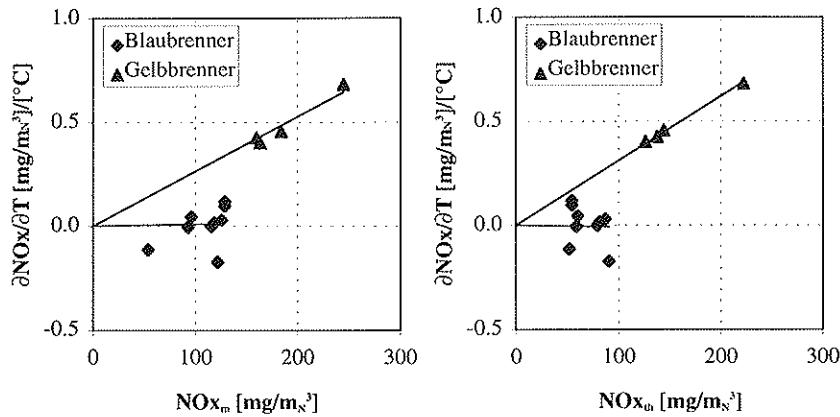


Abb. 5-11: Einflussfaktoren $\partial NOx / \partial T$ in Abhängigkeit vom gemessenen (links) und thermischen (rechts) NOx ($\lambda=1.16$)

Die CO-Werte nehmen mit der Lufttemperatur zu. Diese Tendenz ergibt sich auch aus den berechneten Werten. Abb. 5-12 zeigt die Mittelwerte der untersuchten Gelb- und Blaubrenner. Hingegen ist die Streuung der Werte so gross, dass keine statistisch zuverlässigen Aussagen über den Einfluss des Brennersystems gemacht werden können.

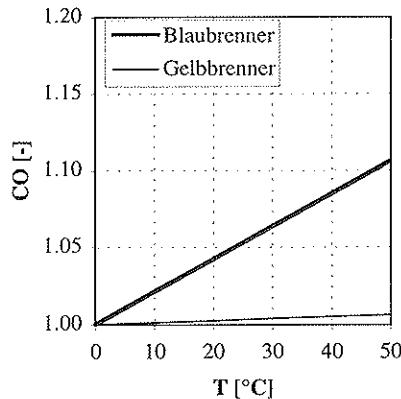


Abb. 5-12: CO-Werte in Abhängigkeit von der Lufttemperatur ($\lambda=1.16$)

5.5 Einfluss der Feuchte

5.5.1 Grundlagen

Die Darstellung sowie die Auswertung der Messungen des Feuchteinflusses erfolgt analog zum Temperatureinfluss. Aus den reaktionskinetischen Berechnungen ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen NO und der Feuchte (4.4.4). Entsprechend kann folgender Ansatz verwendet werden.

$$NOx_{th} = NOx_0 e^{bx}$$

Gl. 5.6

Der Feuchteexponent b wird aus einer linearen Regressionsanalyse bestimmt. Dazu muss Gl. 5.6 linearisiert werden.

$$\ln(NOx_{th}) = \ln(NOx_0) + bx$$

Gl. 5.7

Der Einflussfaktor ergibt sich aus Gl. 5.6.

$$\frac{\partial NOx_{th}}{\partial x} = bNOx_0 e^{bx} = bNOx_{th}$$

Gl. 5.8

Mit Gl. 5.4 erhält man den Exponenten b aus dem gemessenen NOx-Wert und dem Einflussfaktor. Unter Vernachlässigung des Feuchteinflusses auf die Konversionsrate ergibt sich.

$$b = \frac{\frac{\partial (NOx_m - \gamma_N B_N)}{\partial x}}{NOx_m - \gamma_N B_N} = \frac{\frac{\partial NOx_m}{\partial x} - \frac{\partial (\gamma_N B_N)}{\partial x}}{NOx_m - \gamma_N B_N} \approx \frac{\frac{\partial NOx_m}{\partial x}}{NOx_m - \gamma_N B_N}$$

Gl. 5.9

Der Einflussfaktor einer Einzelmessung wird aus Gl. 5.7 und Gl. 5.8 bestimmt. Den Temperaturexponenten mehrerer Messungen erhält man aus Gl. 5.9 mit einer linearen Regressionsrechnung. Damit wird der relative Fehler der Messgeräte berücksichtigt. Gl. 5.9 erlaubt zudem die Umrechnung von Einflussfaktoren aus Literaturangaben auf den Feuchteexponenten.

5.5.2 Versuchsaufbau und Messablauf

Der Versuchsaufbau ist identisch mit den Untersuchungen zum Lufttemperatureinfluss (5.4.2). Das Klimagerät ermöglicht Feuchtwerte von 1 bis 30 g/kg. Gemessen wird der Feuchtegehalt der Verbrennungsluft im Brennerrohr. Das Messprogramm ist so gestaltet, dass Referenzpunkte mehrmals durchlaufen werden, um die Stabilität der Emissionswerte und Messgeräte zu testen.

5.5.3 Versuchsergebnisse

Aus den reaktionskinetischen Berechnungen zeigt sich, dass der Feuchteexponent von λ und dem Brennersystem abhängig ist (4.4.4). Die experimentellen Werte zeigen ebenfalls eine leichte Abnahme des Exponenten mit λ . Hingegen ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten Brennersystemen.

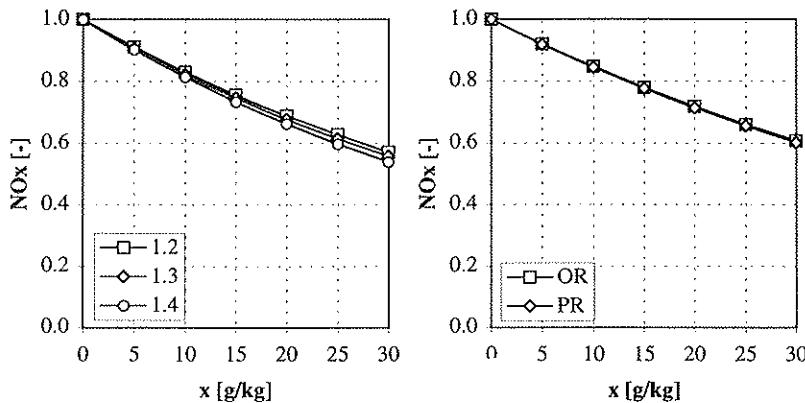


Abb. 5-13: NOx-Werte in Abhängigkeit von der Feuchte für verschiedene Verbrennungsluftverhältnisse (links) und Brennersysteme (rechts) ohne (OR) und mit passiver (PR) Abgasrezirkulation ($\lambda=1.16$)

In umfangreichen Untersuchungen sind die Einflussfaktoren mit verschiedenen Brennersystemen und Ölqualitäten (unterschiedlicher Stickstoffgehalt) bestimmt worden. Abb. 5-14 zeigt die gemessenen Einflussfaktoren in Abhängigkeit vom gemessenen (links) und dem thermischen (rechts) NOx. Die Regressionsgeraden sind dabei durch den Nullpunkt gelegt. Diese Bedingung erhält man aus Gl. 5.9. Es zeigt sich, dass sich durch die Darstellung der Abhängigkeit vom thermischen NOx ein einheitliches Verhalten der Brennersysteme ergibt. Aus der Steigung der Regressionsgeraden erhält man den Feuchteexponenten.

