Steffen Griebe

Modellierung der Verbrennung von Braunkohle in einer Zykloidfeuerung unter Berücksichtigung der Schadstoffemissionen CO, NO_X und SO_2

Cuvillier Verlag Göttingen

Modellierung der Verbrennung von Braunkohle in einer Zykloidfeuerung unter Berücksichtigung der Schadstoffemissionen CO, NO_x und SO_2

Von der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur
Steffen Griebe
geboren am 29. März 1969 in Altdöbern

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. pol. W. Fichtner
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. H. J. Krautz
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. G. Lappus
Gutachter:	Dr.-Ing. W. Thielen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2007

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008
Zugl.: (TU) Cottbus, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-512-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2008
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-512-5

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2002 bis 2006 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus. Die Durchführung dieser Arbeit wurde u. a. durch die Kommission der Europäischen Union im Rahmen der Gemeinschaftsinitiative INTERREG IIIA gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. J. Krautz für die wissenschaftliche Betreuung sowie für die stets wertvolle und anregende Förderung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl. Für die Übernahme der Mitberichterstattung und das Interesse an der Arbeit möchte ich an der BTU Cottbus Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Lappus danken und Herrn Dr.-Ing. W. Thielen von der DVGW, der in der früheren Fa. L. & C. Steinmüller GmbH die Entwicklung der Zykloidfeuerung essentiell förderte. Herrn Prof. Dr. rer. pol. W. Fichtner danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Für die förderlichen Ideen und kritischen Diskussionen möchte ich meinen Dank an Herrn Dr.-Ing. H. Ristau richten, der durch das hohe Interesse an den fachlichen Themen und ebenfalls im Hinblick auf die Strukturierung diese Arbeit nachhaltig unterstützt hat.

Die Durchführung der experimentellen Untersuchungen gelangen in der vorliegenden Form nur durch das Mitwirken des Projektteams der Technikumanlage. Hervorheben möchte ich die Herren M. Baldzer und Dipl.-Ing. (FH) R. Kaufmann für die engagierte Mitarbeit beim Anlagenbetrieb. Eine hohe Anzahl von Analysen wurden sorgfältig und gewissenhaft von unserer Laborantin Frau B. Klingenberg als Basis für die Auswertungen angefertigt. Allen Kollegen am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik und am CEBra e. V. Cottbus danke ich für die sehr gute kollegiale Zusammenarbeit. Im Zuge ihrer Diplom- oder Studienarbeiten haben Studenten wertvolle Beiträge zu meiner Arbeit geleistet. Auch das Mitwirken der studentischen Hilfskräfte bei der Durchführung der zahlreichen Experimente und deren aufwendigen Auswertungen sowie bei der programmtechnischen Umsetzung sei an dieser Stelle erwähnt.

Meiner Familie und meinen Freunden sei ein ganz herzlicher Dank ausgesprochen, für die vielen Entbehrungen in den zurückliegenden fünf Jahren und für die geduldige Wegbegleitung, die sehr förderlich zum Gelingen der Arbeit beitrug.

Cottbus, Dezember 2007 Steffen Griebe

Inhalt

Nomenklatur **IV**

1 Motivation und Aufgabenstellung **1**
1.1 Einleitung 1
1.2 Ausgangssituation der Zykloidfeuerung 3
1.3 Zielsetzungen und Abgrenzung 6
1.4 Herangehensweise und Lösungsstrategie 7

2 Grundlagen und Stand des Wissens **9**
2.1 Verbrennung von Braunkohle 9
2.1.1 Erwärmung und Trocknung 10
2.1.2 Entgasung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile 11
2.1.3 Abbrand des Restkokses 13
2.1.4 Ermittlung reaktionskinetischer Parameter 16
2.2 Schadstoffemissionen bei der Braunkohleverbrennung 19
2.2.1 Kohlenmonoxidemissionen 19
2.2.2 Bildung und Reduzierung der Stickoxidemissionen 21
2.2.3 Schwefeldioxidemissionen und Minderungsmaßnahmen 26
2.3 Modellierung des Verbrennungsvorgangs und der Schadstoffemissionen 28
2.3.1 Kohlenmonoxidumsatz 29
2.3.2 Einzelkornabbrand 31
2.3.3 Reaktionskinetische Modelle zur Stickoxidbildung und -minderung 34
2.3.4 Mathematische Beschreibung der Schwefeldioxidemissionen 37
2.4 Verbrennungsführung in Drallströmungen 38
2.4.1 Stand der Technik 38
2.4.2 Potentiale der Schadstoffminderungen 42

3 Modellierung der Zykloidfeuerung **46**
3.1 Modellvorstellungen zum Reaktortyp 46
3.1.1 Betrachtungen zum idealen und realen Vermischungsverhalten 47
3.1.2 Strömungstechnisch ideale Reaktoren 48
3.1.3 Verweilzeitverhalten strömungstechnisch idealer Reaktoren 50
3.1.4 Verweilzeitmodelle realer Reaktoren 56
3.2 Gesamtmodell des Reaktors 59
3.2.1 Modellstruktur als Rührkesselkaskade 60
3.2.2 Modellannahmen 61
3.2.3 Programmtechnische Umsetzung 62
3.3 Modellierung des Abbrandverlaufs von Braunkohlepartikeln 63
3.3.1 Aufheizung und Trocknung der Partikel 63

3.3.2 Freisetzung und Abbrand der flüchtigen Bestandteile 64
3.3.3 Einzelkornabbrand 66
3.3.4 Kohlenmonoxidumsatz 69
3.4 Modellierung der Stickoxidemissionen 69
3.4.1 Bildung von Stickstoffmonoxid 70
3.4.2 Reduktion von Stickstoffmonoxid 72
3.5 Modellierung der Schwefeldioxidemissionen 72
3.5.1 Schwefeldioxidbildung 73
3.5.2 Reduzierung durch Selbstentschwefelung 73
3.6 Bilanzgleichungen für das Reaktormodell 74
3.6.1 Flüchtige Bestandteile, Kohlenstoff und Sauerstoff 74
3.6.2 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid 78
3.6.3 Stickstoffmonoxid 79
3.6.4 Schwefeldioxid 80

4 Experimentelle Untersuchungen 82
4.1 Beschreibung der Versuchsanlagen, Messtechnik und Brennstoffe 82
4.1.1 Thermogravimetrisches Analysesystem (TGA) 82
4.1.2 0,5 MW_{th}-Technikumanlage Zykloidfeuerung 83
4.1.3 Messtechnik 85
4.1.4 Lausitzer Trockenbraunkohle 86
4.2 Verweilzeitverhalten der Zykloidfeuerung 88
4.2.1 Tracermessungen an der Technikumanlage 88
4.2.2 Experimentelle Durchführung und Auswertemethode 90
4.2.3 Bestimmung charakteristischer Parameter und Ergebnisse 93
4.2.4 Schlussfolgerungen und Auswahl des Reaktortyps für den Modellansatz 99
4.3 Bestimmung reaktionskinetischer Parameter 100
4.3.1 Messungen mit dem thermogravimetrischen Analysesystem 100
4.3.2 Auswertung und Ermittlung reaktionskinetischer Parameter 102
4.3.3 Bestimmung der Reaktionsordnung 107
4.3.4 Vergleich mit Daten aus der Literatur 110
4.4 Verbrennungsverhalten und Schadstoffemissionen der Zykloidfeuerung 111
4.4.1 Lastbereich und Betriebsweise 111
4.4.2 Emissionsverhalten von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid 113
4.4.3 Schwefeldioxidemissionen und Selbstentschwefelung 116
4.4.4 Messungen radialer und vertikaler Gaskonzentrationen 118

5 Ergebnisse der Simulationsrechnungen und Parameterstudien 125
5.1 Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Untersuchungen 125
5.1.1 Betrieb bei unterschiedlichen Lastzuständen 125
5.1.2 Einfluss der Verbrennungsluftzusammensetzung 128

5.1.3 Kohlenmonoxidkonzentration 131
5.1.4 Entstehung und Reduzierung von NO 133
5.1.5 Bildung von SO_2 und Selbstentschwefelung 136
5.1.6 Brennstoffzusammensetzung 138
5.2 Parameterstudien zur Optimierung der Verbrennungsführung 140
5.2.1 Analyse des Optimierungspotentials 140
5.2.2 Beeinflussung des Abbrandverlaufs 141
5.2.3 Auswirkungen auf die Stickoxidemissionen 144
5.2.4 Einflüsse auf die Selbstentschwefelung 146
5.2.5 Einflüsse der Reaktorgeometrie 148
5.2.6 Optimierungsvorschläge 150
5.3 Bewertung des Brennkammergesamtmodells 152
5.3.1 Beurteilung der verwendeten Modellansätze 152
5.3.2 Vorschläge zur Optimierung und Modellerweiterung 153
5.3.3 Ausblick auf Anwendungen des Gesamtmodells 154

6 Zusammenfassung 156

7 Literatur 159

Anhang
A1 Lösung der Bilanzgleichungen (3.87) und (3.90) 169
A2 Lösung der Bilanzgleichungen (3.96) und (3.97) 170

Nomenklatur

Formelzeichen

Symbole	Maßeinheit	Bedeutung
A	[m^2]	Fläche
A_0	[-]	Frequenzfaktor in Gleichung (2.5)
A_{PO}	[m^2]	Partikeloberfläche (kugelförmig)
A_{SPO}	[m^2/kg]	spezifische Partikeloberfläche
a	[s mm^{-m}]	Koeffizient in Gleichung (2.1)
a_{coal}	[kg/kg]	Ascheanteil der Kohle in Gleichung (2.23)
a_{SO_3}	[kg/kg]	Anteil SO_3 in Gleichung (2.23)
Bo	[-]	Bodensteinzahl
b	[-]	Reaktionsordnung (Gleichung (2.16))
$C_i(t)$	[-]	dimensionslose Konzentration der Komponente i zum Zeitpunkt t
$C_i(\theta)$	[-]	dimensionslose Konzentration der Komponente i in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit θ
C_0	[-]	dimensionslose Anfangskonzentration
c	[kmol/m^3]	Molkonzentration
$c_i(t)$	[kmol/m^3]	Konzentration der Komponente i zum Zeitpunkt t
$c_{i,0}$	[kmol/m^3]	Anfangskonzentration der Komponente i
D_{ax}	[m^2/s]	axialer Diffusionskoeffizient
d_P	[mm]	Partikeldurchmesser
$d_{P,m}$	[mm]	mittlerer Partikeldurchmesser
$d_{P,0}$	[mm]	Anfangspartikeldurchmesser
E_A	[kJ/kmol]	Aktivierungsenergie
E_B	[kJ/kmol]	Aktivierungsenergie der NO-Bildungsreaktion
E_R	[kJ/kmol]	Aktivierungsenergie der NO-Reduktionsreaktion
$E(t)$	[-]	Verweilzeitdichtefunktion in Abhängigkeit von der Zeit t
$E(\theta)$	[-]	Verweilzeitdichtefunktion in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit θ
$F(t)$	[-]	Verweilzeitsummenfunktion in Abhängigkeit von der Zeit t
$F(\theta)$	[-]	Verweilzeitsummenfunktion in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit θ
H_u	MJ/kg	unterer Heizwert
K	[-]	Gesamtanzahl der Rührkessel
k	[-]	Anzahl idealisierter Rührkessel
k_{ch}	[kg/m^2 s kPa^{ν}]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die chemische Reaktion
k_{diff}	[kg/m^2 s kPa^{ν}]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Diffusionsreaktion

k_{eff}	[kg/m^2 s kPa$^\nu$]	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{SO_2}	[1/s]	Geschwindigkeitskonstante der Entschwefelungsreaktion
$k_{0,B}$	[1/s]	Frequenzfaktor der NO-Bildungsreaktion
$k_{0,R}$	[1/s]	Frequenzfaktor der NO-Reduktionsreaktion
L	[m]	Länge
l	[m]	charakteristische Länge
M	[kg/kmol]	Molekülmasse
m	[-]	Koeffizient in Gleichung (2.1)
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
m_P	[kg]	Einzelpartikelmasse
$m_{P,C}$	[kg]	Einzelpartikelmasse Kohlenstoff
N_P	[-]	Partikelanzahl
$\dot{n}$	[kmol/s]	Stoffstrom
$\dot{n}_i$	[kmol/s]	Stoffstrom der Komponente i
$\dot{n}_{i,A}$	[kmol/s]	Stoffstrom der Komponente i am Austritt
$\dot{n}_{i,E}$	[kmol/s]	Stoffstrom der Komponente i am Eintritt
$p^\nu_{O_2}$	[kPa$^\nu$]	Sauerstoffpartialdruck der Gasphase
r/R	[-]	Radienverhältnis
R	[kmol/s]	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit
R_G	[kJ/kmol kg]	allgemeine Gaskonstante
r	[kmol/s]	Reaktionsgeschwindigkeit
r_j	[kmol/s]	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j
$r_{HCN,B}$	[1/s]	Reaktionsgeschwindigkeit der HCN-Bildungsreaktion
$r_{NO,B}$	[1/s]	Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Bildungsreaktion
$r_{NO,R}$	[1/s]	Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Reduktionsreaktion
S_{coal}	[kg/kg]	Schwefelanteil in der Kohle
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
$\bar{t}$	[s]	mittlere Verweilzeit
Δt_{AZ}	[s]	gesamte Abbrandzeit
Δt	[s]	Zeitintervall
u	[m/s]	Geschwindigkeit
$\dot{V}$	[m^3/s]	Volumenstrom
V_P	[m^3]	Partikelvolumen (kugelförmig)
$V_{P,C}$	[m^3]	Partikelvolumen Kohlenstoff
V_R	[m^3]	Reaktorvolumen
$V_{R,k}$	[m^3]	Bilanzraumvolumen des Rührkessels k
X	[-]	dimensionslose Länge
x_{CaO}	[kg/kg]	Massenanteil Kalziumoxid
x	[kg/kg]	Massenanteil

$x_{i,waf}$	[kg/kg]	Massenanteil der Komponente i wasser- und aschefrei
Y_{O_2}	[m^3/m^3]	Volumenanteil Sauerstoff

Griechische Buchstaben

Symbole	Maßeinheit	Bedeutung
α_{CO}	[-]	Korrelationsfaktor in Gleichung (3.60)
η	[Pa]	dynamische Viskosität
η_{SE}	[-]	Selbstentschwefelungsgrad
η_0	[-]	Effektivitätsfaktor des Kalksteins
Θ	[-]	Mechanismusfaktor
λ	[-]	Verbrennungsluftverhältnis
ν	[-]	Reaktionsordnung
$\nu_{i,j}$	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i der Reaktion j
θ	[-]	dimensionslose Zeit
ρ	[kg/m^3]	Dichte
σ	[-]	Varianz
σ^2	[-]	Streuung um Mittelwert
τ	[s]	mittlere hydrodynamische Verweilzeit
ψ	[mol/mol]	Molanteil
ψ_i	[mol_i/mol_g]	Molanteil der Komponente i

Chemische Verbindungen

Symbole	Bedeutung
$CaCO_3$	Kalziumkarbonat
CaO	Kalziumoxid
$Ca(OH)_2$	Kalziumhydroxid
$CaSO_4$	Kalziumsulfat
Ca/S	Molverhältnis Kalzium zu Schwefel
CH	wie CN und H – Brennstoffradikale
CH_4	Methan
C_3H_6	Propen
CO	Kohlenmonoxid
COS	Karbonylsulfid
CO_2	Kohlendioxid
H_2	Wasserstoff
HCN	Wasserstoffzyanid
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
C_XH_Y	höherkettige Kohlenwasserstoffe
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid

$MgCO_3$	Magnesiumkarbonat
N	elementarer Stickstoff im Brennstoff
N_2	molekularer Stickstoff
NH_3	Ammoniak
NH_i	Ammoniakspezies
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
N_2O	Distickstoffmonoxid
NO_X	Stickoxide
O_2	Sauerstoff
SO_2	Schwefeldioxid
SO_3	Schwefeltrioxid