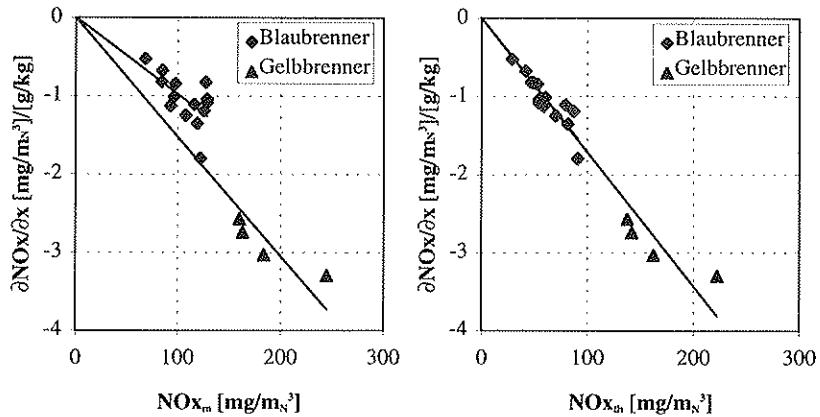


Abb. 5-14: Einflussfaktoren $\partial \text{NO}_x / \partial x$ in Abhängigkeit vom gemessenem (links) und thermischen (rechts) NO_x ($\lambda=1.16$)

Die CO-Werte nehmen mit der Feuchte zu. Dies steht im Gegensatz zu den berechneten Einflüssen, welche eine Abnahme der CO-Emissionen ergeben. Dies deutet auf Zonen mit tieferem Temperaturniveau hin, welche bei feuchtedingter Temperatursenkung zu einer Erhöhung von CO durch unvollständige Verbrennung führen (4.2). Wie beim Lufttemperatureinfluss zeigt sich auch hier eine grosse Streuung der gemessenen Einflüsse. Es kann deshalb nicht auf ein unterschiedliches Verhalten der Brennersysteme geschlossen werden.

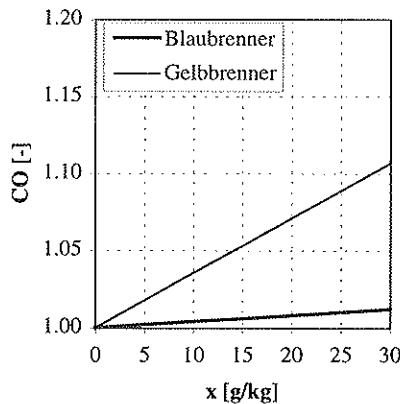


Abb. 5-15: CO-Werte in Abhängigkeit von der Feuchte ($\lambda=1.16$)

5.6 Einfluss des Luftdruckes

5.6.1 Grundlagen

Die reaktionskinetischen Berechnungen ergeben je nach Verbrennungsmodell unterschiedliche Tendenzen. In der Literatur über Flugzeugtriebwerke findet sich oft ein Potenzgesetz für die Beschreibung des Druckeinflusses [Washam et al., 1979]. Die Messungen zeigen ein leicht nichtlineares Verhalten der Emissionswerte. Es wird daher ein Potenzansatz für die Auswertung der Untersuchungen verwendet.

$$NOx_{th} = NOx_0 p^c$$

Gl. 5.10

Für die statistische Auswertung durch lineare Regression wird Gl. 5.10 linearisiert.

$$\ln(NOx_{th}) = \ln(NOx_0) + c \ln(p)$$

Gl. 5.11

Der Einflussfaktor des Luftdruckes ergibt sich aus Gl. 5.10.

$$\frac{\partial NOx_{th}}{\partial p} = \frac{NOx_0 p^c c}{p} = c \frac{NOx_{th}}{p}$$

Gl. 5.12

Mit Gl. 5.4 und unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit der Konversionsrate erhält man den Druckexponenten.

$$c = \frac{\frac{\partial NOx_{th}}{\partial p}}{\frac{NOx_{th}}{p}} = \frac{\frac{\partial (NOx_m - \gamma_N B_N)}{\partial p}}{\frac{NOx_m - \gamma_N B_N}{p}} = \frac{\frac{\partial NOx_m}{\partial p} - \frac{\partial (\gamma_N B_N)}{\partial p}}{\frac{NOx_m - \gamma_N B_N}{p}} \approx \frac{\frac{\partial NOx_m}{\partial p}}{\frac{NOx_m - \gamma_N B_N}{p}}$$

Gl. 5.13

Der Druckexponent c entspricht hier einem relativen Einflussfaktor.

5.6.2 Versuchsaufbau und Messablauf

Der Versuchsaufbau ist identisch mit den Untersuchungen zum Lufttemperatureinfluss (5.4.2). Die gesamte Anlage wird hingegen in einem Fahrzeug aufgebaut und auf fünf verschiedene Höhenlagen gefahren (Tab. 5.1). Wiederholungsmessungen auf einer Referenzhöhe dienen der Kontrolle der Stabilität der Emissionswerte und der Messgeräte. Die Messungen werden dabei nur bei konstanten Aussenbedingungen (Temperatur, Feuchte) durchgeführt.

Höhe [m.ü.M]	Mittlerer Luftdruck [mbar]
450	965
980	903
1200	879
1390	858
1650	831

Tab. 5.1: Messhöhen zur Untersuchung des Luftdruckeinflusses

5.6.3 Experimentelle Untersuchungen

Die Messungen sind mit verschiedenen Blau- und Gelbbrennern auf Direkt- und Umkehrzugkesseln durchgeführt worden. Bei den Blaubrennern zeigt sich dabei ein deutlicher Einfluss des Luftdruckes (Abb. 5-16). Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht dabei dem Druckexponenten. Dieser ist positiv, dh. die NOx-Werte nehmen mit dem Druck zu. Ein Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses ist nicht messbar. Beim Gelbbrenner ist der Druckeinfluss vernachlässigbar. Für das unterschiedliche Verhalten der beiden Brennersysteme gibt es in der Literatur einige Hinweise. Für unterstöchiometrische Verbrennung ist die O-Gleichgewichtskonzentration proportional zu p^1 [Knapp, 1994]. Damit wird die NO-Bildungsrate gemäss Gl. 4.15 druckunabhängig. Es verbleibt dann noch der Einfluss der Verweilzeit. Diese Abschwächung der Druckabhängigkeit könnte eine Teilerklärung des unterschiedlichen Verhaltens der beiden Brennertypen liefern. Von den beiden Verbrennungsmodellen beschreibt Modell A das Verhalten des Blaubrenners besser. Da beide Modelle einer Vormischverbrennung entsprechen, kann der Druckeinfluss des Gelbbrenners nicht befriedigend erklärt werden. Beim Blaubrenner treten keine zusätzlichen Effekte auf. Die Rezirkulationsrate (3.2.4) sowie die Feuerraumtemperatur (experimentell untersucht) sind druckunabhängig.

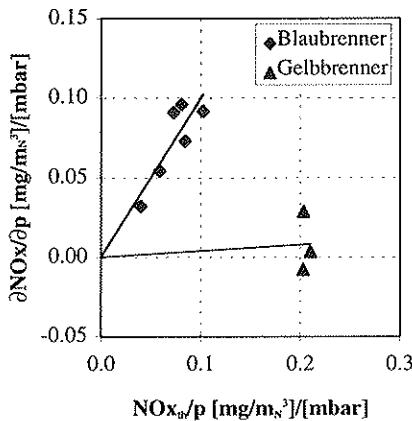


Abb. 5-16: Einflussfaktoren $\partial\text{NOx}/\partial p$ in Abhängigkeit vom thermischen NOx ($\lambda=1.16$)

Die CO-Werte zeigen eine starke Zunahme mit sinkendem Luftdruck (Abb. 5-17). Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Tendenzen. Die Streuung der Werte ist aber bei beiden Brennersystemen relativ gross.