Indizes

Symbole	Bedeutung
A	Austritt, Aktivierung und Asche
AZ	Abbrandzeit
ax	axial
B	Bildung
BK	Brennkammer
BL	Brennerluft
C	Kohlenstoff
CaO	Kalziumoxid
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
ch	chemisch
diff	diffusiv
E	Eintritt
EZ	Entgasungszeit
eff	effektiv
fB	flüchtige Bestandteile
fK	fixer Kohlenstoff
G	Gas
ges	gesamt
gP	gesamte Partikelmasse
H	elementarer Wasserstoff im Brennstoff
H_2	Wasserstoff
HCN	Wasserstoffzyanid
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
he	heterogen

ho	homogen
i	Komponente
j	Reaktion
K	Konus
k	Rührkesselzahl bzw. Bilanzraum
LBK	Lausitzer Braunkohle
l	Partikelgrößenklasse
m	mittlere
N	Stickstoff oder Normzustand
N_2	molekularer Stickstoff
NH_i	Ammoniakspezies
NH_3	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
nBK	nach Brennkammer
O	Sauerstoff (elementar)
O_2	Sauerstoff
OP	Oberfläche des Partikels
P	Partikel
PL	Primärluft
P,0	Anfangsdurchmesser
P,50	mittlerer Partikeldurchmesser beim y-Wert 50 Ma.-% (Masseverteilung)
R	Reduktion, Referenz oder Reaktor
S	elementarer Schwefel im Brennstoff
SE	Selbstentschwefelung
SL1 – 3	Sekundärluftebenen 1 bis 3
SPL	Spülluft Brennstofffallrohr
SPO	spezifische Partikeloberfläche
SO_2	Schwefeldioxid
TBK	Trockenbraunkohle
th	thermisch
U	Umsatz
u	unterer
W	Wasser
waf	wasser- und aschefrei
wf	wasserfrei
X	Summe der Stickoxide bei NO_X ($NO+NO_2$)
ZBK	Zykloidbrennkammer
0	Anfangszustand
θ	auf die dimensionslose Zeit θ bezogen

Abkürzungen

Symbole	Bedeutung
Bi	BIOT-Zahl
BK	Brennkammer
BN	Brennstoffstickstoff
BR	Bilanzraum
BST	Brennstoff
CFD	Computational-Fluid-Dynamics
FL	Frischluft
Gl.	Gleichung
HHS	Holzhackschnitzel
KS	Klärschlamm
k-ε	Turbulenzmodell basierend auf der kinetischen Turbulenzenergie (k [m^2/s^2]) und der Dissipation an k (ε [m^2/s^3])
Ma.-%	Massenprozent
Mio.	Million
MS	Messstutzen
Ox	Oxidationsmedium
R	Referenz
RG	Rauchgas
RK	Rührkessel
SKE	Steinkohleneinheit
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TB-Kohle	Trockenbraunkohle
TGA	Thermogravimetrisches Analysesystem
VL	Verbrennungsluft
Vol.-%	Volumenprozent
WS	Wirbelschicht

1 Motivation und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Als Energieträger zur Energieversorgung werden künftig, laut aktueller Energiestudien bis 2030, überwiegend fossile Brennstoffe auf Grund ihrer weltweiten, wirtschaftlich verfügbaren Reserven und der Ressourcen eingesetzt [1, 2, 3]. Der weltweite Primärenergiebedarf wird bis in das Jahr 2030 um ca. die Hälfte des gegenwärtigen Standes steigen. Dabei soll der Anteil der fossilen Brennstoffe am Weltenergieverbrauch von derzeit 80% auf 81% wachsen [1]. Ähnliche Ergebnisse werden in [2] ausgewiesen. Dabei wird ein Energiemix unterstellt, der hauptsächlich aus Erdgas, Erdöl und Kohle zusammengesetzt ist. Die ausgewiesenen Reserven der Energieträger liegen bei 62 Jahren für Erdöl, 69 Jahren für Erdgas und 209 Jahren für Kohle [2]. Der jährliche Anstieg des Verbrauchs wird für Kohle und Erdgas mit 1,8% angegeben und für Erdöl mit 1,4%. Ähnliche jährliche Zuwachsraten werden insgesamt für die „sonstigen Energieträger" prognostiziert, die aus Wind und Solar (größter Anteil), Biomasse / Müllverbrennung, Wasserkraft und Kernenergie bestehen. Die durchschnittliche internationale Zuwachsrate im Primärenergieverbrauch bis 2030 wird von der International Energy Agency [1] mit einem Wert von 1,6% angegeben.

Hinsichtlich der Preisentwicklung wird der Trend ausgewiesen, dass trotz zu erwartender Preissteigerungen für Erdgas und Erdöl die Importpreise für Steinkohle und Braunkohle bis zum Jahr 2030 auf einem nahezu konstanten Niveau bleiben [2]. Die weltweite Verteilung der Energieträger wird hierfür als ein Grund genannt. Im Vergleich zu Erdgas und Erdöl ist Kohle nicht auf einige Gebietsregionen konzentriert und wird in den jeweiligen Ländern zur import-unabhängigen Energieversorgung eingesetzt.

Der Primärenergieverbrauch in Deutschland soll sich bis 2020 verringern. Der gesamte Energieverbrauch in Deutschland lag im Jahr 2005 bei einem Wert von 486 Mio. t SKE [4] und soll bis 2020 voraussichtlich auf 437 Mio. t SKE sinken. Der Energiemix wird voraussichtlich im Jahr 2020 im Vergleich zu 2005 folgende prozentuale Verteilung aufweisen (Tabelle 1.1).

	2005 [%]	2020 [%]
Mineralöl	36,0	38,1
Erdgas	22,7	28,6
Steinkohle	12,9	10,8
Braunkohle	11,2	11,6
Kernenergie	12,5	2,7
Wasser und Sonstige	4,7	8,2

Tabelle 1.1: Primärenergieverbrauch in Deutschland in den Jahren 2005 und 2020 [4, 5]

In Deutschland wurde im Jahr 2005 eine Gesamtmenge von 178 Mio. t Braunkohle gefördert, was einem Anteil von 11,2% am Primärenergieverbrauch entspricht. Von der Gesamtfördermenge entfallen auf das Rheinland 54,7%, Mitteldeutschland 10,7%, die Lausitz 33,4% und Sonstige 1,2% (Helmstedt und Bayern). Der Verwendung nach aufgeteilt, wurden 165 Mio. t Braunkohle (92,7%) direkt zur Stromerzeugung eingesetzt. Der verbleibende Anteil von 13 Mio. t wird in der Veredelung zu Briketts (22,4%), Braunkohlenstaub (49,7%), Wirbelschichtkohle (10,6%) und Koks (4,1%) weiterverarbeitet bzw. zur Stromerzeugung in den

Kraftwerken des Bergbaus (13,2%) eingesetzt [5]. Im Jahr 2005 wurden von der Gesamtleistung der Bruttostromerzeugung in Deutschland (619 TWh) anteilig 25% auf der Basis von Braunkohle bereitgestellt.

Bei der Verbrennung von Braunkohle zur Energieerzeugung werden unterschiedliche Schadstoffkomponenten freigesetzt und emittiert. Neben den klimarelevanten Gaskomponenten wie z. B. Kohlendioxid, deren Emissionen als Treibhausgase reduziert werden müssen, zählen u. a. Schwefeldioxid, Stickoxide und Kohlenmonoxid dazu. Die Höhe der Emissionen an Schwefeldioxid und Stickoxiden, die durch die Stromerzeugung verursacht werden, ist in der EU zwischen den Jahren 1980 und 2000 deutlich zurückgegangen (Bild 1.1). Ein vergleichbarer Trend ist für Kohlenmonoxid zu verzeichnen. Für die Bundesrepublik Deutschland sind die erreichten Werte für SO_2, NO_X und CO für den Zeitraum von 1990 bis 2001 eingetragen. Gründe für die deutliche Minderung der Emissionswerte von Verbrennungsanlagen sind die geltenden Grenzwerte, die durch geeignete technische Maßnahmen eingehalten werden. Auf Grund der von den Emissionen ausgehenden für die Umwelt schädlichen Wirkungen besteht nach wie vor das Interesse, die Schadstoffemissionen gering zu halten. Hierzu werden entsprechende Technologien und Verfahren eingesetzt.

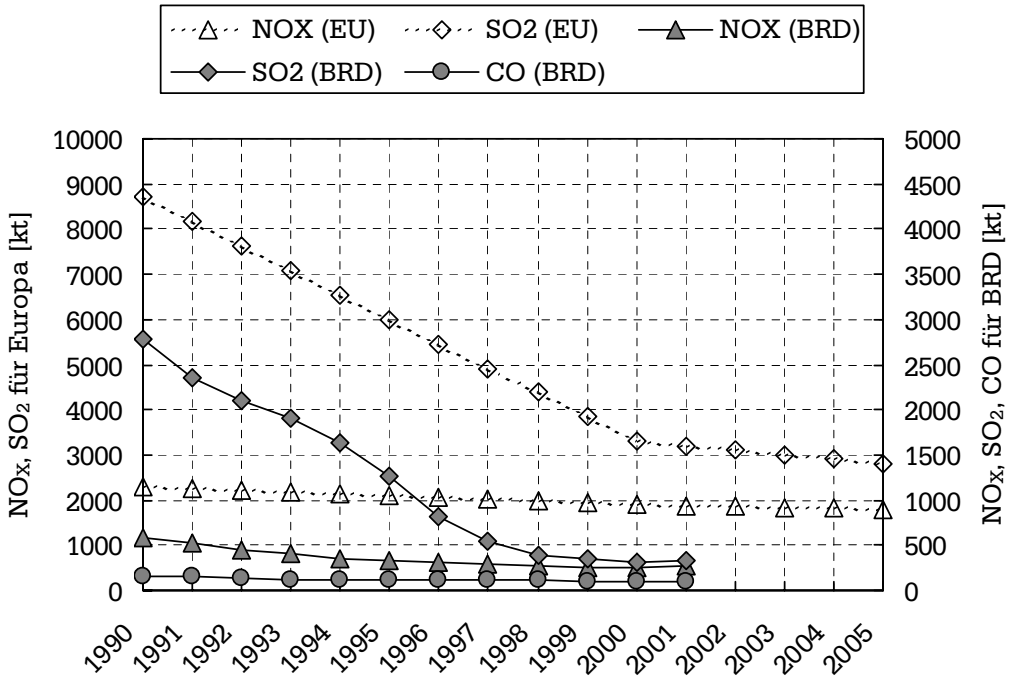


Bild 1.1: In Europa und Deutschland verursachte Emissionen an SO_2, NO_X und CO [6, 7]

Zu den verschiedenen grundsätzlichen Möglichkeiten zur Verringerung der Emissionen zählen die Veredlung der Brennstoffe, feuerungsseitige Primärmaßnahmen und Sekundärmaßnahmen. Eine Veredlung von fossilen Brennstoffen, in der der Schwefelgehalt verringert wird, findet hauptsächlich für Erdgas und Mineralöl technisch Anwendung. Für die Kohle bestehen ebenfalls technische Möglichkeiten, entweder den Schwefelgehalt zu verringern oder während der Veredlung kalziumhaltige Additive dem Brennstoff zuzusetzen (Brikettherstellung), die jedoch aus wirtschaftlicher Sicht bisweilen geringfügig eingesetzt wurden. Die sogenannten Primärmaßnahmen beeinflussen den Verbrennungsprozess, um durch eine geeignete Wahl der Feuerungsführung die Bildung der Schadstoffkomponenten zu vermin-

dern oder im Feuerraum beispielsweise gebildetes SO_2 oder NO_X zu reduzieren. Die Verringerung der Schadstoffemissionen durch entsprechende Rauchgasreinigungsanlagen zählt zu den Sekundärmaßnahmen. Es werden neben den üblichen staubabscheidenden Filtern beispielsweise SO_2-Rauchgaswäschen oder katalytisch wirkende Verfahren zur Stickoxidminderung eingesetzt.

Mit Hilfe von feuerungsseitigen Primärmaßnahmen können die Grenzwertforderungen bereits erreicht werden, so dass Sekundärmaßnahmen entfallen oder in einem geringeren Umfang realisiert werden müssen. Die Höhe der Konzentrationen der Komponenten im Rauchgas ist eine entscheidende Auslegungsgröße für filternde oder abscheidende Sekundärverfahren, deren apparative Ausführungen kleiner gebaut werden oder vollständig entfallen können. Dadurch werden zum einen die Investitionskosten vermindert und zum anderen die Betriebs- und Wartungskosten gering gehalten.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit richtet sich auf den Einsatz von Primärmaßnahmen. Zur technischen und kommerziellen Umsetzung von Technologien und Verfahren der Energieerzeugung ist ein Entwicklungs- und Erprobungsaufwand erforderlich. Um das Auslegungs- und Betriebsrisiko zu verringern, erfolgt zunächst eine Entwicklung und Erprobung im Labor- und Technikummaßstab. Im Rahmen dieses Entwicklungsschrittes werden meist geeignete Modelle aufgestellt, die eine mathematisch, technisch-wissenschaftlich begründete Beschreibung der Verfahren oder des Prozesses ermöglichen. Diese Modelle werden im Anschluss zur Unterstützung der Auslegung beim Scale-up eingesetzt. Das Übertragungsrisiko kann so verringert, die Betriebsparameter vorhergesagt und eine erste Pilotanlage realisiert werden. Nach der erfolgreichen Absolvierung einer Betriebs- und Untersuchungsphase kann danach die erste Anlage im Demonstrationsmaßstab entstehen. Der begleitende Einsatz von mathematischen Modellen unterstützt die aufgeführten Entwicklungs- und Erprobungsphasen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, spätere Optimierungen, Umbauten oder Ertüchtigungen an Betriebsanlagen durch Modellrechnungen zu unterstützen.

Um die Übertragbarkeit der Modellrechnungen zu erreichen, müssen die technischen Randbedingungen möglichst allgemeingültig erfasst und beschrieben werden. Es sind Messungen an den verschiedenen Anlagen zur Datenvalidierung erforderlich, um eventuelle Anpassungen zu quantifizieren. Es wird bei Untersuchungen an Labor-/Technikum- und Pilotanlagen und Modellierungen weiterhin vorausgesetzt, dass die Ähnlichkeitskriterien eingehalten werden. Das ist nicht immer in vollem Umfang möglich, beispielsweise bei der Übertragung von Ergebnissen isothermer Untersuchungen auf reale thermische Prozesse. Bei der Konzeption und Erstellung eines Prozessmodells ist es erforderlich, den rechentechnischen Aufwand entsprechend der späteren Nutzung gering zu halten. Eine entscheidende Einflussgröße ist, ob das Modell zur physikalisch-chemischen Beschreibung des Verfahrens oder zur Vorhersage von Betriebsparametern und dessen Auswirkungen auf die ablaufenden Reaktionen verwendet werden soll.

1.2 Ausgangssituation der Zykloidfeuerung

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Forschungsvorhabens wurde die Zykloidfeuerungstechnologie für den wirtschaftlichen

Einsatz von vorzugsweise Lausitzer Braunkohle und Mischbrennstoffen entwickelt [8, 9]. Das Vorhaben wurde gemeinsam von den Industriepartnern Babcock Borsig Power Environment GmbH (vormals L. & C. Steinmüller GmbH), Lausitzer Braunkohle AG und dem Energieressourcen-Institut e. V. durchgeführt. Inhaltlich wurde in die Bearbeitungszeit von insgesamt 3,5 Jahren auch die Entwicklung einer druckaufgeladenen Zykloidbrennkammer integriert [10, 11]. Die Technologieentwicklung zur atmosphärischen Zykloidfeuerung zielte auf einen Leistungsbereich von 1 MW_{th} bis 20 MW_{th} für den dezentralen Wärmemarkt zur Heißwasser- oder Prozessdampferzeugung, die von Industrie und Kommunen nutzbar ist [12]. Durch den Einsatz von Lausitzer Trockenbraunkohle als Grundbrennstoff besteht die Möglichkeit, kommunalen pressfeuchten Klärschlamm und Holzhackschnitzel effizient mit zu verbrennen. Die im Rahmen der Untersuchungen eingesetzte Trockenbraunkohle entspricht im Wesentlichen der in Schwarze Pumpe hergestellten Wirbelschichtkohle mit einem unteren Heizwert von 19,0 MJ/kg bei einem Wassergehalt von 19,0 Ma.-% (Körnungsband 0 – 6,3 mm). Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens sind in Veröffentlichungen dokumentiert [8, 9, 11, 13, 14, 15]. Die Brandenburgische Technische Universität begleitete diese Entwicklung mit Grundlagenuntersuchungen zum Strömungsverhalten der kalten, isothermen Gasströmung der Zykloidbrennkammer [14, 16, 17].

Aus Sicht der verfahrenstechnischen Einteilung technischer Verbrennungssysteme kann die Zykloidfeuerung zwischen der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung und der Staubfeuerung eingeordnet werden (Bild 1.2).