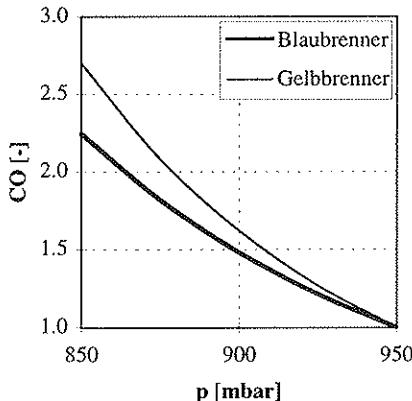


Abb. 5-17: CO-Werte in Abhängigkeit vom Luftdruck ($\lambda=1.16$)

6 Auswertung der Versuchsergebnisse

6.1 Formel zur Korrektur von Messwerten auf einen Referenzzustand

6.1.1 Definition des Referenzzustandes

Je nach Korrekturformel ([DIN 4702, 1990], [CEN/TC 57], [Claudel, 1992] und [BUWAL, 1992b]) werden unterschiedliche Referenzzustände definiert. Ein Vergleich von normierten Messwerten ist aber nur dann möglich, wenn diese auf dieselben Referenzwerte bezogen werden. Zudem sollte der Referenzzustand „typischen“ Messbedingungen entsprechen, da dadurch die Korrekturen und die damit verbundenen Unsicherheiten klein bleiben. Die Referenztemperatur liegt einheitlich bei 20 °C. Bei der Feuchte werden hingegen Referenzwerte zwischen 6 und 10 g/kg verwendet. Eine Analyse von Meteodataen verschiedener Orte der Schweiz zeigt, dass die Mittelwerte der Feuchte von der Höhenlage abhängen. Zudem entspricht der Jahresmittelwert in den meisten Fällen auch dem häufigst auftretenden Wert (Abb. 6-1).

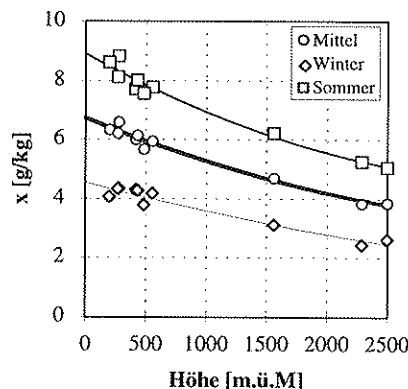


Abb. 6-1: Mittelwerte der Feuchte in Abhängigkeit von der Höhenlage [SMA]

Der Grossteil der Prüflabors und Anlagen liegt auf einer Höhe von etwa 500 m.ü.M. Ein Referenzwert von 6 g/kg ist deshalb sinnvoll. Der entsprechende mittlere Luftdruck beträgt 960 mbar. Der Vorschlag des [BUWAL, 1992b] definiert den Referenzstickstoffgehalt für Heizöl EL mit 140 mg/kg_{H_{EL}}. Der Durchschnitt der von der EMPA im Jahre 1989 untersuchten Heizöle EL liegt bei 160 mg/kg_{H_{EL}} [Gartenmann, 1990]. Wir gehen in der Folge von folgenden Referenzwerten aus:

- Auswertung der Versuchsergebnisse

Temperatur	20 °C
Feuchte	6 g/kg
Druck	960 mbar
Brennstoffstickstoffgehalt	140 mg/kg _{H, El.}

Tab. 6.1: Definition eines Referenzzustandes für die NOx-Korrekturformel

6.1.2 Korrekturformel

Aus den experimentellen Untersuchungen ist es nun möglich, eine Korrekturformel herzuleiten, welche die Einflüsse von Temperatur, Feuchte und Luftdruck auf die NOx-Emissionen von Ölfeuerungen berücksichtigt. Der Messwert setzt sich zusammen aus thermischen und Brennstoff-NOx (Gl. 5.4). Die thermischen Stickoxide können als Produkte der Einzeleinflüsse beschrieben werden. Die Konversionsrate wird als konstant angenommen.

$$NOx_m = NOx_0 e^{aT} e^{bx} p^c + \gamma_N B_N \quad Gl. 6.1$$

Der Referenzwert schreibt sich analog.

$$NOx_{ref} = NOx_0 e^{aT_{ref}} e^{bx_{ref}} p_{ref}^c + \gamma_N B_{N,ref} \quad Gl. 6.2$$

Somit ergibt sich die allgemeine Korrekturformel.

$$NOx_{ref} = (NOx_m - \gamma_N B_N) e^{a(T_{ref}-T)} e^{b(x_{ref}-x)} \left(\frac{p_{ref}}{p} \right)^c + \gamma_N B_{N,ref} \quad Gl. 6.3$$

Die Exponenten sowie die Konversionsrate sind abhängig vom Brennersystem. Tab. 6.2 gibt eine Übersicht der Werte, welche unseren Messungen entsprechen:

	Einheit	Blaubrenner	±95 %	Gelbbrenner	±95 %
a	[°C] ⁻¹	0.0000	0.0010	0.0031	0.0001
b	[g/kg] ⁻¹	-0.017	0.0013	-0.017	0.0032
c	[-]	0.99	0.18	0.04	0.23
γ_N	[mg/m _N ³]/[mg/kg]	0.265	0.004	0.157	0.008

Tab. 6.2: Zahlenwerte der Exponenten und der Konversionsrate mit zugehörigen 95%-Vertrauensintervallen von Gl. 6.3

Einzelne Einflüsse können je nach Brennersystem vernachlässigt werden. Für den Blaubrenner erhält man somit folgende Korrekturformel:

$$NOx_{ref} = (NOx_m - 0.27B_N) e^{-0.017(x_{ref}-x)} \left(\frac{P_{ref}}{P} \right) + 0.27B_{N,ref}$$

Gl. 6.4

Für den Gelbbrenner gilt:

$$NOx_{ref} = (NOx_m - 0.16B_N) e^{0.003(T_{ref}-T)} e^{-0.017(x_{ref}-x)} + 0.16B_{N,ref}$$

Gl. 6.5

6.1.3 Vergleich von Temperatur- und Feuchteinfluss

Aus den reaktionskinetischen Berechnungen zeigt sich eine leichte Differenz zwischen Feuchte- und Temperatureinfluss (4.5). Die gemessenen Einflussfaktoren des Gelbbrenners gemäss Gl. 5.3 und Gl. 5.8 kann man durch Umrechnung auf die gemeinsame Bezugsgröße adiabate Flammen temperatur (2.1) vergleichend darstellen (Tab. 6.3). Die so ermittelten relativen Einflussfaktoren sind unter Berücksichtigung der Messtoleranz identisch. Für atmosphärische Feuchtebereiche ist folglich kein Unterschied zum Temperatureinfluss feststellbar.

	Einheit	Einflussgröße	Gelbbrenner
$(\partial NOx_{th}/\partial T_{ad})/ NOx_{th}$	[-]/[°C]	Temperatur	0.0049
$(\partial NOx_{th}/\partial T_{ad})/ NOx_{th}$	[-]/[°C]	Feuchte	0.0051

Tab. 6.3: Vergleich der auf die adiabate Flammentemperatur bezogenen relativen Einflussfaktoren von Temperatur und Feuchte des Gelbbrenners ($\lambda=1.16$, $T_{ref}=20^{\circ}\text{C}$, $x_{ref}=6\text{ g/kg}$)

6.1.4 Vergleich mit anderen Korrekturformeln

Einen Vergleich der von uns aufgestellten Korrekturformeln für Blau- und Gelbbrenner (Gl. 6.4 und Gl. 6.5) mit aktuellen Vorschlägen der Schweiz ([BUWAL, 1992b]), Deutschland ([CEN/TC 57]) und von CETIAT ([Claudel, 1992]) zeigen Abb. 6-2 und Abb. 6-3. Dargestellt sind die Einflussfaktoren über dem NOx-Messwert. Für die Temperaturkorrektur werden konstante Werte vorgeschlagen. Diese liegen im hohen Emissionsbereich in der Nähe unserer Geraden für den Gelbbrenner. Bei tiefen Messwerten ist die Übereinstimmung unbefriedigend. Die Vernachlässigbarkeit des Temperatureinflusses des Blaubrenners wird in den anderen Korrekturformeln nicht berücksichtigt.

- Auswertung der Versuchsergebnisse

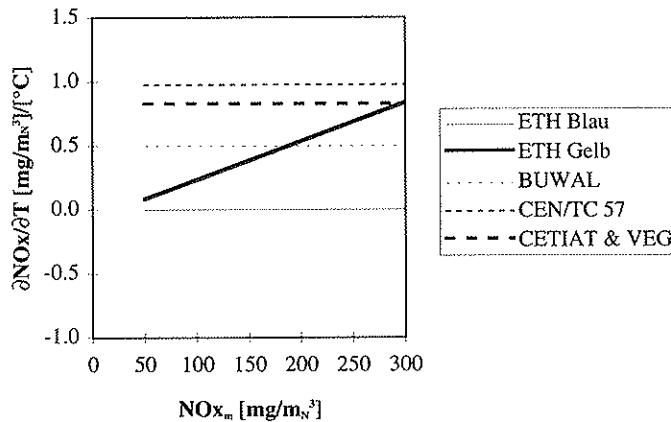


Abb. 6-2: Temperatureinflussfaktoren verschiedener Korrekturformeln (H_{EL} , $T_{ref}=20^\circ\text{C}$, $B_{N,ref}=140 \text{ mg/kg}_{H_{EL}}$)

Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich beim Feuchteeinflussfaktor. Mit Ausnahme von BUWAL wird eine Abhängigkeit vom NOx-Messwert berücksichtigt. Die Steigung der Geraden ist sehr ähnlich, hingegen ergeben sich Unterschiede beim Nullwert. Im Bereich des LRV-Grenzwertes zeigt sich die beste Übereinstimmung der verschiedenen Einflussfaktoren. Dies gilt nicht für den Vorschlag von CEN/TC 57, der hier die grösste Abweichung zeigt. Die Verschiebung der Geraden zwischen Gelb- und Blaubrenner ergibt sich durch die unterschiedlichen Konversionsraten.

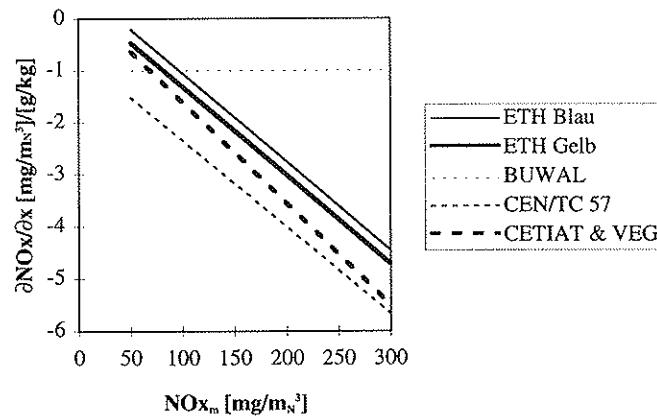


Abb. 6-3: Feuchteeinflussfaktoren verschiedener Korrekturformeln (H_{EL} , $x_{ref}=6 \text{ g/kg}$, $B_{N,ref}=140 \text{ mg/kg}_{H_{EL}}$)

6.2 Vergleich mit Literaturergebnissen

6.2.1 Untersuchungen an Öl- und Gasbrennern

Umfangreiche Untersuchungen mit konventionellen Öl- und Gasbrennern (atmosphärische und Gebläsebrenner) sind von GASTEC und CETIAT durchgeführt worden [Claudel, 1992]. Dieser Datensatz ist die Grundlage für die in 6.1.3 behandelte Korrekturformel. Abb. 6-4 zeigt die gemessenen Einflussfaktoren. Die Streuung der Werte ist relativ gross, bedingt durch die kleine Variation von Temperatur und Feuchte bei den Untersuchungen. Es ist kein Unterschied im Verhalten zwischen Öl- und Gasbrenner erkennbar. Bei beiden Einflussgrößen zeigt sich ein deutlicher Trend.

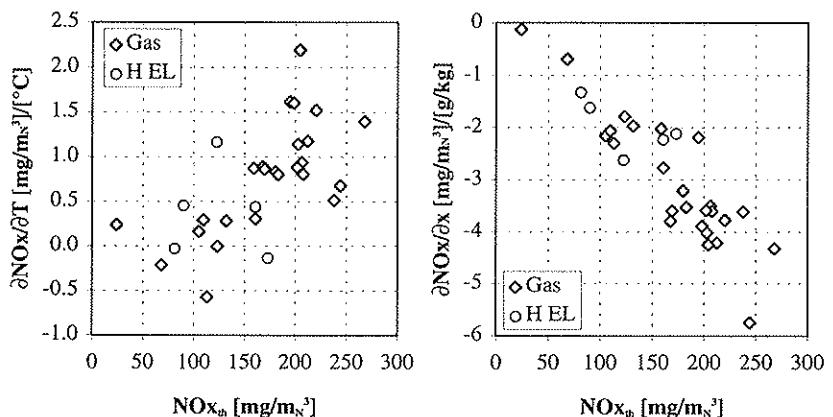


Abb. 6-4: Temperatur- und Feuchteeinflussfaktoren in Abhängigkeit vom thermischen NOx für Öl- und Gasbrenner [Claudel, 1992]

An der EMPA sind ebenfalls Untersuchungen sowohl mit konventionellen (Gelbbrenner), als auch mit modernen Low NOx-Brennern (Blaubrenner) mit passiver Abgasrezirkulation durchgeführt worden. Auch hier ergibt sich bezüglich des Temperatureinflusses ein unterschiedliches Verhalten der beiden Brennersysteme (Abb. 6-5).