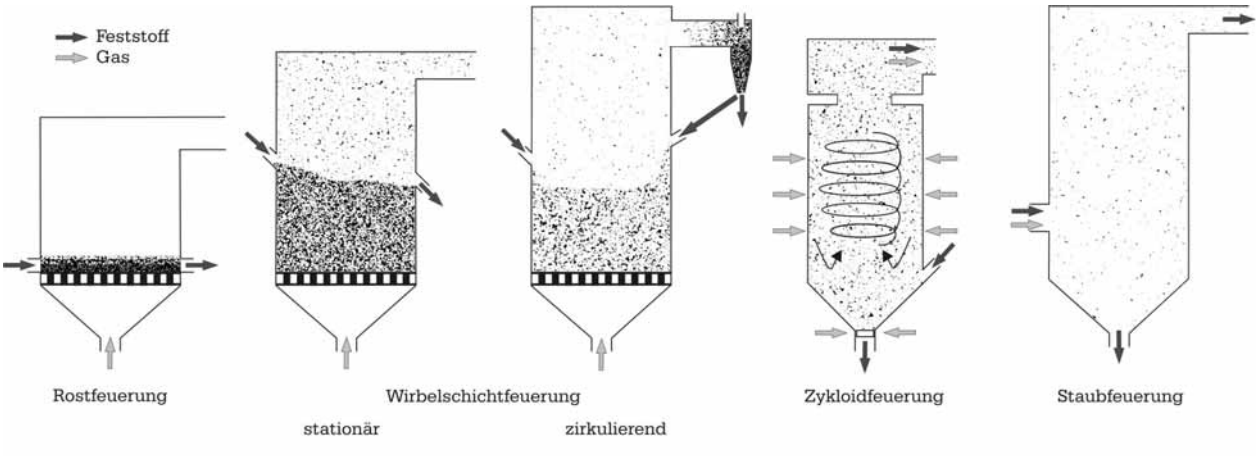


Bild 1.2: Verfahrenstechnische Einteilung der Feuerungen nach Görner [18] und Zelkowski [19] und Einordnung der Zykloidfeuerung

Die Verbrennung der eingetragenen groben Kohlepartikel findet in der Schwebe statt. Bei der Zykloidfeuerung wird generell auf die Zugabe eines inerten Bettmaterials im Gegensatz zur Wirbelschichtfeuerung verzichtet. Der Druckverlust über die Brennkammer nähert sich, vergleichbar mit der Staubfeuerung, dem Wert bei einer reinen Gasdurchströmung an. Die Verbrennungstemperatur wird durch die Fahrweise mit einem hohen Anteil an abgekühlten und entstaubten, rezirkulierten Rauchgas unterhalb der Ascheerweichung gehalten. Bei einer Zusammensetzung des Verbrennungsluftgemisches aus 40 Ma.-% Frischluft und 60 Ma.-% Rauchgas liegt der Sauerstoffgehalt in der Größenordnung von 11,5 Vol.-%.

Auf Grund der Betriebsweise und der Ausbildung der Strömungsart entstehen feuerungsseitige Vorteile, die Primärmaßnahmen zur Minderung der Schadstoffkomponenten SO_2 und NO_X in einem vergleichsweise hohen Maß zulassen. Zu den Vorteilen der Zykloidfeuerung zählen eine ausreichende Vermischung zwischen Gas und Feststoff, eine gleichmäßige vertikale Temperaturverteilung, eine partikelgrößenabhängige Verweilzeit, die einen hohen Ausbrand bei niedrigen CO-Gehalten ermöglicht, und eine flammenlose Verbrennung der Festbrennstoffe in der Brennkammer. Hinsichtlich der Stickoxide wird die Bildung von thermischen und prompten NO_X verhindert. Durch die Rauchgasrezirkulation und die gestufte Verbrennungsführung können die Brennstoffstickoxide, ähnlich dem Prinzip bei Staub- und Wirbelschichtfeuerungen, vermindert werden. Es wird eine Reduzierung auf Werte unterhalb der Grenzwertvorgaben der TA-Luft, in der Größenordnung von 180 mg/Nm^3 (7,0 Vol.-% O_2), für NO erreicht. Bezüglich der Schwefeldioxidkonzentrationen tritt auf Grund der Vergleichmäßigung der Temperaturverteilung, der Verweilzeiterhöhung und des eigenen Kalziumanteils der Lausitzer Braunkohle eine Selbstentschwefelung in Höhe von bis zu 58% auf. Damit werden die für den Einsatzbereich relevanten Grenzwerte für SO_2 von 1.000 mg/Nm^3 (7,0 Vol.-% O_2) bereits durch feuerungstechnische Primärmaßnahmen deutlich unterschritten. Die CO-Konzentrationen liegen innerhalb des gesamten Leistungsbereichs (Lastverhältnis von 1 : 4) unterhalb der zulässigen Grenzwerte im Bereich zwischen 10 und 25 mg/Nm^3 (7,0 Vol.-% O_2). Diese Konzentrationswerte wurden auch bei der Mitverbrennung von mechanisch entwässertem Klärschlamm erreicht, der in einem Masseverhältnis von 1 : 1 der Trockenbraunkohle, ohne Aufbereitung wie Trocknung oder Mischung, zugefeuert werden kann [8].

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden industrielle Anlagenkonzepte repräsentativ für die Leistungsklassen 1, 5, 10 und 20 MW_{th} aufgestellt. Auf Grund der erreichten niedrigen Emissionswerte für SO_2, NO_X und CO konnte auf Sekundärmaßnahmen verzichtet werden. Darüber hinaus wurden die Grenzwerte der SO_2-Konzentration bereits ohne die Zugabe von Entschwefelungsadditiven durch die Feuerungsführung und den Eigenanteil an Kalzium der Brennstoffasche unterschritten. Generell ist die Zugabe von Entschwefelungsadditiven unter den Feuerraumbedingungen sehr effizient möglich und wurde innerhalb des Forschungsvorhabens erprobt [8].

Für ein Scale-up der Brennkammer ist die Kenntnis über die Höhe der zu erwartenden Emissionen insbesondere beim Einsatz unterschiedlicher Brennstoffe oder verschiedener Braunkohlen erforderlich. Einerseits besteht die Möglichkeit mit der bestehenden 0,5 MW_{th}-Technikumanlage experimentelle Untersuchungen durchzuführen, die einen hohen finanziellen Aufwand erfordern, und andererseits können mittels eines mathematischen Brennkammermodells die Konzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebsweise durch Trendrechnungen ermittelt werden. Es ist sowohl die Verbesserung der betrieblichen Konzeption einer in Planung befindlichen kommerziellen Anlage möglich, als auch die betriebliche Optimierung bestehender Anlagen bei wechselnden Einsatzstoffen mittels Simulationsrechnungen.

Ein mathematisches Brennkammermodell für die Zykloidfeuerung, welches die Strömungsvorgänge und die ablaufenden Reaktionen während der Verbrennung zur Bildung und Minderung der Schadstoffemissionen unter Beachtung der Einsatzstoffe und der Betriebsparameter berücksichtigt, existiert bisher nicht.

1.3 Zielsetzungen und Abgrenzung

Im Rahmen einer ersten wissenschaftlich-technischen Arbeit zur Zykloidfeuerung wurde ein CFD-Modell der isothermen, kalten Gasströmung erstellt [16]. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen, die im Wesentlichen an einem Kaltmodell durchgeführt wurden, konnten Erkenntnisse über das sich ausbildende Strömungsfeld abgeleitet werden. Auf Grund der isothermen Modellierung der Feuerraumströmung können keine unmittelbaren Aussagen zum Verhalten der heißen, partikelbeladenen und reagierenden Strömung getroffen werden. Strömungsmessungen können ebenfalls nicht ohne weiteres an der bestehenden Feuerungsanlage durchgeführt werden, sind aber als Datenbasis für ein Modell erforderlich.

Aus dem eigenen Erkenntnis- und Wissensstand umfangreicher experimenteller Untersuchungen [8, 9, 11, 13, 15] und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus [16] wurde die Zielstellung der hier vorgelegten Arbeit abgeleitet, ein mathematisches Brennkammergesamtmodell für die Zykloidbrennkammer zu entwickeln. Im Vordergrund der Anwendung des Brennkammermodells stehen die Analyse der ablaufenden Verbrennungsvorgänge und das Aufzeigen von Optimierungspotentialen.
Aus diesen Anforderungen wurde abgeleitet, dass im Modell sowohl das Strömungsverhalten als auch die Kohleverbrennung einschließlich der Mechanismen zur Bildung und Reduzierung der gasförmigen Schadstoffkomponenten CO, NO_X und SO_2 als Teilmodelle integriert werden müssen. Als wesentliche Einflussgrößen auf das Betriebsverhalten werden die Brennstoffaufgabe, die Verbrennungsluftzuführung, die Brennkammertemperatur, die Korngrößenverteilung der Trockenbraunkohle und deren kinetische Verbrennungscharakteristik einbezogen.

Das Strömungsverhalten der Brennkammer soll mit Hilfe der Verweilzeitverteilung einer Reihenschaltung idealisierter Rührkesselreaktoren beschrieben werden, wodurch die makroskopische Vermischung von Brennstoff und Oxidationsmittel berücksichtigt wird. Die Temperatur- und Konzentrationsprofile innerhalb der einzelnen Rührkesselreaktoren werden, gemäß der Definition für den idealisierten Reaktortyp, als konstant angenommen. Durch die Betrachtung der Makrovermischung werden die wesentlichen Prozessparameter der ablaufenden Verbrennungsreaktion erfasst. Es kann ferner die Kinetik der Brennstoffumsetzung und Schadstoffbildung und -minderung mit dem Bilanzmodell des Rührkesselreaktors mathematisch gekoppelt werden. Die Brennstoffzusammensetzung und das charakteristische Verbrennungsverhalten des Brennstoffs bilden die Grundlage für das Partikelabbrandmodell. Durch die Verknüpfung der Reaktoren zu einer Rührkesselkaskade wird der Gesamtprozess der Feuerung abgebildet, woraus der Konzentrationsverlauf der betrachteten Gaskomponenten (SO_2, NO_X und CO) über den Reaktionsweg berechnet werden kann. Mit dem Gesamtmodell werden die realen Vorgänge der Verbrennung in der Zykloidfeuerung beschrieben, so dass mit Hilfe von Simulationsrechnungen eine Prozessoptimierung der Zykloidfeuerung möglich wird. Um den entwickelten Modellansatz einer Rührkesselkaskade zu bestätigen, wurden eigene experimentelle Untersuchungen an der mit Braunkohle gefeuerten 0,5 MW_{th}-Technikumanlage zum Verweilzeitverhalten durchgeführt.

Zur experimentellen Bestimmung der kinetischen Verbrennungscharakteristik unter Einbeziehung der wesentlichen Prozessparameter Temperatur, Gaszusammensetzung und Korngröße ist vorgesehen, eine geeignete Untersuchungsmethodik im Labormaßstab auszuwählen. Für sechs definierte Partikelklassen werden Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse die kinetischen Parameter Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor als Eingabegrößen für das Teilmodell der Einzelkornverbrennung liefern.

Durch die Kombination von theoretischen und experimentellen Untersuchungen wird einerseits eine Daten- und Wissensbasis zur Erstellung des Brennkammermodells erarbeitet und andererseits das Prozessverständnis für diese Feuerungstechnologie wesentlich vertieft. Als Eingangsgrößen des Modells dienen Prozessparameter, die an der realen Feuerungsanlage als Stell- und Einflussgrößen zum Betrieb der Brennkammer genutzt werden, wie die Brennkammerleistung, Verbrennungsluftzusammensetzung, Luftstufung und das Luftverhältnis. Auf Grund dieses Modellaufbaus können die Einsatzmöglichkeiten erweitert werden. Es können Vorausberechnungen der wesentlichen feuerungstechnischen Prozessparameter und der Schadstoffemissionen erfolgen sowie Konzeptionen für Steuerungs- und Regelungsstrategien entwickelt werden. Des Weiteren ist vorgesehen, den Einsatz als Werkzeug für die Unterstützung der Auslegung (Scale-up) betrieblicher Anlagen, für verfahrenstechnische und konstruktive Änderungen und zur Betriebsoptimierung (Trendrechnungen) zu prüfen.

Durch die Einbeziehung der kinetischen Verbrennungscharakteristik der Einsatzbrennstoffe unter den vorliegenden Prozessbedingungen kann das Brennkammermodell ebenso für weitere Forschungsvorhaben verwendet werden. Beispielsweise wird die Zykloidfeuerung derzeit für Prozessuntersuchungen der Oxyfueltechnologie genutzt [20, 21]. Es besteht hierbei die Möglichkeit, die Planung, Auswertung und Bewertung der theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu unterstützen. Dies setzt die Bestimmung der Brennstoffkinetik unter Berücksichtigung der wesentlichen Prozessparameter, wie z. B. die O_2 / CO_2-Atmosphäre, voraus.

1.4 Herangehensweise und Lösungsstrategie

In einem ersten Arbeitsschritt wird eine Literaturrecherche durchgeführt, die sich auf die inhaltlichen Schwerpunkte der Modellierung und die erforderlichen experimentellen Untersuchungen bezieht. Ziel ist es, den Kenntnisstand zum Abbrand von Kohlepartikeln, zu den Reaktionsabläufen der Bildung und Minderung der relevanten Schadstoffemissionen (SO_2, NO_X und CO) und zur Ermittlung reaktionskinetischer Parameter darzulegen. Für die Basis des Modellansatzes wurde eine Rührkesselkaskade für das Strömungsverhalten ausgewählt, wodurch die theoretischen Grundlagen von Verweilzeitmodellen, Verweilzeituntersuchungen und deren Auswertemethoden ebenfalls in die Literaturrecherche einzubeziehen sind. Für die mathematische Beschreibung des Kohleabbrands und der Bildung und Minderung der Schadstoffemissionen müssen wissenschaftlich-technisch basierte Modellansätze recherchiert und ausgewählt werden. Abschließend werden für die Verbrennungsführung in Drallströmungen der Stand der Technik und die Potentiale der Schadstoffminderung recherchiert und dargestellt.

Die experimentellen Untersuchungen des zweiten komplexen Arbeitsschrittes sind auf das Verweilzeitverhalten der Zykloidfeuerung, die Bestimmung reaktionskinetischer Parameter, das Verbrennungsverhalten und die Schadstoffemissionen der 0,5 MW_{th}-Zykloidfeuerung ausgerichtet.
Für die experimentelle Ermittlung der reaktionskinetischen Brennstoffcharakteristik ist die Auswahl einer geeigneten Untersuchungsmethodik erforderlich. Es sollen die kinetischen Parameter des Einsatzbrennstoffs unter dem Einfluss der relevanten Prozessparameter im Anschluss experimentell bestimmt und mit den kinetischen Daten der Literatur verglichen werden. Diese Anforderung leitet sich daraus ab, dass eine Übertragung der in der Literatur angegebenen kinetischen Daten nicht in jedem Fall möglich ist. Die Literaturwerte unterliegen einer deutlichen Schwankungsbreite. Es müssen zudem die experimentellen Randbedingungen zur Bewertung der Daten bekannt sein. Darüber hinaus besitzt die Brennstoffzusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf den kinetischen Ablauf der Verbrennungsreaktion, die wiederum den Reaktionsablauf der Bildung und Minderung der Schadstoffemissionen entscheidend beeinflusst.
Zur Bestimmung der Verweilzeitcharakteristik der Brennkammer ist ebenfalls die Auswahl und Konzeption einer geeigneten Untersuchungsmethodik notwendig. Die Brennkammer wird als Reaktor betrachtet, der sich aus einer Reihenschaltung idealisierter Rührkesselreaktoren zusammensetzt. Demzufolge müssen im stationären Betriebszustand Tracermessungen durchgeführt werden, die einen Rückschluss auf das Verweilzeitverhalten der Brennkammer ermöglichen und gleichzeitig den ablaufenden Verbrennungsprozess nicht beeinträchtigen.
Durch die experimentellen Untersuchungen an der Zykloidfeuerung werden das Verbrennungsverhalten und die Austrittskonzentrationen der relevanten Gaskomponenten in Abhängigkeit von der Brennstoffwärmeleistung und der Betriebsweise (Frischluftbetrieb und Rauchgasbetrieb) ermittelt. Des Weiteren werden unter stationären Prozessbedingungen relevanter Betriebszustände die vertikalen und radialen Konzentrationen der Schadstoffkomponenten gemessen. Die Betriebszustände werden durch die Brennstoffwärmeleistung, die Verbrennungsluftzusammensetzung, Brennkammertemperatur, den Luftüberschuss und die Verbrennungsluftstufung definiert.

Nach der Modellentwicklung und programmtechnischen Umsetzung liefern Simulationsrechnungen Ergebnisse, die mit den experimentellen Daten der 0,5 MW_{th}-Zykloidfeuerung verglichen werden. Dadurch erfolgt eine Überprüfung der Einsatzfähigkeit des Brennkammermodells und gleichzeitig die Analyse des ablaufenden Verbrennungsprozesses.