- Auswertung der Versuchsergebnisse

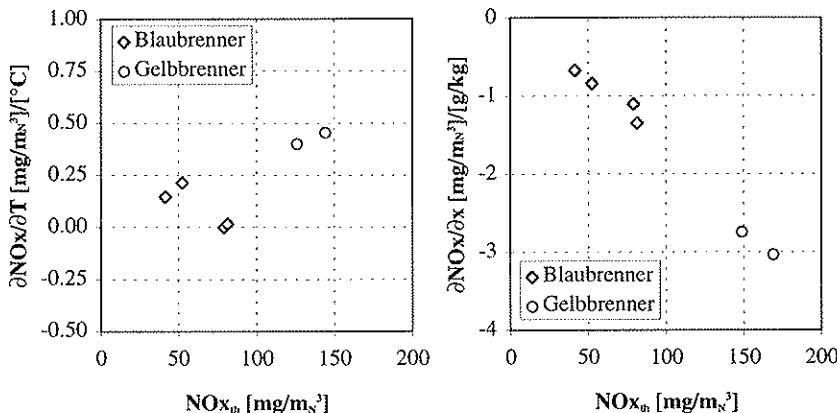


Abb. 6-5: Temperatur- und Feuchteeinflussfaktoren in Abhängigkeit vom thermischen NOx-für Blau- und Gelbbrenner (H E L) [EMPA, 1991]

Eine Zusammenstellung der mit linearer Regression bestimmten Temperatur- und Feuchteexponenten zeigt Tab. 6.4. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Exponenten in Tab. 6.2.

	a	$\pm 95\%$	b	$\pm 95\%$
Gasbrenner (CETIAT)	0.005	0.001	-0.018	0.001
Ölbrenner (CETIAT)	0.003	0.005	-0.015	0.005
Ölbrenner (EMPA)	0.003	0.0002	-0.018	0.003
Low NOx Öl brenner (EMPA)	0.001	0.003	-0.016	0.002

Tab. 6.4: Temperatur- und Feuchteexponenten aus Untersuchungen von CETIAT und der EMPA

6.2.2 Untersuchungen an Industriegasbrennern und Flugtriebwerken

Der Einfluss der Luftvorwärmtemperatur auf die NOx-Emissionen bei Wärme- und Wärmebehandlungsöfen mit Gasbrennstoffen wird in der Gesetzgebung durch eine angepasste Grenzwertkurve berücksichtigt [LRV, 1991]. Tab. 6.5 zeigt dazu vergleichend gemessene Temperaturexponenten aus verschiedenen Literaturangaben.

Literaturquelle	Luftvorwärmung [°C]	a [°C] ⁻¹
[LRV, 1991]	100...650	0.0035
[Beckervordersandforth et al, 1986]	20...600	0.002...0.004
[Flamme et al., 1989]	20...1000	0.001...0.005
[Kircher, 1986]	200...1400	0.002

Tab. 6.5: Temperaturexponenten von Industriegasbrennern mit Luftvorwärmung: Vergleich von Gesetzgebung und Messwerten

Der Temperaturexponent der Gesetzgebung entspricht in etwa dem Mittelwert der gemessenen Werte. Er ist zudem praktisch identisch mit dem gemessenen Wert für Gelbbrenner.

Für Flugzeugtriebwerke sind die Einflüsse der Umgebungsbedingungen auf die Schadstoffemissionen in umfangreichen Tests untersucht worden. Um Vergleiche mit Ölfernern anstellen zu können, muss berücksichtigt werden, dass Druck und Temperatur der Verbrennungsluft die Eintrittsbedingungen der Brennkammer je nach Druckverhältnis unterschiedlich stark beeinflussen. Der Temperaturexponent nimmt mit dem Druckverhältnis zu, wogegen der Feuchteexponent konstant bleibt [Donovan, 1978]. Die Brennkammereintrittstemperatur erweist sich dabei als dominanter Parameter für die NOx-Bildung [Blazowski et al., 1975]. In Tab. 6.6 sind die Literaturwerte der Exponenten der Umgebungseinflussparameter für Flugzeugtriebwerke zusammengestellt.

Literaturquelle	a [°C] ⁻¹	b [g/kg] ⁻¹	c [-]
[Donovan, 1978]	0.0033+0.0002 p	-0.01868	-
[Washam et al., 1979]	-	-	1
[Mularz et al., 1975a]	-	-	0.27...0.70
[Mularz et al., 1975b]	-	-	0.13...0.59
[Rubins, 1976]	0.0031...0.0047	-0.019	0.29...1.5

Tab. 6.6: Exponenten der Umgebungseinflüsse für Flugzeugtriebwerke

Temperatur- und Feuchteexponenten sind praktisch identisch mit den Werten des Gelbbrenners. Der Druckeinfluss ist je nach Brennerkonstruktion unterschiedlich gross. [Blazowski et al., 1975] zeigt, dass der Druckexponent mit der Primärluftzahl zunimmt.

7 Schlussfolgerungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeföhrten experimentellen Untersuchungen befassen sich mit dem Einfluss von Temperatur, Feuchte und Druck der Verbrennungsluft auf die Schadstoffemissionen von Ölfeuerungen. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten der Low NOx-Brenner. Im unteren Leistungsbereich (<100kW) verwendet man passive Abgasrezykulationssysteme zur Emissionsminderung. Aus experimentellen Untersuchungen ergeben sich Einflüsse auf die Stickoxidemissionen, welche in Form einer neuen Korrekturformel erfasst werden können, wobei zwischen Gelb- und Blaubrenner unterschieden und der Stickstoffgehalt berücksichtigt werden muss. Die neue Korrekturformel unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich von bestehenden Vorschlägen. Diesen Beobachtungen werden nun die zugrundeliegenden Phänomene einer genaueren Betrachtung unterworfen. Es zeigt sich, dass die Konversionsrate des Brennstoffstickstoffes zu Stickoxid, die Gemischzusammensetzung Brennstoff-Luft sowie die Temperatur im Reaktionsraum die hauptsächlichen Einflussgrößen sind. Die letzteren beiden sind nun aber sehr wesentlich von der Rezykulationsrate Abgas/Frischluft abhängig. Diese ihrerseits kann durch das Modell der Strahlpumpe verstanden werden.

Der Zusammenhang zwischen Rezykulation und Schadstoffemissionen wurde experimentell untersucht. Der NO-Reduktionsgrad ist abhängig vom Brennstoff, der Rezykulationsrate, Rezyklationstemperatur und Art der Rückführung. Bei den Stickoxiden muss dabei zwischen thermisch bedingten und brennstoffbedingten unterschieden werden.

Die Konversionsrate von Brennstoffstickstoff ist in erster Näherung nur vom Brennersystem abhängig. Beim Gelbbrenner beträgt sie 60%, währenddem beim Blaubrenner eine vollständige Umsetzung erfolgt. Die in der Folge diskutierten Einflüsse beziehen sich nur auf thermische Stickoxide.

Reaktionskinetische Berechnungen mit einem Kolbenströmlungsreaktormodell zeigen die Einflüsse auf die thermische NO-Bildung auf. Temperatur und Feuchte wirken über die Beeinflussung der Flammentemperatur und der Konzentrationen von O und OH. Die feuchtebedingte Erhöhung des Wassergehaltes in der Flamme ergibt für atmosphärische Bereiche keinen signifikanten Effekt. Der Druck beeinflusst die Bildungsgeschwindigkeit von NO und die Verweilzeit. Der Einfluss ist jedoch abhängig vom verwendeten Verbrennungsmodell.

Zwischen Blau- und Gelbbrenner zeigen sich Unterschiede beim Temperatur- und Druckeinfluss. Die Erhöhung der Rezykulationsrate mit der Lufttemperatur ergibt eine Abschwächung des Einflussfaktors, so dass der Temperatureffekt vernachlässigt werden kann. Im Gegensatz zum Blaubrenner kann beim Gelbbrenner keine Druckabhängigkeit der Stickoxidemissionen gemessen werden, was eine Folge des unterschiedlichen Verbrennungsablaufes ist. Der Feuchteinfluss ist für Blau- und Gelbbrenner identisch.

Die auf die adiabate Flammtemperatur bezogenen Einflussfaktoren von Temperatur und Feuchte des Gelbbrenners sind identisch. Für atmosphärische Feuchtbereiche ist kein Unterschied zum Temperatureinfluss messbar.