Zum Abschluss der Arbeit sollen mit dem Brennkammermodell Parameterstudien angefertigt werden, die das Optimierungspotential zur feuerungsseitigen Reduzierung der Schadstoffemissionen an der bestehenden Technikumanlage aufzeigen. Im Rahmen dieser Berechnungen werden konkrete Optimierungsvorschläge für die Betriebsparameter der Zykloidfeuerung ausgearbeitet.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Verbrennung von Braunkohle

Bei der Verbrennung von Braunkohlepartikeln können im Allgemeinen vier Teilprozesse definiert werden:

- Erwärmung,
- Trocknung,
- Entgasung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile und
- Restkoksverbrennung.

Für die idealisierte Betrachtung des ablaufenden Verbrennungsprozesses der Kohlepartikel in der Schwebe (Staubfeuerung, Wirbelschichtfeuerung, Tangentialfeuerung) wird zunächst vorausgesetzt, dass alle eingetragenen Partikel den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden. Das bedeutet, dass eine sofortige homogene Verteilung im Reaktionsvolumen vorliegt und keine gegenseitige Beeinflussung stattfindet.

Die Braunkohlepartikel unterliegen nach dem Eintrag in die Brennkammer einer unmittelbaren Erwärmung, die eine Trocknung der Partikel bewirkt. Teilweise kann diese Erwärmung bei ausgemauerten Brennkammern bereits während des Durchtritts durch die Brennkammerwand, in der sich das Eintragsrohr oder das Förderaggregat befindet, erfolgen. Unabhängig vom vorliegenden Wassergehalt setzt die Trocknung der Partikel sofort ein und dauert solange an, bis das gesamte im Brennstoff enthaltene Wasser entwichen ist. Dabei kann ein Schrumpfen der Partikel oder infolge einer raschen Aufheizung ein Zerplatzen der Partikel stattfinden.

Parallel oder erst im Anschluss an die Trocknung setzt der Prozess der Entgasung der flüchtigen Bestandteile der Kohle ein. Haupteinflussgrößen sind hierbei die Aufheizgeschwindigkeit und die Endtemperatur. Wiederum bedingt durch die Einflussgrößen kann während der Entgasung eine Primärfragmentation und Schwellung der Kohlepartikel eintreten. Gleichzeitig mit dem Entweichen der flüchtigen Bestandteile startet deren Zünden und der Abbrand. Zeitlich betrachtet, finden diese Prozesse bei den umgebenden Temperaturen von 800 °C bis 1.100 °C sehr schnell statt, so dass im Anschluss daran oder zeitlich parallel der Umsatz des Kohlenstoffs des Restkokses beginnt.

Während des Abbrands des Restkokses finden homogene und heterogene Reaktionen in der das Partikel umgebenden Gasphase bzw. an der Partikeloberfläche statt. Dabei reagiert der Sauerstoff mit Kohlenstoff oder mit dem bei der Verbrennung entstehenden Kohlenmonoxid. Es besteht die Möglichkeit, dass eine Sekundärfragmentation erfolgt, die auf den Zerfall der Kohlestruktur zurückzuführen ist.

Nach dem Abbrand des Restkokses verbleibt die Asche als inerter Bestandteil und wird bei der Verbrennung in der Schwebe im Allgemeinen mit dem entstandenen Rauchgas ausgetragen.

Hauptsächliche Einflussgrößen auf die oben beschriebenen Teilprozesse sind

- die Brennkammertemperatur,
- die Partikelgröße,
- die Art und die Zusammensetzung der Kohle,
- der Wärme- und Stoffübergang und
- die Zusammensetzung der Gasatmosphäre sowie die Sauerstoffkonzentration.

Auf Grund der komplexen physikalischen, chemischen und kinetischen Vorgänge und der Einflussgrößen laufen die beschriebenen Teilprozesse in der realen Verbrennung nicht immer eindeutig voneinander getrennt ab. Zur Vereinfachung wird in den folgenden Beschreibungen eine separate Betrachtung vorgenommen.

2.1.1 Erwärmung und Trocknung

Den Haupteinfluss auf die Trocknungsdauer besitzt der Wassergehalt. Es werden bei der Verbrennung von Steinkohle ca. 5% bis 20% Wasser anteilig mit dem Brennstoff eingetragen. Bei Braunkohle liegen die Wassergehalte zwischen 30% und bis zu 60%. Geringere Gehalte werden durch Vortrocknung, wie z. B. bei der Veredlung zu Trockenbraunkohle oder bei der Mahltrocknung, erreicht.

Beim Trocknungsvorgang steigt die Partikelinnentemperatur durch den Wärmetransport, wodurch der Wassergehalt, von außen nach innen betrachtet, durch Verdunsten in einem ersten Trocknungsabschnitt abnimmt. Die sich einstellende Trocknungsgeschwindigkeit ist konstant. Das Wasser der äußeren Oberfläche der Kohlepartikel tritt auf in Form von [22]

- Grobkapillarwasser (oberflächliches Haftwasser),
- Zwischenkapillarwasser (mit abnehmender Partikelgröße nimmt der Anteil zu),
- Adhäsionswasser (durch verstärkte Adhäsionskräfte gebunden) und
- Adsorptionswasser (durch Molekularkräfte an äußerer Oberfläche gebunden).

In einem zweiten Trocknungsabschnitt nimmt der an die Oberfläche transportierte Mengenstrom ab und es verringert sich gleichzeitig die Trocknungsgeschwindigkeit. Des Weiteren besitzt die Kohle die sogenannte hygroskopische Feuchte, deren Anteil mit höherem Inkohlungsgrad abnimmt. Bei der Trocknung des hygroskopischen Wassergehalts sinkt die spezifische Trocknungsgeschwindigkeit weiterhin. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Trocknungsgeschwindigkeit und es steigt der Energieaufwand. Dieser dritte Trocknungsabschnitt tritt nur bei Feststoffen mit hygroskopischem Wassergehalt auf [23].

Bei hohen Trocknungstemperaturen kann zusätzlich Hydratwasser aus den in der Kohle vorhandenen Mineralien (z. B. $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$) abgespalten werden (chemische Reaktion). Auf den Gesamtwassergehalt bezogen, ist der Anteil vernachlässigbar gering [19, 24]. Bei der Bestimmung des Wassergehalts nach der DIN 51718 wird das Hydratwasser nicht berücksichtigt.

Infolge eines Thermoschocks bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten in realen Feuerungen in Verbindung mit hohen Wassergehalten, beispielsweise bei der Verbrennung von Rohbraunkohle [25, 26], besteht die Möglichkeit des Aufplatzens der Partikel.

2.1.2 Entgasung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile

Nach der Trocknung der Braunkohlepartikel beginnt der eigentliche Vorgang der Kohleverbrennung, der in drei Teilprozesse eingeteilt werden kann [18]:

- Entgasung,
- Abbrand der flüchtigen Bestandteile und
- Koksabbrand.

In Bild 2.1 sind die ablaufenden Reaktionen und Teilprozesse schematisch dargestellt. Bei dem Vorgang der Entgasung entstehen der Restkoks, der aus dem fixen Kohlenstoff und der Asche besteht, und die flüchtigen Bestandteile. Die flüchtigen Bestandteile unterteilen sich in brennbare und inerte Anteile. Die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile ist im Bild 2.1 mit den Hauptkomponenten C_XH_Y, CO und H_2 zusammengefasst. Wesentliche weitere Bestandteile sind CO_2, N_2 und H_2S. Zelkowski [19] stellte fest, dass mit zunehmendem Inkohlungsgrad die Gehalte an CO und CO_2 von ca. insgesamt 60% (Braunkohle) auf 20% (Steinkohle) sinken und die Anteile an höherkettigen Kohlenwasserstoffen von 20% auf bis zu 45% steigen. In [27] werden diese Erkenntnisse bestätigt.
Da sich die flüchtigen Bestandteile der Steinkohlen mit hohem Inkohlungsgrad hauptsächlich aus höherkettigen Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Methan zusammensetzen, betragen die Heizwerte bis zu 50 MJ/kg. Deutlich niedriger liegen im Vergleich dazu die Heizwerte von Braunkohle zwischen 15 und 20 MJ/kg [19].

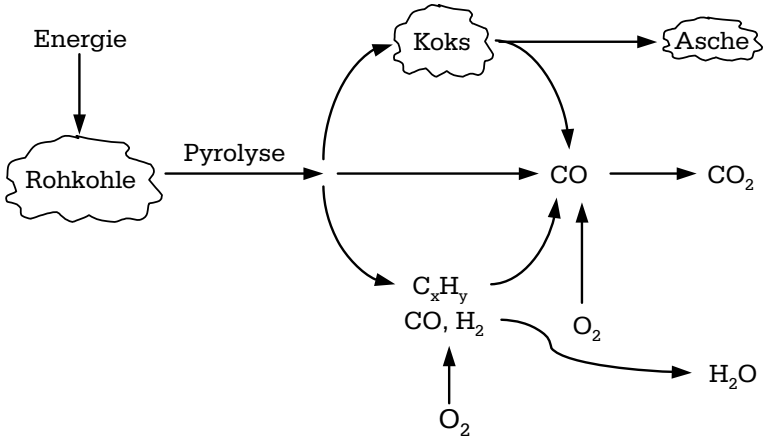


Bild 2.1: Schematischer Ablauf der Kohleverbrennung [18]

Die Entgasung wird als thermischer Zersetzungsprozess für den Temperaturbereich oberhalb von 300 °C betrachtet. Nach van Heek [28, 29] zerfallen infolge der thermischen Einwirkung die Strukturelemente der Molekularstruktur der Kohle und bilden flüssige Kohlenwasserstoffe („Teere“) und Gase. Die flüssigen Teerprodukte werden wiederum zu gasförmigen und festen Bestandteilen umgesetzt. Die stattfindenden Reaktionen führen zu Kornveränderungen, die ein Aufblähen (oberhalb von 400 °C) bis hin zum Platzen (Primärfragmentation) zur Folge haben können. Das ist auf eine Druckerhöhung auf Grund des Entgasens der flüchtigen Bestandteile im Inneren des Partikels zurückzuführen. Mit der weiteren Temperaturerhöhung bis auf Werte von 650 °C ist dieser Prozess abgeschlossen und kann als primäre Entgasung bezeichnet werden. Als Ergebnis dieses Prozesses entsteht der sogenannte Halbkoks, aus dem durch weitere Temperaturerhöhung hauptsächlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff abgespalten werden. Letztendlich ist der Koks durch den

Entgasungsprozess entstanden, der mit einem deutlichen Gewichtsverlust verbunden ist und zu einer Veränderung der Porenstruktur der Kokspartikel führen kann [27, 29, 30, 31].

Die angeführten Beschreibungen zur Kohleentgasung beziehen sich auf geringe Aufheizgeschwindigkeiten im Bereich von einigen K/min. In realen Feuerungsprozessen liegen deutlich höhere Aufheizgeschwindigkeiten bis hin zu Größenordnungen von 10^5 K/s vor [22]. Wesentliche Einflussfaktoren auf die Ausbeute und die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile sind die Aufheizgeschwindigkeit und die Temperatur [18, 28, 31]. Die Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen wird bei einer Temperatur von 900 °C nach der DIN 51720 durchgeführt. Bei einer Kohlenstaubverbrennung kann die Menge an flüchtigen Bestandteilen um das 1,3 bis 2,0-fache zu den nach DIN bestimmten Werten betragen [18, 32]. Neben der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperatur sind weitere Einflussgrößen wie die Korngröße, die Gaszusammensetzung, die chemische Zusammensetzung der Kohle und der Druck zu berücksichtigen [18, 33].

Insbesondere besitzt die umgebende Gasatmosphäre einen deutlichen Einfluss auf die Veränderungen der Porenstruktur. In [32] wird berichtet, dass bei einer Kohle, die unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert wird, eine Korngrößenveränderung um das 4-fache der ursprünglichen Größe eintritt. Dahingegen wurde lediglich das 1,3-fache der Korngrößenveränderung bei oxidierender Atmosphäre erreicht. Unter inerten Bedingungen findet eine verstärkte Freisetzung der flüchtigen Bestandteile statt, die eine unterschiedliche Ausbildung der Hohlraumgröße einschließlich der Zwischenwände bewirken. Es wird auf verschiedene Autoren mit vergleichbaren Ergebnissen verwiesen und darauf, dass eine Unterscheidung der homogenen und heterogenen Verbrennungsreaktionen nicht immer eindeutig erfolgen kann [32].

Der Abbrand der flüchtigen Bestandteile als Gas-Gasreaktion verläuft unter typischen Feuerraumbedingungen sehr rasch [34]. Die Entgasung stellt hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die Entgasungszeit t_{EZ} wird in vielen Arbeiten in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser angegeben bzw. behandelt [26, 33, 35, 36, 37, 38, 39]. Demnach ist die Entgasungszeit vom ursprünglichen Partikeldurchmesser $d_{P,0}$ abhängig.

$$t_{EZ} = a \cdot d_{P,0}{}^{m} \tag{2.1}$$

Dieser Zusammenhang wurde von Pillai [30] aufgestellt, der in einer Quarzglas-Wirbelschicht 12 verschiedene Brennstoffe im Korngrößenbereich von 250 µm bis 8 mm (getrockneter Brennstoff) untersuchte. Der Temperaturbereich wurde zwischen 775 °C und 1.010 °C variiert. In [26] ist eine Zusammenstellung von verschiedenen Autoren zu den Koeffizienten a und m in Wirbelschichtfeuerungen aufgeführt. Von weiteren Autoren werden für die relevanten Feuerungen und Randbedingungen unterschiedliche Koeffizienten verwendet. Ross et al. [40] haben in eigenen Untersuchungen den Zusammenhang von Pillai [30] im Wesentlichen bestätigen können. Es wurden jedoch Partikel in der Größenordnung von 6 mm bis 17 mm verwendet.

Die Flüchtigenverbrennung setzt beim Vorliegen einer entsprechenden Konzentration an flüchtigen Bestandteilen und Vorhandensein der Zündtemperatur ein. Entscheidend ist auch

der Vermischungszustand mit dem Oxidationsmittel. Es wird in [29, 32, 41] über drei verschiedene Zündmechanismen berichtet:

- homogene Zündung,
- homogene und heterogene Zündung und
- heterogene Zündung.

Bei großen Partikelabmessungen und geringeren Aufheizgeschwindigkeiten im Bereich von einigen 100 K/s liegt der Zündmechanismus der homogenen Zündung vor. Steigt bei gleichbleibenden Partikelabmessungen die Aufheizgeschwindigkeit, finden die Zündung und der Abbrand der flüchtigen Partikel zusammen mit der Zündung des Restkokses statt (homogene und heterogene Zündung). Bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten und kleinen Partikelgrößen erfolgt die heterogene Zündung direkt an der Partikeloberfläche.

Aus den aufgeführten Zusammenhängen wird deutlich, dass es sich bei der Kohleentgasung und der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile um einen sehr komplexen Reaktionsablauf mit verschiedenen Wechselwirkungen handelt, der qualitativ beschreibbar ist. Für eine mathematisch-kinetische Modellierung muss unter Abwägung der Modellvereinfachungen, die für den jeweils betrachteten Feuerungsprozess relevant sind, ein geeigneter Modellansatz gefunden werden.

Die kinetische Modellierung der Entgasung der flüchtigen Bestandteile und deren Verbrennung sollen in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden, siehe Kap. 3.2.2. Es sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, in denen unterschiedliche Modellansätze zur Anwendung kommen [25, 26, 27, 30, 31, 36, 38, 42, 43]. In [18] wird eine Übersicht zu möglichen Entgasungsmodellen gegeben. Berücksichtigt werden dabei

- einfache Reaktionen (Arrhenius- oder Nicht-Arrhenius-Reaktionen),
- mehrere parallele Reaktionen,
- mehrere konkurrierende Parallelreaktionen,
- komplex ablaufende Reaktionsschemata,
- Reaktionsschemata mit Sekundärkoksbildung und
- Reaktionen unter Berücksichtigung des thermodynamischen Verhaltens der funktionalen Gruppen der Kohlebestandteile.

Bezogen auf die Gesamtzeit des Kohleabbrands dominiert die Abbrandzeit des Restkokses, die schwerpunktmäßig in dieser Arbeit behandelt und in vielen Anwendungsfällen modelliert wird.

2.1.3 Abbrand des Restkokses

Der nach der Entgasung der flüchtigen Bestandteile gebildete Restkoks (Kohlenstoffgerüst) besteht im Wesentlichen aus dem fixen Kohlenstoff und der Asche. Überwiegend finden heterogene Reaktionen an der Partikeloberfläche und die Verbrennung von gebildetem Kohlenmonoxid in der das Partikel umgebenden Gasschicht als homogene Gas-Gasreaktionen statt.