Zwischen den Einflussgrößen ist keine Interaktion messbar. Die Stickoxidwerte können folglich als Funktion der Produkte der Einzeleinflüsse geschrieben werden. Daraus abgeleitet ergibt sich eine Korrekturformel für die Umrechnung der Messwerte auf einen Referenzzustand. Vergleiche mit Messungen anderer Institute zeigen, dass die Ergebnisse auch auf Gasbrenner (atmosphärische und Gebläsebrenner) übertragbar sind. Industriegasbrenner mit hochvorgewärmer Luft sowie Flugzeugtriebwerke zeigen ebenfalls dasselbe Relativverhalten der Messwerte.

Neben den bisher betrachteten Stickoxiden werden auch die Kohlenmonoxide berücksichtigt. Reaktionskinetische Berechnungen ergeben, dass die CO-Werte mit der Flammtemperatur zunehmen, sofern eine vollständige Umsetzung des Brennstoffes erfolgt. Andernfalls ergibt sich eine starke Abnahme der Emissionen. Je nach Brennerkonstruktion und Betriebszustand beobachtet man beide Tendenzen. Die Eingrenzung der massgebenden Einflussgrößen für eine allgemein gültige Korrekturformel ist deshalb nicht möglich.

Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich auf konventionelle Gelb- und Blaubrenner. In neuerer Zeit erscheinen aber öfters auch NOx-optimierte Gelbbrenner mit hohen Drallzahlen, deren Konversionsrate im Bereich zwischen Gelb- und Blaubrenner liegt. Für die Beurteilung dieser Brenner-systeme sind zusätzliche Untersuchungen notwendig.

8 Literaturverzeichnis

Aho, M. J.; Paakkine, K.M.; Pirkinen, P.M.; Kilpinen, P.; Hupa, M.: The Effects of Pressure, Oxygen Partial Pressure and Temperature of N₂O, NO and NO₂ from Pulverized Coal. Combustion and Flame 102 (1995)

Bachr, H.D.: Thermodynamik. Springer-Verlag (1988)

Beckervordersandforth, C.P., Kremer, H., Flamme, M.: Stand der NOx-Emissionen und Minderungsmassnahmen bei Industrieöfen in der Metall- und Keramikindustrie. GWI 35 Nr. 4 (1986)

Beckervordersandforth, C.P.; Flamme, M.; Kremer, H.: Untersuchung NOx-mindernder Massnahmen an Industrie-Gasbrennern für Hochtemperaturprozesse. VDI Berichte Nr. 645 (1987)

Beedgen, O.: Öl- und Gasfeuerungstechnik. Werner-Verlag 2. Auflage (1984)

Blazowski, W.S.; Walsh, D.E.; Mach, K.D.: Operating and Ambient Condition Influences on Aircraft Gas Turbine NOx Emissions. Journal of Aircraft Vol. 12, Nr. 2 (1975)

Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. FDBR 2. Auflage (1991)

Buschulte, W.: Der Raketenbrenner, eine Entwicklung zur Minderung von Energieverbrauch und Schadstoffausstoss bei Haushaltsbrennern mit Leistungen um und unter 10 kW. VDI-Berichte 455 (1982)

BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landwirtschaft): Empfehlungen zur Messung der Abgase von Feuerungen für Heizöl „Extra-leicht“ oder Gas (1992a)

BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landwirtschaft): Empfehlungen über die technische Durchführung der Typenprüfung von Feuerungsanlagen (1992b)

CEN/TC 57 N 213 D: Einfluss von Luftfeuchte, Temperatur und Druck auf die NOx-Emission bei der Prüfung von Heizkesseln (Deutscher Vorschlag) (1992)

Claudel, P.; Pulles, K.: NOx Measurement on Domestic Boilers: Research of a formula to correct the influence of humidity and temperature of combustion air. NTV 92 067 Ver. 2 (1992)

-
- de Soete, G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen. GWI 30 Nr. 1(1981)
- DIN 4702 Teil 2: Heizkessel: Regeln für die heiztechnische Prüfung (1990)
- Donovan, P.; Cackette, T.: The Effects of Ambient Conditions on Gas Turbine Emissions—Generalized Correction Factors. Journal of Engineering for Power Vol. 100 (1978)
- Dreher, H.: Abgasrezirkulation zur Stickoxidminderung-Bestimmung der Rezirkulationsrate in Brenner/Kessel Kombinationen mittels numerischer Simulation. Dissertation ETH Zürich (1994)
- Eck, B.: Technische Strömungslehre. Band 2: Anwendungen. Springer Verlag (1981)
- EMPA: Einfluss der Messbedingungen auf die Stickoxidbildung bei Ölfernern. Interner Bericht, Dübendorf (1991)
- Fenimore, C.P.: Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. 13th International Symposium on Combustion (1970)
- Fenimore, C.P.: Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases. 17th International Symposium on Combustion (1978)
- Flament, P.: Numerical Simulation of Low NO_x Burners: A practical Tool for industrial Design. ERCOFATAC bulletin Nr. 26 (1995)
- Flamme, M.; Kremer, H.; Beckervordersandforth, C.P.: Approximation der NO_x-Emission von Industriegasbrennern als Funktion der Betriebsparameter. GWI 38 Nr. 10 (1989)
- Flury, M.: 3D-LDA Messungen an einem 100 KW Rezirkulationsbrenner. Laboratorium für Energiesysteme ETH, Interner Bericht (1993)
- Gartenmann, E.: Heizöle. Unterlagen für die Vorlesung an der ETH (1990)
- Glarborg, P., Miller, J.A., Kee, R.J.: Kinetik modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors. Combustion and Flame 65 (1986)

- Literaturverzeichnis

- Haase, F.; Lucka, K.; Köhne, H.: NOx-Emissionsminderung an ölbefeuerten Kleinbrennern. Wärmetechnik Nr. 3 (1993)
- Ishimoto, R.; Miyame, S.: NOx Abatement Technologies in IHI. NOx-Symposium, Karlsruhe (1985)
- Jenkins, D.; Sugden, I.: Radicals and molecules in flame gases. Flame and atomic absorption spectrometer. New York (1971)
- Jung, R.: Die Berechnung und Anwendung der Strahigebäle. VDI-Forschungsheft 479 (1960)
- Kee, R.J.; Grcar, J.F.; Smooke, M.D.; Miller, J.A.: A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames. Sandia Report SAND85-8240, Sandia National Laboratories (1985)
- Kee, R.J.; Rupley, F.M.; Miller, J.A.: Chemkin-II: A Fortran chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase chemical Kinetics. SAND89-8009 (1989)
- Kircher, U.: NOx-Emissionen und Minderungsmassnahmen in der Glasindustrie. GWI 35 Nr. 4 (1986)
- Knapp, K.: Untersuchungen zur Reduzierung der NOx-Emission von Gasturbinenbrennkammern durch zweistufige Verbrennungsführung. Dissertation Universität Karlsruhe (1994)
- Kolar, J.: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg (1990)
- Kremer, H.: Grundlagen der NOx-Entstehung und -Minderung. GWI 35 (1986)
- LRV (Luftreinhalte-Verordnung) vom 16. Dezember 1985 SR 814.318.142.1 (1985)
- LRV (Luftreinhalte-Verordnung) Änderung vom 20. November 1991 (1991)
- Lutz, A.; Kee, R; Miller, J.: Senkin: A Fortran Program for predicting homogeneous Gas Phase chemical Kinetics with Sensitivity Analysis. SAND87-8248 (1988)
- Meggyes, A.; Boschán, E.: Berechnung der Stickstoffoxidbildung in gasbefeuerten Kesseln. Gas-Erdgas 131 Nr.2 (1990)