Die Oberfläche eines heterogen porösen Partikels lässt sich durch seine Porenstruktur beschreiben, die wiederum durch Mikro-, Meso- und Makroporen gebildet wird. Dabei finden

hauptsächlich die Reaktionen in den Makroporen statt, da auf Grund der Porengröße eine Porendiffusion möglich ist [42]. Das bedeutet, dass poröse Kohlepartikel mit einer minder ausgeprägten Makroporenstruktur und einer sehr großen inneren Oberfläche durch die Mikro- und Mesoporen eine geringere Reaktivität aufweisen.

Für die Modellvorstellungen werden zunächst diese strukturbedingten Eigenschaften vernachlässigt. Damit wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion des Sauerstoffs zur Oberfläche und durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt [19]. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur kann im Arrhenius-Diagramm aufgetragen werden, woraus sich drei charakteristische Bereiche ergeben (Bild 2.2).

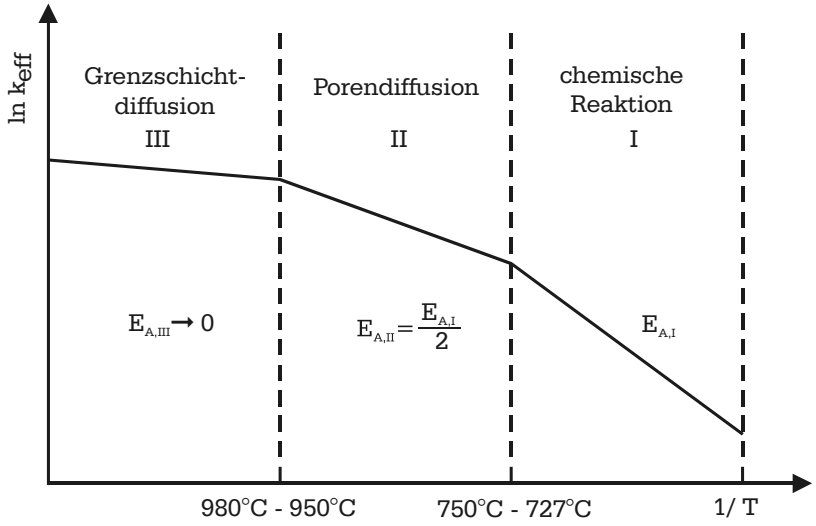


Bild 2.2: Arrhenius-Diagramm für den Kohleabbrand eines einzelnen Partikels

Im Bereich I ist die Konzentration an Sauerstoff bis hin zum Partikelkern konstant. Die ablaufenden Verbrennungsreaktionen finden im gesamten Porensystem statt und die chemische Reaktion ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Temperaturabhängigkeit im Bereich der chemischen Reaktion ist am stärksten ausgeprägt. Die Aktivierungsenergie, als Maß des Anstiegs der Geradenfunktion definiert, ist die der chemischen Reaktion und wird auch als „wahre“ Aktivierungsenergie bezeichnet.
Wird die Temperatur erhöht, verarmt die Sauerstoffkonzentration im Porensystem durch die schneller ablaufenden Verbrennungsreaktionen und es muss der Sauerstoff durch Diffusion in die Poren eindringen. Im Bereich II spricht man von der sogenannten Porendiffusion, die jetzt geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Im Gegenstrom zum Sauerstoffstrom müssen als zusätzlicher Widerstand die Reaktionsprodukte aus dem Porensystem in die Partikelumgebung diffundieren. Die Aktivierungsenergie ist ungefähr halb so groß wie im Bereich I.
Die weitere Temperaturerhöhung bewirkt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration zusätzlich in der das Partikel umgebenden Gasgrenzschicht. Bis hin zur äußeren Partikeloberfläche kann die Sauerstoffkonzentration auf den Wert Null abfallen. Der Sauerstoff und die Reaktionsprodukte müssen in die Grenzschicht bzw. aus der Grenzschicht in die Umgebung diffundieren. Der Bereich III wird durch die Grenzfilmdiffusion charakterisiert. Die Temperaturabhängigkeit ist nahezu vernachlässigbar und die Aktivierungsenergie strebt gegen den Wert Null.

Es ist eine Definition der Grenztemperaturen im Bild 2.2 für die Übergangsbereiche angegeben [22, 25, 32]. Die Schwankungsbreite dieser Werte kann infolge der unterschiedlichen Porenstruktur und den dadurch vorhandenen Einfluss auf die Verbrennungsreaktionen interpretiert werden.

Vereinfachend wurde für diese Betrachtungen eine getrocknete und entgaste Kohle vorausgesetzt. Wird der im Kap. 2.1.2 beschriebene Zünd- und Abbrandmechanismus der gleichzeitigen heterogenen und homogenen Zündung erfolgen, so werden Wechselwirkungen zwischen den austretenden flüchtigen Bestandteilen einschließlich deren Abbrand und den in die Poren oder die Grenzschicht diffundierenden Sauerstoff erwartet [19]. Des Weiteren bildet die das Partikel umgebende Ascheschicht, insofern sie nicht strömungsbedingt abgetragen wird, einen zusätzlichen Widerstand für die Diffusionsprozesse. Die Partikelgröße ist als beeinflussender Faktor auf die stattfindenden Transportprozesse ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Mit zunehmender Partikelgröße steigen die Transportwege für Edukte und Produkte. Daraus leitet van Heek [29] ab, dass die Übergangstemperaturen zur Diffusion bereits bei niedrigeren Temperaturen vorliegen. Insbesondere bei Braunkohle fallen die Übergangstemperaturen mit zunehmenden Partikelgrößen im Vergleich zur Gasflammkohle und Koks (Anthrazit) deutlicher ab.

Die Bereiche der Poren- und Grenzschichtdiffusion lassen sich nicht immer eindeutig voneinander trennen, was auf die Porengröße zurückgeführt werden kann. Borghardt [26] gibt bezugnehmend auf eine persönliche Mitteilung von Lorenz an, dass 90% der Poren Mikroporen mit einem Porendurchmesser < 2 nm sind und schlussfolgert, dass in diesem Fall eher Grenzschichtdiffusion vorliegt. Häufig werden dann nur die zwei Bereiche Diffusion und Kinetik (chemische Reaktion) definiert [29, 32].
Ebenso besteht die Möglichkeit, dass die Porendiffusion und die chemische Reaktion bereits parallel stattfinden und bei der Modellierung zusammen betrachtet werden [26]. Borghardt [26] bezieht sich auf einen Vergleich unterschiedlicher, experimentell bestimmter Aktivierungsenergien, bei denen eine genaue Zuordnung zum Bereich I oder II nicht möglich ist. Ranke [31] führt aus, dass der Bereich der Porendiffusion durch die Verwendung einer scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeit mit entsprechenden kinetischen Parametern für die chemische Reaktion berücksichtigt wird. Entscheidend ist der Bezug der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit auf die Oberfläche eines idealisiert betrachteten kugelförmigen Partikels. Die Werte für die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien beschreiben die vorliegenden Porendiffusionsvorgänge mit und können in den Grenz- bzw. Übergangsbereichen die Größenordnung der Porendiffusion $E_A/2$ annehmen. In [44] wird ebenfalls über Ergebnisse berichtet, die den Bereich I deutlich abbilden, jedoch den Bereich der Porendiffusion nicht genau erkennen lassen. Entscheidend für die Ausbildung der Porendiffusion ist neben der Partikelgröße und der Temperatur ebenfalls die Porengröße. In [45] wird der Bereich II zusammengefasst für die Porendiffusion und die chemische Reaktion betrachtet, bei der die Porendiffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss ausübt.
Eine umfangreiche Übersicht zu kinetischen Untersuchungen mit Angaben zu den sich ausbildenden Bereichen I bis III in Bezug auf die vorliegenden Reaktionsschemata und den experimentell ermittelten Übergangstemperaturen, die im nächsten Kap. 2.1.4 näher betrachtet werden, ist in [45] enthalten.

Wird der Abbrand des Restkokses unabhängig von physikalischen Prozessgrößen als rein chemische Reaktion analysiert, können nach Zelkowski [19] folgende heterogene Reaktionen (R 2.1), (R 2.2) und (R 2.4) sowie die homogene Reaktion (R 2.3) stattfinden

R 2.1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$,
R 2.2) $C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$,
R 2.3) $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$ und
R 2.4) $C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$.

Die Reaktion nach der Gleichung (R 2.1) besagt, dass direkt an der Oberfläche Kohlenstoff zu Kohlendioxid reagiert. Dagegen wird unter der Berücksichtigung der Reaktionsgleichung (R 2.2) nur Kohlenmonoxid an der Partikeloberfläche gebildet. Die Reaktionsgleichung (R 2.3) setzt die Bildung von Kohlenmonoxid nach Gleichung (R 2.2) voraus, welches anschließend in der Partikelgrenzschicht mit vorhandenem Sauerstoff zu Kohlendioxid reagiert. Der Reaktionsmechanismus nach der Gleichung (R 2.4) gibt die sogenannte Boudard-Reaktion an. Hierbei wird der Sauerstoff vor dem Erreichen der Partikeloberfläche durch stattfindende Reaktionen verbraucht und es wird ausschließlich Kohlendioxid gebildet, das unmittelbar an der Oberfläche zu Kohlenmonoxid reduziert wird. Das Kohlenmonoxid wird nach der Diffusion in die Grenzschicht mit Sauerstoff zu Kohlendioxid verbrannt.

Es ist für die Feuerraumbedingungen der Zykloidfeuerung festzuhalten, dass bei den vorliegenden Temperaturen oberhalb von 900 °C die Boudard-Reaktion von untergeordneter Bedeutung ist [33, 35, 46] und bei der Modellierung vernachlässigt werden kann. Die Reaktion nach Gleichung (R 2.1) ist die Bruttoreaktion aus den Gleichungen (R 2.2) und (R 2.3).

Vereinfachend lassen sich nach Field [34] durch die Definition des Mechanismusfaktors Θ die Reaktionen (R 2.1) und (R 2.2) zur Reaktionsgleichung (R 2.5) zusammenfassen.

R 2.5) $\Theta\ C + O_2 \rightarrow 2\ (\Theta - 1)\ CO + (2 - \Theta)\ CO_2$

Dabei ist der Mechanismusfaktor Θ das Verhältnis von erzeugtem CO zu CO_2. Nimmt Θ den Wert 2,0 an, wird ausschließlich CO erzeugt. Wenn Θ gleich 1,0 ist, wird nur CO_2 gebildet. Eine ausführliche Erläuterung wird in Kap. 2.2.1 gegeben. Die zusammengefasste Reaktions-Gleichung (R 2.5) wird für die Modellierung von vielen Autoren verwendet. Beispielhaft seien hier [25, 26, 35, 48, 47, 49, 50] genannt.

2.1.4 Ermittlung reaktionskinetischer Parameter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die in den Verbrennungsversuchen verwendete Lausitzer Braunkohle Messungen zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter in Abhängigkeit von den relevanten Prozessgrößen durchgeführt (Kap 4.3). Die Notwendigkeit von eigenen Messungen wurde daraus abgeleitet, dass die in der Literatur angegebenen Werte auf Grund der unterschiedlichen Messmethoden, Versuchsbedingungen, des Einflusses der Brennstoffcharakteristik und der Verwendung unterschiedlich erzeugter Einsatzmaterialien (Oberflächenbeschaffenheit, Flüchtigengehalt) einer deutlichen Schwankungsbreite unterliegen. Zudem verändert sich die Kohlezusammensetzung in Abhängigkeit des Herkunftsortes. Mit den eigenen Ergebnissen zur Brennstoffkinetik können die relevanten Prozess- und Kohleeinflüsse berücksichtigt und ein Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten vorgenommen werden. Daher wird im folgenden Kapitel eine Übersicht zur Vorgehensweise

und Messmethodik gegeben sowie eine Auswahl zur eigens zu verwendenden Messmethode getroffen und vertiefende Literaturverweise aufgezeigt.

In [19] werden zwei generelle Messmethoden unterschieden. Die erste Methodik widmet sich den Untersuchungen der Entgasung von Kohle und festen Brennstoffen. Es ist das Ziel, die Entgasungsausbeute der flüchtigen Bestandteile in der Gesamtheit und / oder von einzelnen Gaskomponenten zu bestimmen. Darauf wird nicht näher eingegangen, weil in der vorliegenden Arbeit auf Korrelationen aus der Literatur Bezug genommen wird (Kap. 3.3.2).
Um die Entgasungs- und Verbrennungskinetik experimentell zu ermitteln, wird die zweite Messmethode angewendet. Hierbei wird die Massenabnahme einer Brennstoffprobe unter Berücksichtigung der Prozessparameter, wie z. B. Gaszusammensetzung, Temperatur und Kohleeigenschaften, über die Reaktionszeit verfolgt. Diese Parameter können mit direkten und indirekten Messmethoden bestimmt werden.

Aus der Literatur kann eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit abgeleitet werden. Es ist dabei zwischen Untersuchungen zur Erforschung der Reaktionsvorgänge, bei denen verstärkt auf idealisierte Versuchsbedingungen geachtet wird, und zur Messung der Reaktionskinetik mit einer Annäherung an die realen Verbrennungsprozesse zu differenzieren. Letztere findet häufig Anwendung, wenn die Ergebnisse zu Auslegungsrechnungen von Brenner oder Brennkammer herangezogen werden.

In [44] werden sechs verschiedene Messmethoden vorgestellt.

1. Die thermogravimetrische Methode, bei der eine eigens angefertigte Brennstoffkugel mittels Quarzdraht mit einer Thermowaage verbunden ist und in einen Rohrreaktor eingebracht wird, um von dem Reaktionsgas umspült zu werden.
2. Eine Messmethode im Zusammenhang mit einem Gasbrenner. Es erfolgt eine Verbrennung innerhalb einer Gasflamme und ein Auffangen, Abkühlen und Analysieren der noch nicht vollständig ausgebrannten Partikel (Lorenz [45] weist auf höhere Messungenauigkeiten hin).
3. Ein Messprinzip welches dem „Field"-Rohr ähnelt [34, 51, 52, 54]. Die Kohlepartikel werden im Gleichstromprinzip in einen beheizten Fallrohreaktor eingebracht und nach einer definierten Reaktionszeit ebenfalls aufgefangen, abgekühlt und analysiert. Ranke [31] verwendete einen Fallrohrreaktor für Untersuchungen der Steinkohlenpyrolyse.
4. Eine Methode bei der ein einzeln auf einem Objektträger befestigtes Partikel mittels Kombination aus Mikroskop und Schnellkamera beim Ablauf der Verbrennung beobachtet wird. Die Auswertung des Filmmaterials (40.000 Bilder pro Sekunde) ermöglicht eine quantitative Bewertung selbst kleinster Partikel. Die Aufheizgeschwindigkeit kann variiert werden.
5. Die Möglichkeit mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers bis zu 10.000 Einzelgasanalysen pro Sekunde vorzunehmen und den Verbrennungsvorgang zu analysieren. Das Partikel wird entweder von einem Heizdraht oder einem Laser erwärmt.
6. Eine Messmethode zur Untersuchung von Konzentrationsprofilen in der Nähe einer reagierenden Oberfläche. Es werden mittels Quarzglassonde Gasproben entnommen und analysiert.

Eine Kombination aus den Methoden 3 und 4 wurde von Schellhardt [53] zu Messungen der Brennzeit von staubförmigen Kohlepartikeln angewendet. In ein 1,0 m langes, senkrecht stehendes und beheiztes Quarzglasrohr werden einzelne Partikel zudosiert und der Abbrandvorgang mittels Trommelkamera aufgezeichnet. Zur Realisierung einer möglichst hohen Aufheizrate wurde der obere Bereich wassergekühlt ausgeführt.

Um eine weitere Annäherung an reale Feuerungsprozesse zu erreichen, wurden in jüngster Zeit Methoden entwickelt und angewendet, bei denen die Messungen in einem Reaktor vom interessierenden Feuerungsprinzip durchgeführt werden [26, 32, 45, 52]. Die Anlagen oder Messapparaturen wurden im Labor- oder Technikummaßstab ausgeführt.
Bei Untersuchungen in [26, 32, 45] wird eine definierte Brennstoffprobe in eine beheizte Wirbelschicht schlagartig eingetragen und die Sauerstoffkonzentration mittels Feststoff-elektrolyt-Sonden zeitlich im Reaktor gemessen. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich die zeitliche Änderung der Sauerstoffkonzentration proportional zur Geschwindigkeit des Kohle-abbrands verhält. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Erfassung des zeitlichen Verlaufs der Gesamtheit des Verbrennungsprozesses (Trocknung, Entgasung, Abbrand des Rest-kokses) unter realen Feuerungsbedingungen.
Koschack [52] verwendete u. a. das sogenannte Mirkoreaktionsrohr MR400 zur Erfassung der momentanen Partikeltemperaturen und -durchmesser in Abhängigkeit unterschiedlicher Verweilzeiten. Vom Feuerungsprinzip entspricht das Mikroreaktionsrohr einer Zyklonfeue-rung. Es wurden ein Braunkohlenkoks und Holzkohlenkoks sowie zwei niederlausitzer Braunkohlen (lufttrocken) untersucht. Die Partikel wurden pneumatisch mit hoher Transport-geschwindigkeit axial in den vorgeheizten Reaktor eingetragen. Durch die Verwendung einer Videokamera mit Schnellverschluss und der Oberflächentemperaturbestimmung mittels Bandstrahlungspyrometrie wurden die Messergebnisse gewonnen und hinsichtlich der Brennstoffkinetik ausgewertet.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Literaturauswertung und der mit den Zielen dieser Arbeit verfolgten Teilmodellierung der Abbrandkinetik in einer Zykloidfeuerung werden folgende Versuchs- und Randbedingungen mit der Durchführung eigener Messungen verbunden:

- Nutzung einer messtechnisch weitestgehend erprobten Methode,
- Einsatzmöglichkeiten verschiedener Kornfraktionen,
- Einsatz von Brennstoff im Anlieferungszustand,
- Variation der hauptsächlichen Parameter Temperatur und Gaszusammensetzung und
- Realisierung hoher Aufheizgeschwindigkeiten.

Es wurde der Einsatz eines thermogravimetrischen Analysesystems (TGA, Thermowaage) ausgewählt. Die Thermogravimetrie wird derzeit quasi standardmäßig für die Bestimmung der Reaktionskinetik unterschiedlicher Brennstoffe eingesetzt [55, 56]. Sie stellt eine weit verbreitete und erprobte Messmethodik dar, jedoch mit dem Nachteil, dass nur relativ geringe Aufheizgeschwindigkeiten von 15 bis 50 K/min realisiert werden können [45]. Der Brennstoff befindet sich als Feststoffschüttung in einem zylindrischen Behälter, so dass eine direkte Umströmung mit dem Reaktionsgas (Sauerstofftransport zur Reaktionszone) nicht stattfindet.
Für die eigenen reaktionskinetischen Untersuchungen wurde eine Untersuchungsmethodik erarbeitet und durch die gewonnen Ergebnisse bestätigt, bei der die Brennstoffprobe in die

auf Reaktionstemperatur vorgeheizte Thermowaage eingebracht und somit die Aufheizgeschwindigkeit eines realen Verbrennungsprozesses abgebildet wird (Kap. 4.3).

Darüber hinaus wurde das Konzept einer eigenen neuartigen Messapparatur entworfen und zur Messmethodikentwicklung am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus angeregt. Die Messapparatur ist vom Feuerungsprinzip eine Zykloidfeuerung im Labormaßstab (Brennstoffwärmeleistung im stationären Betrieb 20 kW), in der der Verbrennungsverlauf zeitlich mittels Feststoffelektrolyt-Sonde erfasst wird. Damit erfolgt eine Messung der reaktionskinetischen Parameter unter den Feuerungsbedingungen der Zykloidbrennkammer. Die Arbeiten zum Aufbau dieser Messapparatur wurden zeitlich parallel zur vorliegenden Arbeit begonnen und konnten jedoch nicht für die Auswertungen hinzugezogen werden. Vergleichbare Messmethoden wurden in den Arbeiten [26, 32, 45] verwendet.

2.2 Schadstoffemissionen bei der Braunkohleverbrennung

Bei der Verbrennung von Braunkohle bilden sich durch die in der Kohle enthaltenen Elementarbestandteile Stickstoff und Schwefel die Stickoxid- und Schwefeloxidemissionen. Ferner verbleibt durch die unvollkommene Verbrennung Kohlenmonoxid im Rauchgas, welches mit Austritt aus dem Kamin als Schadstoffemission relevant wird. In dieser Arbeit werden alle weiteren Emissionen aus einer Feuerungsanlage wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe oder feste Partikel (Asche, unverbrannter Brennstoff) nicht berücksichtigt.

Im Hinblick auf die Entstehung und Minderung der Schadstoffemissionen müssen zunächst als Haupteinflussgrößen die Feuerungsart und der Einsatzbrennstoff betrachtet werden. Das Feuerungsprinzip der Zykloidfeuerung entspricht einer Zyklonfeuerung mit trockenem Ascheabzug. Der Verbrennungsprozess wird atmosphärisch bei Brennkammertemperaturen zwischen 850 °C und 1.000 °C betrieben. Als Brennstoff wird eine Veredelungskohle aus dem Lausitzer Revier eingesetzt, die von den Brennstoffeigenschaften und vom Körnungsband einer Wirbelschichtkohle entspricht (Kap. 4.1.4).

Damit sind die wesentlichen Randbedingungen für die folgenden Betrachtungen benannt. Des Weiteren werden auf Grund der Zielstellungen der Arbeit die sekundären Minderungsmaßnahmen nicht berücksichtigt. Hauptsächlich werden primäre, feuerungsseitige Möglichkeiten zur Emissionsminderung untersucht.

2.2.1 Kohlenmonoxidemissionen

Im Verlauf der heterogenen Verbrennungsreaktion wird Kohlenmonoxid durch die Oxidationsreaktion mit Kohlenstoff gebildet (Reaktions-Gl. (R 2.2)). Das entstandene Kohlenmonoxid muss als Reaktionsprodukt die Partikelgrenzschicht nach außen verlassen und reagiert nach Reaktions-Gl. (R 2.3) mit Sauerstoff zu Kohlendioxid. Diese homogene Gas-Gasreaktion verläuft wesentlich schneller als die heterogenen Verbrennungsreaktionen auf der Partikeloberfläche. Infolge unzureichender Vermischung mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff, durch Inhomogenitäten der Feuerungsströmung oder durch lokal niedrige Temperaturen, beispielsweise an der Brennkammerwand, wird die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Koh-

lendioxid unvollkommen stattfinden und es verbleibt eine erhöhte Kohlenmonoxidemission im Rauchgas.

Ross und Davidson [46] bestätigten durch Messungen in einer Wirbelschichtfeuerung mit Temperaturen im Bereich zwischen 830 °C und 900 °C den beschriebenen Reaktionsmechanismus. Bei Kohleteilchen mit einem Partikeldurchmesser > 1,0 mm findet die Reaktion nach Reaktions-Gleichung (R 2.3) in unmittelbarer Nähe der Partikeloberfläche statt. Es ist folglich die Betrachtung der Gesamtoberflächenreaktion nach Reaktions-Gl. (R 2.1) ausreichend. Für Partikelgrößen < 1,0 mm wird das gebildete Kohlenmonoxid durch die Grenzschicht diffundieren und mit Sauerstoff zu Kohlendioxid reagieren.

In diesem Zusammenhang wird von den Autoren, die sich alle auf den Autor Arthur (1951) beziehen, in [31, 35, 36, 38, 48, 50] das stöchiometrische Verhältnis q eingeführt.

$$q = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO_2}} = \frac{2 \cdot (\Theta - 1)}{2 - \Theta} \tag{2.2}$$

Das stöchiometrische Verhältnis q kann mit dem Mechanismusfaktor Θ in Gleichung (2.2) beschrieben werden und weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf, die mit folgendem exponentiellen Zusammenhang definiert ist [25, 26, 31, 38, 47, 48, 50].

$$p = 2.500 \cdot e^{\left(-\frac{6.240\,[K]}{T_P}\right)} \tag{2.3}$$

In den Arbeiten [26, 48, 57] wird jeweils eine Übersicht zu verschiedenen Koeffizienten gegeben. Eine Berechnungsmöglichkeit der darin auftretenden Partikeltemperatur T_P wird in Kap 3.3.3 gezeigt. Für den Mechanismusfaktor Θ gelten die Zusammenhänge in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser in der Gleichung (2.4).

$$\Theta = \frac{2 \cdot p + 2}{p + 2} \qquad d_P < 0{,}05\ \text{mm}$$

$$\Theta = \frac{(2 \cdot p + 2) - p \cdot (d_P - 0{,}05\,[\text{mm}]) / 0{,}95\,[\text{mm}]}{p + 2} \qquad 0{,}05\ \text{mm} \le d_P < 1{,}0\ \text{mm}$$

$$\Theta = 1 \qquad d_P \ge 1{,}0\ \text{mm} \tag{2.4}$$

Es sei ergänzend angemerkt, dass Basu [37] und Prins [58] (auch in [26] enthalten) in ihren Untersuchungen konstante Werte für das Bildungsverhältnis von CO zu CO_2 erhalten haben. In [58] wurden Messungen mit Partikeln der Größe 3,0 mm durchgeführt und für das stöchiometrische Verhältnis q der Wert 0,36 ermittelt. In den Untersuchungen von Tognotti [57] wird die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in die Beziehung für p mit einbezogen (auch in [48] aufgeführt). Anstelle des Wertes 2.500 in Gleichung (2.3) werden der Frequenzfaktor A_0 und der Sauerstoffpartialdruck eingeführt (Gleichung (2.5)).

$$p = A_0 \cdot p_{O_2}^{n} \cdot e^{\left(-\frac{6.240\,[K]}{T_P}\right)} \tag{2.5}$$

2.2.2 Bildung und Reduzierung der Stickoxidemissionen

Die bei der Verbrennung gebildeten Stickoxidemissionen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) werden im Allgemeinen zusammengefasst und als NO_X bezeichnet. Görner [18] und Kremer [59, 60] geben an, dass aus technischen Feuerungen das NO_X zu 95% aus NO und zu 5% aus NO_2 besteht. Das entstandene NO wird infolge der Temperaturabsenkung beginnend ab ca. 650 °C [18, 59, 60] und in Anwesenheit von Sauerstoff zu NO_2 oxidiert. In der Luftatmosphäre erfolgt die vollständige Umwandlung zu NO_2. Das in Brennkammern gemessene NO_2 wird überwiegend auf Oberflächenreaktionen in den Entnahmesonden zurückgeführt [61]. Im Weiteren wird ausschließlich auf die Bildung und Minderung von NO eingegangen.

Darüber hinaus ist das Distickstoffmonoxid (N_2O) zu erwähnen, welches hinsichtlich der Klimarelevanz verstärkt Beachtung findet. Der Anteil an N_2O in Braunkohlefeuerungen ist jedoch sehr gering [18, 59, 60] und wird daher häufig bei Modellierungen der Stickoxidemissionen vernachlässigt [25, 35, 61]. In steinkohlebetriebenen Wirbelschichtfeuerungen, die bei Temperaturen < 1.000 °C betrieben werden, wurde N_2O nachgewiesen. Wie bereits oben erwähnt, können dahingegen bei braunkohlebetriebenen Feuerungen die N_2O-Emissionen vernachlässigt werden [62]. Die Bildung von N_2O erfolgt bei den niedrigen Brennkammertemperaturen in Wirbelschichtfeuerungen überwiegend aus dem HCN und ist stark temperaturabhängig [59, 60]. Mit zunehmenden Temperaturen entsteht dagegen hauptsächlich NO über den HCN-Bildungspfad [63], so dass daraus deutlich niedrigere N_2O-Konzentrationen resultieren. Darüber hinaus kann bei Temperaturen bis 1.000 °C das bereits gebildete N_2O in Anwesenheit von H-, OH- und O-Radikalen nahezu vollständig zu N_2 abgebaut werden [63]. Weiterhin stellte Schäfer [63] einen zunehmenden Abbau gemäß der Reaktion

R 2.6) $2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2 + O_2$

fest. Es trat eine Steigerung der Abbaurate von 6% bei Temperaturen von 780 °C auf 55% bei 930 °C auf. In den Betrachtungen der Braunkohleverbrennung in der Zykloidfeuerung kann das N_2O vernachlässigt werden.

Bei der Bildung von Stickstoffmonoxid können die drei Bildungsmechanismen „Brennstoff-NO“, „thermisches NO“ und „promptes NO“ berücksichtigt werden. Die beiden letztgenannten Mechanismen treten in beachtenswerten Konzentrationen erst ab Temperaturen oberhalb von 1.200 °C auf [18, 19]. Auch in [63, 64, 77] wird angegeben, dass bei Braunkohlefeuerungen bis 1.000 °C das gebildete NO > 95% aus dem Brennstoffstickstoff entsteht. In der vorliegenden Arbeit wird der Bildungsmechanismus über das Brennstoff-NO berücksichtigt.

Bei der Umwandlung des Brennstoffstickstoffs müssen der homogene und heterogene Bildungsweg berücksichtigt werden. Zunächst erfolgt eine Freisetzung des Brennstoffstickstoffs mit der Entgasung der flüchtigen Bestandteile. Der übrige Teil verbleibt im Restkoks und wird erst mit der stattfindenden Verbrennung freigesetzt [64]. Die Bildung und Minderung der Stickoxidemissionen ist ein äußerst komplexer und umfangreicher Reaktionsablauf [59, 63]. Beispielsweise berücksichtigt Jansohn in seiner Arbeit [65], die sich schwerpunktmäßig mit der Bildung und dem Abbau N-haltiger Verbindungen auseinandersetzt, insgesamt 251 Reaktionsgleichungen und 52 Komponenten. Die folgenden Darstellungen beziehen

sich unter Beachtung der Prozessbedingungen der Zykloidfeuerung auf die wesentlichen Reaktionen und Komponenten, die eine kinetische Modellierung der Bildung und Minderung entsprechend den Erfordernissen ermöglichen.

Auf de Soete [66, 67] und Fenimore [68, 69] stützend, haben Jansohn [65] und Schnell [70] den formal ablaufenden Bildungsreaktionsmechanismus mit folgender Darstellung (Bild 2.3) zusammengefasst. In der Reaktionsfolge wird zunächst Wasserstoffzyanid (Blausäure) gebildet, aus dem nachfolgend Ammoniak entsteht.

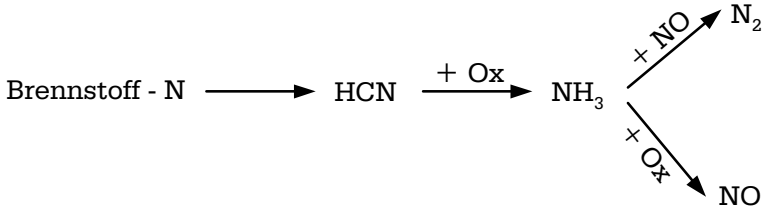


Bild 2.3: Hauptreaktionspfad von Brennstoffstickstoff zu NO und N_2 [66, 72, 97]

Anschließend tritt in Abhängigkeit der vorhandenen Konzentrationen an Oxidanten (O- und OH-Radikale) und NO sowie unter Berücksichtigung der Prozessparameter (Brennstoff / Luft-Verhältnis) die Bildung von N_2 und NO auf. Die Bildung von NH_3 aus HCN, die bereits in [66, 67, 68, 69] beschrieben wurde, konnte in sehr umfangreichen Arbeiten, wie z. B. von Schäfer [63], der sich mit dem Bildungsmechanismus von Stickoxiden über HCN und NH_3 beschäftigte, bestätigt werden. Schäfer [63] gibt für die Bildung des Ammoniaks bei Temperaturen > 700 °C die Hauptreaktion

R 2.7) $HCN + H_2O \rightarrow NH_3 + CO$

an. Grundsätzlich ist auch die Bildung weiterer NH_i-Radikale mit i = 0 – 2 möglich. Die einzelnen Komponenten stehen in einem Reaktionsgleichgewicht mit den O-, OH- und H-Radikalen [65]. Da es sich beim Ammoniak um die stabile Gaskomponente handelt, ist es ausreichend, NH_3 zu betrachten [71]. Zur Vertiefung sei hier auf die Literatur [65, 70, 72] verwiesen.