-
- Miller, J.; Bowman, C. T.: Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. Progress in Energy and Combustion Science 15 (1989)
- Mularz, E.J.; Wear, J.D.; Verbulecz, P.W.: Pollution Emissions from single Swirl-Can Combustor Modules at Parametric Test Conditions. NASA TM X-3167 (1975a)
- Mularz, E.J.; Wear, J.D.; Verbulecz, P.W.: Exhaust Pollutant Emissions from Swirl-Can Combustor Module Arrays at Parametric Test Conditions. NASA TM X-3237 (1975b)
- Ochs, M.; Gass, J.: Ölzerstäubung in Low NOx-Brennern: Einfluss des Ölsprays auf die Schadstoffemissionen von Low NOx-Brennern. HLH Bd. 46 Nr. 6 (1995)
- Peters, N.: Numerical and Asymptotic Analysis of systematically reduced Reaction Schemes for Hydrocarbon Flames. Numerical Simulation of Combustion Phenomena. Lecture Notes in Physics 241. Springer (1985)
- Rubins, P.M.; Marchionna, N.R.: Evaluation of NOx Prediction-Correlation Equations for small Gas Turbines. AIAA Paper NO. 76-612 (1976)
- Schüepp, M.; Gisler, O.: Luftdruck. Klimatologie der Schweiz Heft 23/B (1980)
- SMA: Schweizerische Meteorologische Anstalt Zürich. Klima-Datenbank
- Stapf, D.; Leuckel, W.: Modellierung der Schadstoffbildung in technischen Drallflammen unter dem Einfluss turbulenter Schwankungen von Temperatur und Mischungsbruch. Universität Karlsruhe Sonderforschungsbereich 167 Forschungsbereich 1993-1994-1995 (1995)
- Steele, R.C.; Malte, P.C.; Nicol, D.G.; Kramlich, J.C.: NOx and N₂O in lean-premixed jet-stirred Flames. 25th International Symposium on Combustion (1994)
- Teekaram, A J H: An Experimental Investigation into Flue Gaseous Emissions from Commercial Boiler Plants. 3rd European conference on industrial furnaces and boilers, Lisbon (1995)
- Umweltschutzfachstelle der Stadt Zürich: Umwelt: Bericht 1990/91. Umweltschutzfachstelle, Gesundheits- und Wirtschaftsamts der Stadt Zürich (1992)
- Warnatz, J.; Maas, U.: Technische Verbrennung. Springer-Verlag (1993)

- Literaturverzeichnis

Washam, R.M.; Mellor, A.M.: Correlation Technique for Ambient Effects on Oxides of Nitrogen.
Journal of Aircraft Vol. 16, Nr. 9 (1979)

Wolfgang, W.: Einfuehrung in die allgemeine Klimatologie: physikalische und meteorologische
Grundlagen. Teubner (1977)

Zeldovich, Ya.B.; Sadovnikov, P.Ya; Frank-Kamenetzkii, D.A.: Oxidation of nitrogen in combustion
(translated by M. Shelef). Academy of Sciences of the USSR: Moscow (1947)

Zelkowski, J.: Kohleverbrennung. Essen VGB-Kraftwerkstechnik (1986)

8.1 Projektgebundene Berichte und Veröffentlichungen

Schuler, O.; Gass, J.; Dreher, H.; Ochs, M.; Towers, C.; Towers, D.: Basiswissen für Low NOx-
Brenner und Brennkammern: Kapitel Umwelteinflüsse. Zwischenbericht NEFF 451 (1991)

Schuler, O.: Basiswissen für Low NOx-Brenner und Brennkammern: Projektteil Umwelteinflüsse.
Zweiter Zwischenbericht NEFF 451 (1993)

Schuler, O.: Klimagerät für die Konditionierung der Verbrennungsluft. ETH Zürich/Laboratorium
für Energiesysteme: Interner Bericht (1993)

Schuler, O.: Abgasrezirkulation am Brennkammerprüfstand. ETH Zürich/Laboratorium für Ener-
giesysteme: Interner Bericht (1993)

Schuler, O.; Gass, J.; Suter, P.: Umwelteinflüsse auf die NOx- und CO-Emissionen von Haushalts-
feuerungen. VDI Berichte Nr. 1090 (1993)

Schuler, O.: Emissionen von Brenner/Kessel-Kombinationen. ETH Zürich/Laboratorium für Ener-
giesysteme: Interner Bericht (1994)

Schuler, O.; Ochs, M. ; Gass, J.: Influences on emissions of recirculating low NOx domestic oil
burners (Poster). 25th International Symposium on Combustion (1994)

Schuler, O.; Brenn, J.; Gass, J.; Goettling, D. R.: NOx-Emissionen von Haushaltsfeuerungen: Ein-
fluss von Feuchte, Temperatur und Druck der Verbrennungsluft. Wärmetechnik Nr.3/5 (1995)

Schuler, O.: Konversionsrate von Brennstoffstickstoff. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Interner Bericht (1995)

8.2 Projektgebundene Studentenarbeiten

Frick, G.; Gantner, U.: Einfluss der Lufttemperatur und Luftfeuchte auf die Abgasemissionen eines Ölackers. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Semesterarbeit (1993)

Hablutzel, T.: Messung der Temperatur des rezirkulierten Abgases eines Low NOx-Brenners. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Persönliches Labor (1994)

Landolt, R.; Sauter, S.: Abgasrezirkulation: Berechnungen mit Senkin und Messungen. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Semesterarbeit (1993)

Landolt, R.; Sauter, S.: Einfluss der Umweltbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, Lufdruck) auf die Messgenauigkeit eines Abgasanalysegerätes. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Persönliches Labor (1993)

Miksovic, C.; Menti, U.P.: Einfluss der Lufttemperatur auf die Abgasemissionen eines Ölackers. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Semesterarbeit (1994)

Spitzmüller, T.; Stadler, T.: Auswirkungen des Lufdruckes auf die Abgasemissionen bei Ölbernern. ETH Zürich/Laboratorium für Energiesysteme: Semesterarbeit (1992)

9 Anhang

9.1 Methan- und NO-Mechanismus [Kee et al., 1985] und [Miller, 1989]

Elemente: H\O\C\N

Spezies:

CH4\CH3\CH2\CH\CH2O\HCO\CO2\CO\H2\H\O2\O\OH\HO2\H2O2\H2O\N2\N\NO

Reaktionskoeffizient: $k_f = A \cdot T^\beta \cdot e^{(-E_a/RT)}$

Einheiten: mol, cm³, s, K, cal

Reaktionen	A	β	E _a
1. CH4+O2=CH3+HO2	7.90E13	0.0	56000.0
2. CH4+H=CH3+H2	2.20E04	3.0	8750.0
3. CH4+O=CH3+OH	1.60E06	2.36	7400.0
4. CH4+OH=CH3+H2O	1.60E06	2.1	2460.0
5. CH3+H+M=CH4+M	8.00E26	-3.0	0.0
6. CH3+O=CH2O+H	6.80E13	0.0	0.0
7. CH3+OH=CH2O+H2	1.00E12	0.0	0.0
8. CH3+OH=CH2+H2O	1.50E13	0.0	5000.0
9. CH3+H=CH2+H2	9.00E13	0.0	15100.0
10. CH2+H=CH+H2	1.40E19	-2.0	0.0
11. CH2+OH=CH2O+H	2.50E13	0.0	0.0
12. CH2+OH=CH+H2O	4.50E13	0.0	0.0
13. CH+O2=HCO+O	3.30E13	0.0	0.0
14. CH+O=CO+H	5.70E13	0.0	0.0
15. CH+OH=HCO+H	3.00E13	0.0	0.0
16. CH+CO2=HCO+CO	3.40E12	0.0	690.0
17. CH2+CO2=CH2O+CO	1.10E11	0.0	1000.0
18. CH2+O=CO+H+H	3.00E13	0.0	0.0
19. CH2+O=CO+H2	5.00E12	0.0	0.0
20. CH2+O2=CO2+H+H	1.60E12	0.0	1000.0
21. CH2+O2=CH2O+O	5.00E13	0.0	9000.0
22. CH2+O2=CO2+H2	6.90E11	0.0	500.0
23. CH2+O2=CO+H2O	1.90E10	0.0	-1000.0
24. CH2+O2=CO+OH+H	8.60E10	0.0	-500.0
25. CH2+O2=HCO+OH	4.30E10	0.0	-500.0
26. CH2O+OH=HCO+H2O	3.43E09	1.18	-447.0

Reaktionen	A	β	E_a
27. CH2O+H=HCO+H2	2.19E08	1.77	3000.0
28. CH2O+M=HCO+H+M	3.31E16	0.0	81000.0
29. CH2O+O=HCO+OH	1.81E13	0.0	3082.0
30. HCO+OH=CO+H2O	5.00E12	0.0	0.0
31. HCO+M=H+CO+M	1.60E14	0.0	14700.0
32. HCO+H=CO+H2	4.00E13	0.0	0.0
33. HCO+O=CO2+H	1.00E13	0.0	0.0
34. HCO+O2=HO2+CO	3.30E13	-0.4	0.0
35. CO+O+M=CO2+M	3.20E13	0.0	-4200.0
36. CO+OH=CO2+H	1.51E07	1.3	-758.0
37. CO+O2=CO2+O	1.60E13	0.0	41000.0
38. HO2+CO=CO2+OH	5.80E13	0.0	22934.0
39. H2+O2=2OH	1.70E13	0.0	47780.0
40. OH+H2=H2O+H	1.17E09	1.3	3626.0
41. H+O2=OH+O	5.13E16	-0.816	16507.0
42. O+H2=OH+H	1.80E10	1.0	8826.0
43. H+O2+M=HO2+M	3.61E17	-0.72	0.0
H2O/18.6/ CO2/4.2/ H2/2.86/ CO/2.11/ N2/1.26/			
44. OH+HO2=H2O+O2	7.50E12	0.0	0.0
45. H+HO2=2OH	1.40E14	0.0	1073.0
46. O+HO2=O2+OH	1.40E13	0.0	1073.0
47. 2OH=O+H2O	6.00E08	1.3	0.0
48. H+H+M=H2+M	1.00E18	-1.0	0.0
49. H+H+H2=H2+H2	9.20E16	-0.6	0.0
50. H+H+H2O=H2+H2O	6.00E19	-1.25	0.0
51. H+H+CO2=H2+CO2	5.49E20	-2.0	0.0
52. H+OH+M=H2O+M	1.60E22	-2.0	0.0
H2O/5/			
53. H+O+M=OH+M	6.20E16	-0.6	0.0
H2O/5/			
54. H+HO2=H2+O2	1.25E13	0.0	0.0
55. HO2+HO2=H2O2+O2	2.00E12	0.0	0.0
56. H2O2+M=OH+OH+M	1.30E17	0.0	45500.0
57. H2O2+H=HO2+H2	1.60E12	0.0	3800.0
58. H2O2+OH=H2O+HO2	1.00E13	0.0	1800.0
59. N+NO=N2+O	3.27E12	0.3	0.0
60. N+O2=NO+O	6.40E09	1.0	6280.0
61. N+OH=NO+H	3.80E13	0.0	0.0

9.2 Anforderungen an den Versuchsaufbau und die Messtechnik

9.2.1 Abgasanalyse

Gemessen werden die folgenden Größen: O₂, CO, NO, NO₂

NO und NO₂ müssen separat gemessen werden und nicht nur als deren Summe NO_x. Das Verhältnis zwischen beiden kann sich je nach Betriebszustand ändern.

Die Messwerte sollen in ppm (resp. % bei O₂) angegeben werden ohne jegliche Normierung.

Nach jeder Veränderung der Luftmenge muss eine stabile Anzeige der Analysenwerte abgewartet werden (Zeitkonstante des Analysesystems). Auf dem Messprotokoll müssen dann drei Ablesungen im Abstand von je einer Minute eingetragen werden.

Die Geräte müssen vor und nach jeder Messreihe geeicht werden und der Zeitpunkt der Eichung festgehalten werden. Drifte können dann durch lineare Interpolation in der Auswertung korrigiert werden.

Typ und Fabrikat der Analysengeräte müssen auf dem Messprotokoll angegeben werden.

Tritt während einer Messreihe ein Drift von mehr als 20 % auf, ist die ganze Serie zu wiederholen. Eine Driftkorrektur wird in diesem Falle zu ungenau.

9.2.2 Brenner

Brennerumbauten und Anpassungen sind nicht erlaubt.

Die Optimierungsparameter am Brenner sollen in einer mittleren Einstellung fixiert werden. Diese Einstellung ist so zu markieren, dass sie auch nach einer Reparatur (z.B. Düsenwechsel) immer wieder gefunden wird.

Sollte die gewählte Einstellung in einer Situation Schwierigkeiten bereiten, darf diese nur nach Rücksprache mit dem Versuchskoordinator verändert werden.

Der Öldruck und der Öldurchsatz sollen konstant bleiben und bei allen Versuchen der selbe sein.

Die Veränderung der λ -Werte soll nur über die Klappe im Luftkasten bewirkt werden. Die Geometrie des Brennerkopfes darf nicht verändert werden.

9.2.3 Kessel

Der Einbau des Brenners in die Brennkammer muss immer gleich erfolgen, das heisst dass die Position der Ansaugstelle für das rezirkulierende Abgas bezüglich der Brennkammerrückwand in allen Fällen gleich ist.

9.2.4 Messumfang und Anforderungen

Zu messen sind Kurven der Emissionswerte für CO, NO und NO₂ für O₂-Werte zwischen 2 % und 5 % in Schritten von 0.5 % (total je 7 Werte).

Ist nicht der ganze Bereich von 2 bis 5 % einstellbar, sind die 7 Messpunkte auf ein entsprechend kleineres Intervall zu verteilen.

Neben den Abgaswerten ist auch die Temperatur des rezirkulierten Abgases zu messen. Die Fühlermontage ist nach den Anweisungen der ETH vorzunehmen.

Für jede Messung ist der Zeitpunkt festzuhalten (Driftkorrektur).

Ebenfalls festzuhalten sind alle Umweltbedingungen vor und nach der Messung: Lufttemperatur und relative Feuchte (unbedingt am selben Ort), sowie der Luftdruck.

Für die Umweltparameter gelten folgende Regelungen: Messungen sollten nur durchgeführt werden, wenn sich der Luftdruck innerhalb von ± 20 mbar vom Normaldruck befindet (Extreme Abweichungen vermeiden). Während einer Messserie müssen die atmosphärischen Bedingungen innerhalb folgender Grenzen konstant bleiben:

- Luftdruck $\Delta p < 5$ mbar
- Temperatur $\Delta T < 5$ °C
- Feuchte $\Delta \phi < 30$ %

Treten grössere Schwankungen auf, muss die Serie wiederholt werden.