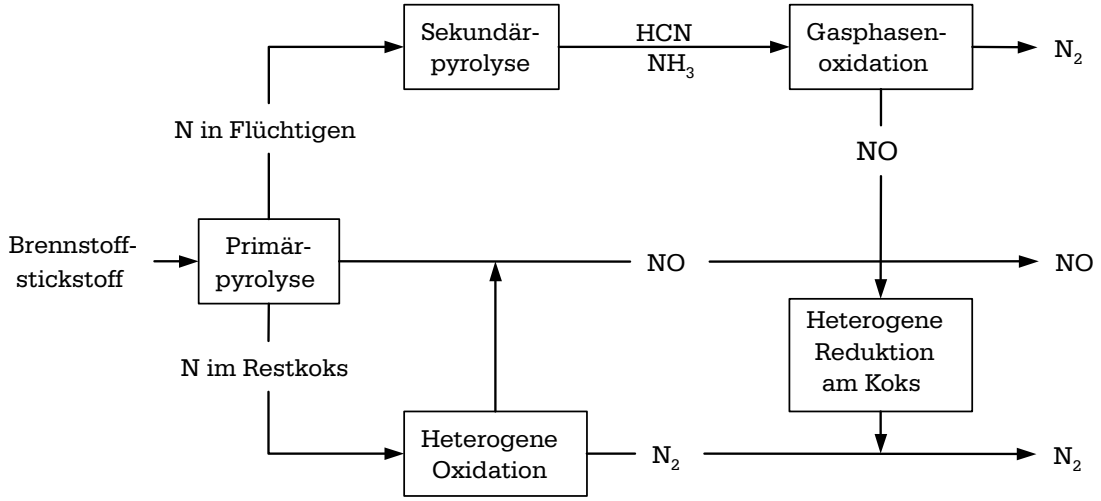


Bild 2.4: Reaktionsablauf der NO-Bildung [73, 74]

Das gebildete NH_3 reagiert entweder mit NO oder O_2 weiter zu N_2 bzw. NO gemäß den Reaktionsgleichungen (R 2.8) und (R 2.9) [63]. Reaktionsgleichung (R 2.8) beschreibt bereits die homogene Reduktion von gebildetem NO.

R 2.8) $NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + H$

R 2.9) $NH_3 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2\ NO + 3\ H_2O$

Der Reaktionsablauf in Bild 2.4 verdeutlicht die NO-Bildung über die Freisetzung des Brennstoffstickstoffs während der Entgasung und über den im Restkoks verbleibenden Stickstoffanteil.

Über die Höhe des Anteils an Stickstoff in den flüchtigen Bestandteilen entscheiden die Temperatur, die Kohleart und der petrografische Aufbau der Kohle [19] sowie die Aufheizgeschwindigkeit [63]. In Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad wird ein höherer Anteil an N-Komponenten in den flüchtigen Bestandteilen, insbesondere bei hochflüchtigen Braunkohlen, freigesetzt [63, 75]. Görner [18] gibt als Anhaltswerte eine Aufteilung des Brennstoffstickstoffs zu 60% in den flüchtigen Bestandteilen und 40% im Restkoks an. In [73, 75, 76, 77] wird angegeben, dass der Brennstoffstickstoff bei Entgasungstemperaturen oberhalb von 900 K (Sekundärpyrolyse) bis zu 90% in die flüchtigen Bestandteile umgesetzt wird. Zu den Ergebnissen von verschiedenen Forschergruppen über die Freisetzung des Brennstoffstickstoffs berichten Schnell [70] und Malek [78] und geben in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für verschiedene Brennstoffe den Funktionsverlauf in Bild 2.5 wieder. Für den Brennstoff Braunkohle können die flüchtigen Bestandteile demnach bei einer üblichen Betriebstemperatur der Zykloidbrennkammer von 950 °C bis zu 80% des Brennstoffstickstoffs enthalten.

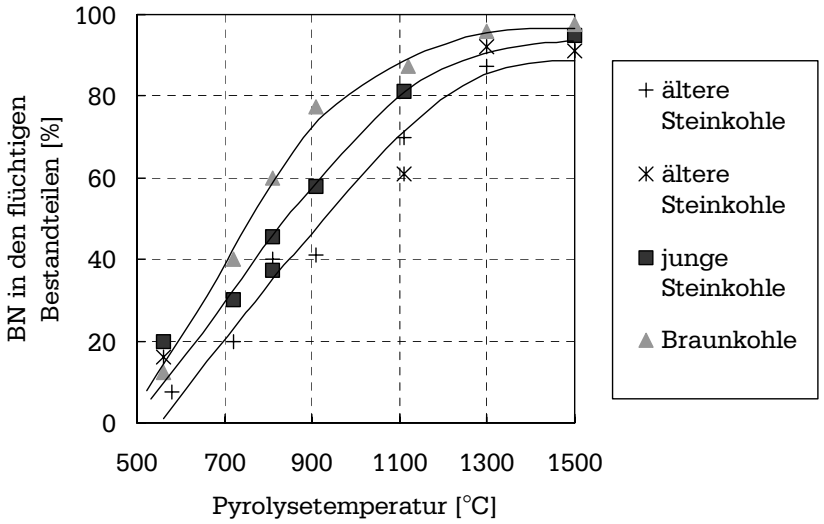


Bild 2.5: Anteil des Brennstoffstickstoffs in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur [70, 78]

Die heterogene Umwandlung von Brennstoffstickstoff findet mit Werten zwischen 10% und 25% deutlich geringer statt [59, 71, 75]. Die NO-Bildung kann hierbei nicht von den Verbrennungsparametern beeinflusst werden. Dabei hat die Porenstruktur einen Einfluss auf die Bildungsrate, da bereits heterogen gebildetes NO an der Partikeloberfläche reduziert wird. In [59, 63, 71, 78] wird ausgeführt, dass zur heterogenen Stickstofffreisetzung vergleichsweise wenig bekannt ist. Maier [71] und Malek [78] bestätigen den Einfluss der Porenstruktur und geben Umwandlungsraten von < 10% bei unterstöchiometrischer Betriebsweise bzw. für

einen Luftüberschussbereich von 1,3 bis 1,5 an. Aus dem heterogen freigesetzten Brennstoffstickstoff entstehen nach Maier [71] geringere Anteile an HCN und NH_3 bei stark unterstöchiometrischen Reaktionsbedingungen. Hauptsächlich erfolgt die Bildung von Stickstoffmonoxid. Weiß [47] zeigt eine Abhängigkeit der heterogenen Umwandlungsrate von der Sauerstoffkonzentration für verschiedene Kohlen auf. Anfängliche Umwandlungsraten bei einer Fahrweise mit niedriger Luftzahl liegen bei 15% und steigen auf 40% bei Sauerstoffkonzentrationen von 10 Vol.-%. Schäfer [63] bezieht sich auf experimentelle Ergebnisse verschiedener Autoren und gibt Umsätze des Brennstoffstickstoffs zu NO im Bereich zwischen 20% und 80% an. Bei stark überstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen tritt eine deutliche Zunahme der heterogenen NO-Bildungsrate auf, wodurch die hohen Werte von bis zu 80% erklärbar sind. Für die Modellierung einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung beruft sich Doppler [77] auf die Modellannahme, dass der im Koks verbliebene Anteil an Brennstoffstickstoff vollständig mit Sauerstoff zu NO reagiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die NO-Emissionen bei der Braunkohleverbrennung durch die homogene und heterogene Bildung entstehen. Dabei erfolgt zunächst in Abhängigkeit des Entgasungsprozesses eine Verteilung des Brennstoffstickstoffs auf die flüchtigen Bestandteile und den Restkoks. Der Stickstoffanteil in den flüchtigen Bestandteilen reagiert ausschließlich zu HCN. Im Anschluss erfolgen die NO-Bildung und die NO-Minderung als zwei konkurrierende Reaktionen, bei der HCN abgebaut wird. Während der Restkoksverbrennung werden NO und HCN gebildet. Die experimentellen Ergebnisse über die Bildungsraten weichen stark voneinander ab, was im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Brennstoffe und Untersuchungsmethoden zurückzuführen ist. Häufig werden separat hergestellte Koksbrennstoffe verwendet, die zuvor mit geringen Aufheizraten hergestellt wurden. Die Reaktionen des heterogen gebildeten HCN laufen wie weiter oben beschrieben ab.

Die Reduktion der Stickstoffmonoxidemissionen findet durch homogene und feststoffkatalysierte Gas-Gasreaktionen und heterogene Reaktionen an der Partikeloberfläche statt [66, 67]. Die direkte heterogene Reduktion in Anwesenheit vom Kohlenstoff des Restkokses kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden [67, 75, 77, 79]

R 2.10) $NO + C \rightarrow CO + 1/2\ N_2$,

R 2.11) $2\ NO + C \rightarrow CO_2 + N_2$ und

R 2.12) $NO + CO \rightarrow CO_2 + 1/2\ N_2$.

Die Reaktionsgleichungen (R 2.10) und (R 2.11) beschreiben die direkte Reduktion durch Kohlenstoff [80]. Weiß [47] fasst die beiden Reaktionen zu einer Bruttoreaktionsgleichung für die direkte NO-Reduzierung durch Kohlenstoff des Restkokses in Abhängigkeit des Mechanismusfaktors Θ zusammen.

R 2.13) $NO + \Theta/2\ C \rightarrow 1/2\ N_2 + (\Theta - 1)\ CO + (1 - \Theta/2)\ CO_2$

Durch eine erhöhte CO-Konzentration in der Nähe der Partikeloberfläche wird eine verstärkte NO-Reduktion durch die Reaktionsgleichung (R 2.12) eintreten. Es erfolgt eine Verschiebung der heterogenen Feststoffreaktionen zu den feststoffkatalysierten Gasreaktionen. Als Kataly-

satoren können Brennstoffaschen, Restkoks und Kalkstein dienen [63]. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff tritt eine zusätzliche feststoffkatalysierte Gasreaktion auf [67]

R 2.14) $NO + H_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ N_2$,

die eine Minderung von bereits gebildetem NO bewirkt. Des Weiteren kann in Gegenwart einer hohen Schwefeldioxidkonzentration eine homogene Reduktion von Stickstoffmonoxid stattfinden [75]. Schäfer [63] führt das auf eine erhöhte Bildung von N_2O anstelle von NO zurück. Schwefeldioxid vermindert durch Reaktionen mit den Radikalen deren Konzentration, wodurch die Oxidation von CO zu CO_2 nicht mehr ausreichend verläuft und das CO durch die Reaktion (R 2.12) zu einer NO-Reduktion beiträgt [63].

Es besteht ebenfalls die Möglichkeit der sogenannten NO-Recycle Reaktion [59, 71]. Dabei reagieren NO und CH-Radikalen zu HCN und O. Aus dem vorhandenen HCN bildet sich in überstöchiometrischen Brennkammerbereichen anschließend verstärkt NO.

Die beschriebenen, wie auch weitere durch Feststoffkatalysatoren bewirkte Reaktionen, werden im Folgenden nicht berücksichtigt, da die Feststoffkonzentration (Unverbranntes und Kalziumoxid) in der betrachteten Reaktionszone vergleichsweise gering ist. Mit der Zunahme der Feststoffkonzentrationen wie z. B. in Wirbelschichtfeuerungen oder Rostfeuerungen müssen die Reduktionsmechanismen durch feststoffkatalysierte und heterogene Reaktionen berücksichtigt werden, weil dadurch ein nennenswerter Anteil an der NO-Minderung erreicht wird. Bei Modellierungen von Staubfeuerungen können diese Reduktionsmechanismen vernachlässigt werden [75, 76]. Da die Feststoffkonzentration im Rauchgas bei der Zykloidfeuerung ebenfalls deutlich niedriger als bei Wirbelschichtfeuerungen ist, wird der Schwerpunkt bei der Modellierung auf die homogenen Reduktionsreaktionen gerichtet.

Durch reduzierende Bedingungen in der Brennkammer entstehen höhere Konzentrationen an HCN und NH_3, die wiederum eine erhöhte NO-Reduktion zu N_2 bewirken [63, 66, 70, 75]. Es ist jedoch eine Bildung von Stickstoffmonoxid aus beiden Komponenten nach den oben beschriebenen Mechanismen möglich. Hauptsächlich wird für die homogene Reduzierung die verstärkte Bildung von NH_3 über HCN nach (R 2.7) verantwortlich gemacht. Schäfer [63] konnte in seinen Untersuchungen nachweisen, dass insbesondere die bei Braunkohlen vorhandenen höheren Konzentrationen an Wasser die Hydrolyse von HCN verstärken. Ammoniak reagiert wiederum nach der Reaktionsgleichung (R 2.8) mit NO hauptsächlich zu Stickstoff und Wasser.

Die Umwandlung des Brennstoffstickstoffs zu Stickstoffmonoxid hängt in der homogenen Gasphasenreaktion von der lokalen Luftzahl und der Stickstoff-Konzentration ab [75]. Eine frühe Umwandlung von Brennstoffstickstoff in NO unterstützt die NO-Minderung, da eine ausreichende Verweilzeit zur Reduktion gegeben ist [18]. Auch Vonderbank [76] beschreibt, dass das frühzeitige Austreiben von Brennstoffstickstoff zu ausreichenden Verweilzeiten für eine Reduktion führt. Zunächst tritt in brennstoffärmeren und heißeren Gebieten eine verstärkte NO-Bildung ein [75]. Durch anschließend erzeugte reduzierende Brennkammerbereiche wird überwiegend NH_3 aus HCN gebildet. Deshalb werden bewusst brennstoffreiche Zonen eingeführt, die eine verstärkte Bildung von HCN und NH_3 hervorrufen, um dann mit Einstellung einer ausreichenden Reaktionszeit eine NO-Minderung zu erreichen.

Aus den aufgeführten Reaktionsabläufen können verschiedene primäre Minderungsmaßnahmen zur Reduzierung der NO-Emissionen angewendet werden. Dazu zählen

- Betrieb mit geringer Luftzahl,
- konzentriertes Feuer,
- gestufte Verbrennungsluftzuführung,
- Brennstoffstufung,
- Kohlemahltrocknung mit Heißgasrezirkulation von Rauchgas,
- externe Rauchgasrezirkulation und
- angepasste Brennerauslegung.

Zur Vertiefung sei an dieser Stelle der Hinweis auf die Literaturstellen [18, 19, 59, 71, 73, 74, 75, 76, 81, 82, 83] gegeben, in denen eine Auswertung zu den Einflussgrößen erfolgte oder experimentelle Untersuchungen durchgeführt wurden.

2.2.3 Schwefeldioxidemissionen und Minderungsmaßnahmen

Der Schwefel liegt in der Braunkohle organisch und anorganisch (Pyrit FeS_2) gebunden vor. Der organisch gebundene Schwefel ist weniger stabil und wird fast vollständig während der Entgasung der flüchtigen Bestandteile als H_2S ausgetragen [19]. Es erfolgt eine prompte Verbrennung des H_2S zu SO_2, SO_3 und H_2O [19, 33] durch die Reaktionen

R 2.15) $H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ und

R 2.16) $H_2S + 2\ O_2 \rightarrow SO_3 + H_2O$.

In [18] werden für die Aufteilung der Schwefeldioxidemissionen Werte von 90% bis 99% für SO_2 und in [19] Werte von > 95% angegeben. Der restliche Anteil entfällt auf das SO_3, welches nur kurzzeitig im Bereich von 0,1 bis 0,2 Sekunden vorhanden ist und bei den üblichen Brennkammertemperaturen der Staub- und Wirbelschichtfeuerungen gemäß der Reaktion (R 2.17) in SO_2 und O_2 zerfällt [19, 49].

R 2.17) $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2\ O_2$

Eine sich anschließende katalytische Bildung von SO_3 wird durch die Konzentrationen an SO_2 und O_2 beeinflusst [19].

R 2.18) $SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3$

Weitere Einflussparameter sind der vorhandene Katalysator (Vanadium, Silizium, Eisenoxid, u. a.), dessen Katalysatoroberfläche und die Brennkammertemperatur. Der Gleichgewichtszustand tritt im Temperaturbereich zwischen 500 °C bis 700 °C ein, der jedoch bei ausgeführten kommerziellen Feuerungsanlagen nicht erreicht wird [19]. Das SO_3 gewinnt im Niedertemperaturbereich durch eventuell stattfindende Korrosionserscheinungen an Bedeutung und kann bei der Modellierung von Feuerungsanlagen vernachlässigt werden [84].

Der anorganisch gebundene Schwefel zerfällt bei Temperaturen ab 500 °C [18, 29, 76]. Es werden dabei gasförmiger Schwefel, Schwefelwasserstoff und Karbonylsulfid (COS) gebildet [18]. Es erfolgt der gleiche Reaktionsverlauf wie oben beschrieben, die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs, die Bildung von SO_2 und SO_3 und dessen Zerfall in SO_2 und O_2.

Die Minderung der Schwefeldioxidemissionen wird auf die Reaktion mit Kalziumoxid (CaO) und Sauerstoff zurückgeführt

R 2.19) $CaO + SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CaSO_4$.

Als kalziumhaltige Materialien (Additive) dienen Branntkalk (CaO), Kalkstein ($CaCO_3$), Kalziumhydroxid ($Ca(OH)_2$) und Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Zunächst muss vor der Entschwefelung die Kalzinierung des Additivs, insofern diese nicht vorher erfolgte (Branntkalk), stattfinden. Unter der Einwirkung thermischer Energie wird das Kalziumkarbonat in Kalziumoxid und Kohlendioxid zersetzt nach

R 2.20) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ($t > 800$ °C, $t > 700$ °C für Dolomit) und

R 2.21) $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ ($t > 400$ °C).

Im Anschluss erfolgt nach Gleichung (R 2.19) die Einbindung des Schwefeldioxids zu Kalziumsulfat. Das Magnesiumkarbonat des Dolomitsteins durchläuft ebenfalls die Reaktionsschritte der Kalzinierung und Sulfatisierung mit Schwefeldioxid zu Magnesiumsulfat. Müller [84] gibt an, dass sich das Gleichgewicht der Sulfatisierungsreaktion ab 840 °C in Richtung Zerfall ausbildet und gebundenes Schwefeldioxid wieder freigesetzt wird. Die Zerfalls- oder Rückreaktion tritt beim Kalziumsulfat bei noch höheren Temperaturen im Bereich oberhalb von 1.250 °C auf. Es entstehen aus dem Kalziumsulfat wiederum Kalziumoxid und Schwefeldioxid [76, 85].

Aus physikalischer Sicht ist die Umgebungstemperatur, bei der die Reaktionen ablaufen sollen, gleichfalls zu beachten. Liegt die Temperatur oberhalb der Erweichungs- und Sintertemperatur des Additivs, werden die freien reaktiven Poren verschlossen bzw. inaktiv. Als Folge muss ein höheres Molverhältnis Ca/S dosiert werden, um den erforderlichen Entschwefelungsgrad zu erreichen [76, 85].

Die Entschwefelung über die Zugabe von zusätzlichen Additiven in den Feuerraum wird in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet. Zunächst wird der Prozess der Selbstentschwefelung berücksichtigt. Die Integration eines Teilmodells für die Reaktion von Schwefeldioxid mit zusätzlichen Additiven kann zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Hierfür wären jedoch weitere Profilmessungen der Gaskonzentrationen erforderlich.
Grundsätzlich findet die Selbstentschwefelung nach den oben beschriebenen chemischen Reaktionsmechanismen statt [85]. Das ist auf den Eigenanteil an Kalziumoxid der Braunkohlenasche zurückzuführen. Für die Lausitzer Braunkohle liegt das Molverhältnis Ca/S in der Größenordnung von durchschnittlich 1,14 (auf die Werte der Brennstoffinformationen LAUBAG bezogen). Es ist, rein stöchiometrisch betrachtet, eine vollständige Selbstentschwefelung möglich. Aus bereits durchgeführten Untersuchungen an der Zykloidfeuerung liegen experimentelle Ergebnisse vor. Es wurden für die Trockenbraunkohle Selbstentschwefelungsgrade von bis zu 58% ermittelt. Diese vergleichsweise hohen Werte konnten beim Betrieb der Zykloidbrennkammer mit Rauchgasrezirkulation erzielt werden [8, 9].

Kirchen [85] und Schäfer [63] stellten bei eigenen Untersuchungen fest, dass die Selbstentschwefelung hauptsächlich durch das vorhandene Ca/S-Verhältnis und dem damit verbundenen Eigenanteil an Kalziumoxid beeinflusst wird. Durch die Versinterungsvorgänge, verursacht durch zu hohe Temperaturen auf der Partikeloberfläche, können auch beim

Prozess der Selbstentschwefelung freie reaktive Oberflächen vom zurückbleibenden Koksgerüst inaktiv werden [85]. Damit wirkt die Temperatur als weitere Einflussgröße auf die Selbstentschwefelung. Von den Autoren Altmann et al. [86] wurde darüber hinaus die Reaktionszeit als dritte Einflussgröße durch experimentelle Untersuchungen ermittelt. Bei Versuchen in einer Axialzyklonfeuerung sinkt der Selbstentschwefelungsgrad mit abfallender Temperatur, die als vertikales Temperaturprofil aufgezeichnet wurde. Durch einen deutlichen Abfall des vertikalen Temperaturverlaufs über der Brennkammerhöhe auf Werte < 850 °C wurden niedrigere Selbstentschwefelungsgrade ermittelt. Die Reaktionszeit wird in dem zuletzt betrachteten Fall vermindert, da die Verweilzeit in dem für die Kalzinierung und Sulfatisierung optimalen Temperaturbereich verringert wurde.
In eigenen umfangreichen experimentellen Untersuchungen konnte die positive Wirkung der Vergleichmäßigung des vertikalen Temperaturprofils mit gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionszeit auf die Selbstentschwefelung bestätigt werden [8, 9, 13, 15, 17, 21]. Dies wird durch den Betrieb der Brennkammer mit Rauchgasrezirkulation erreicht. Zum einen wird die Reaktionszeit vergrößert und zum anderen wird durch geringere Sauerstoffgehalte im Oxidationsmittel die Partikeloberflächentemperatur abgesenkt, also die Versinterung der reaktiven Oberfläche vermindert. Der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die sich ausbildenden Partikeloberflächentemperaturen wurde von Koschack [52] umfangreich untersucht und bewertet.

2.3 Modellierung des Verbrennungsvorgangs und der Schadstoffemissionen

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Reaktionen zur Verbrennung von Braunkohle und zur Bildung und Minderung der relevanten Schadstoffreaktionen können grundsätzlich auf der Basis von

- empirischen Modellen,
- Globalreaktionsmodellen und
- Elementarreaktionsmodellen

modelliert werden. Die empirischen Modelle werden auf der Grundlage von Messungen und deren mathematische Korrelation der interessierenden Größen im Prozess erstellt. Es können relativ einfache Zusammenhänge der ablaufenden Vorgänge bei der Verbrennung erfasst und wiedergegeben werden. Jedoch werden die wesentlichen, den Prozess beeinflussenden Reaktionen nicht vollständig abgebildet. Die Kohleverbrennung und die Schadstoffbildung und -minderung stellen ohnehin einen äußerst komplexen Reaktionsablauf dar. Die Übertragbarkeit der gewonnenen Modellparameter und auch der beschriebenen Zusammenhänge ist nicht ohne wesentliche Einschränkungen oder nur innerhalb genau definierter Bereiche möglich. Unterschiedliche Reaktionsbedingungen oder die Änderung der stofflichen Zusammensetzung führen bei der Betrachtung von Braunkohlen zu nicht vertretbaren Abweichungen.

Die Modellierung auf der Basis der Globalreaktionsmodelle (auch formalkinetische Modelle genannt) berücksichtigen die wesentlichen Reaktionen der realen Zusammenhänge und besitzen allgemeingültigen Charakter. Es werden lokale Gleichgewichtszustände der Reaktionen angenommen. Die Betrachtungen erfolgen im makroskopischen Maßstab. Durch geeignete weitere Modellannahmen müssen Zwischenreaktionen vernachlässigt werden.

Es werden globale Reaktionsraten für die betreffenden Reaktanden unter dem Einfluss der wesentlichen Prozessparameter (meist Druck, Temperatur und Konzentrationen der vorhandenen Reaktanden) ermittelt und für die Berechungen zum Ansatz gebracht. Es ist eine Vielzahl von vergleichbaren Modellansätzen mit Angaben zu den relevanten Modellparametern in der Literatur verfügbar. Eine Übertragbarkeit auf andere Prozesssysteme ist unter Beachtung der getroffenen Modellannahmen und Randbedingungen möglich. Es ist auch eine Übertragung unter geänderten Reaktionsbedingungen in Grenzen denkbar. Der rechentechnische Aufwand bei Berechnungsläufen eines aus mehreren Teilmodellen bestehenden Gesamtmodells liegt in einer vertretbaren Größenordnung. Globalreaktionsmodelle werden am häufigsten bei der Modellierung von technischen Feuerungssystemen angewendet.

Elementarreaktionsmodelle erfassen möglichst die vollständige Anzahl der stattfindenden Reaktionen und Abläufe unter Berücksichtigung aller Prozesseinflussgrößen. In einem im Kap. 2.2.2 genannten Beispiel wurden allein für die Modellierung der Stickoxidbildung und -minderung 251 Reaktionen mit 52 Reaktanden für die modellmäßige Erfassung formuliert [65]. Die Übertragbarkeit wird auf Grund des höheren Gültigkeitsbereichs der elementarkinetischen Modelle erweitert. Jedoch steigt der rechentechnische Aufwand bei der Umsetzung enorm. Für ein Brennkammermodell erscheint, insbesondere in Bezug auf die heterogenen Gas-Feststoffreaktionen bei der Kohleverbrennung unter Berücksichtigung der Schadstoffkomponenten Stickoxide und Schwefeldioxide, eine elementarkinetische Modellierung nicht geeignet. Allein durch die Vielzahl an unbekannten Reaktionen wäre eine korrekte Wiedergabe der Gesamtreaktion nicht realisierbar. Darüber hinaus würden selbst mit den heute verfügbaren Computern inakzeptable Rechenzeiten, beispielsweise bei der Parameteroptimierung, entstehen.

Unter Berücksichtigung der Zielstellungen der Arbeit und der daraus abgeleiteten Abgrenzungen wird für die Modellierung der Ansatz der globalen bzw. formalkinetischen Modellansätze gewählt. Nachfolgend werden die aus der Literatur relevanten formalkinetischen Modellansätze betrachtet.

2.3.1 Kohlenmonoxidumsatz

Beim heterogenen Abbrand des Restkokses wird infolge von Sauerstoffmangel nennenswert Kohlenmonoxid gebildet, das im weiteren Verlauf der Restkoksverbrennung entsprechend der Reaktionsgleichung (R 2.3) in einer homogenen Gasphasenreaktion zu CO_2 umgesetzt wird. Für diese Reaktion ist Sauerstoff erforderlich, der über die Verbrennungsluft gestuft der Brennkammer zugeführt wird. Zur kinetischen Beschreibung der Kohlenmonoxidverbrennung wird häufig ein globalreaktionskinetischer Ansatz verwendet.

Field et al. [34] berichten u. a. über die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen von Hottel. Es wird beschrieben, dass die Versuche in einem kugelförmigen Rührkesselreaktor im Temperaturbereich zwischen 1.250 K und 1.550 K durchgeführt wurden. Die Sauerstoff- und Wasserdampfkonzentrationen wurden als weitere Versuchsparameter variiert. Infolge der Auswertung der gewonnen Ergebnisse wurde folgender globalreaktionskinetischer Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionsrate) formuliert:

$$r_{CO} = -3 \cdot 10^{13} \cdot \psi_{CO} \cdot \psi_{O_2}^{0,3} \cdot \psi_{H_2O}^{0,5} \cdot \left(\frac{p}{R_G \cdot T} \right)^{1,8} \cdot \exp\left(-\frac{6,699 \cdot 10^4}{R_G \cdot T} \right). \tag{2.6}$$

Die angegebene Abhängigkeit für den Molanteil für Sauerstoff $\psi_{O2}^{0,3}$ gilt nur für den Bereich von 0,03 bis 0,10. Darüber hinaus kann folgender Zusammenhang verwendet werden [34]:

$$\psi_{O_2}^{0,3} = \frac{17,5 \cdot \psi_{O_2}}{1 + 24,7 \cdot \psi_{O_2}}. \tag{2.7}$$

Den Ansatz von Hottel verwenden die Autoren in [25, 47, 50, 77, 87, 88, 89] für Modellierungen des Kohlenmonoxidumsatzes. Schöler [89] weist darauf hin, dass mit dem Ansatz von Hottel gemäß der Gleichung (2.6) die Reaktionsgeschwindigkeit zu schnell verläuft. Er bezieht sich auf Messungen an einem kommerziellen Wirbelschichtkessel der Bayer AG. Daraufhin wurde der Frequenzfaktor der Gleichung (2.6) mit dem Wert α_{CO} angepasst. Dersch [25] verweist ebenfalls auf Schöler [89] und andere Autoren, die einen Anpassungsfaktor α_{CO} im Bereich von 0,008 bis 0,06 verwenden. Dersch [25] hat für seine Arbeit den Wert 0,02 für die Berechnungen als geeignet gefunden. In [34] wird ebenfalls in Bezug auf Hottel darauf verwiesen, dass die Werte für den ursprünglichen Frequenzfaktor im Bereich von $3 \cdot 10^{10}$ bis $18 \cdot 10^{10}$ mit der Einheit $(cm^3/mol)^{0,8} \cdot s^{-1}$ lagen. Hayhurst und Tucker [90] geben als eine mögliche Erklärung die größere Feststoffoberfläche auf Grund der höheren Feststoffkonzentration in Wirbelschichtfeuerungen an. Dadurch wird eine Deaktivierung der freien Radikale, die für die Reaktion von CO zu CO_2 notwendig sind, verstärkt und eine deutlich verminderte Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einem Reaktor mit niedrigeren Feststoffkonzentrationen bewirkt. Des Weiteren stellten sie infolge ihrer Untersuchungen in einem Wirbelschichtreaktor fest, dass die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten für CO und O_2 in der Gasphase des Freeboardbereichs der Wirbelschicht und in den Gasblasen konstant bleiben.
Die unterschiedlichen Ergebnisse der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten können auf die unterschiedlichen Reaktortypen zurückgeführt werden, in denen die Messungen durchgeführt wurden. Für die oben angeführten Messungen von Hottel diente ein angenähert idealer Rührkesselreaktor. Die Messungen von Schöler [89] wurden in einer ausgeführten kommerziellen Anlage durchgeführt. Zudem ist das Vermischungs- und Verweilzeitverhalten von einem Rührkesselreaktor mit dem eines Wirbelschichtreaktors nicht ohne Einschränkungen miteinander vergleichbar, da ungleichmäßige Verteilungen der Temperatur und Konzentrationen der reagierenden Komponenten in der realen Brennkammer vorliegen. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die Verwendung eines Anpassungsfaktors bei einer Wirbelschichtfeuerung erforderlich ist.

Eine weitere Korrelation für die Reaktionsgeschwindigkeit basiert auf dem Ansatz von Howard et al. [91] und wird in den Arbeiten [35, 36, 46, 78, 83, 92, 93] angegeben bzw. verwendet (Gl. (2.8)).

$$r_{CO} = 1,3 \cdot 10^{11} \cdot c_{CO} \cdot c_{H_2O}^{0,5} \cdot c_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T} \right) \tag{2.8}$$

Reidick [83] gibt unterschiedliche Reaktionsordnungen für Sauerstoff an, die bei Luftüberschuss ($\lambda > 1,0$) bei einem Wert von 0,25 liegen und für unterstöchiometrische Bedingungen ($\lambda < 1,0$) mit 0,75 angenommen werden können. Von den Autoren Schößler [35] und Lücke

[36] wird ebenfalls ein Anpassungsfaktor α_{CO} eingesetzt bzw. von Schößler durch eigene Messungen an ausgeführten Anlagen ermittelt, was ebenso auf die höheren Feststoffkonzentrationen in der Wirbelschicht zurückgeführt wird.

2.3.2 Einzelkornabbrand

Eine Vielzahl von Autoren haben sich umfassend mit den grundlegenden Vorgängen des Einzelkornabbrands befasst, wovon stellvertretend die Arbeiten [19, 30, 34, 39, 41, 44, 46, 58, 94, 95] genannt seien. Unter Nutzung experimenteller Ergebnisse wurden Modellvorstellungen zum Einzelkornabbrand abgeleitet, die bereits in zahlreichen Arbeiten zur Modellierung von Feuerungsanlagen erfolgreich eingesetzt wurden. Im Folgenden wird ein Überblick über die wesentlichen Globalreaktionsmodelle bis hin zu deren Anwendungen aufgezeigt. Dabei wird der Schwerpunkt darauf gerichtet, einen Modellansatz für die Verbrennung von Braunkohle in der Zykloidbrennkammer abzuleiten.

Die meisten Betrachtungen gehen vom Abbrand eines Einzelpartikels aus, dessen Kornform idealisiert als kugelförmig angenommenen wird. Des Weiteren wird zwischen dichten und porösen Partikeln unterschieden. Bei einem dichten Partikel (z. B. Graphit) findet der Kohlenstoffumsatz lediglich an der Partikeloberfläche statt und bei einem porösen Partikel wird die Porenoberfläche in den Reaktionsbereich mit einbezogen. Levenspiel [94] hat drei verschiedene Reaktionsmodelle aufgestellt, die sich hinsichtlich des Kohlenstoffumsatzes unterschiedlich voneinander verhalten. Dazu zählen das

- Progressive-Conversion-Modell,
- Unreacted-Core-Modell und
- Shrinking-Particle-Modell.

Bei der Modellvorstellung Progressive-Conversion ist der Widerstand durch die Porendiffusion vergleichsweise gering und die Reaktionen finden im Kerninneren des Partikels statt. Es werden poröse Partikel vorausgesetzt. Die meisten in technischen Anwendungen vorkommenden Brennstoffe bestehen aus porösen Partikeln. Der Partikeldurchmesser bleibt konstant und die Partikeldichte verringert sich.
Bei der zweiten Modellvorstellung – Unreacted-Core – läuft die Reaktion zunächst auf der äußeren Partikeloberfläche ab. Es bildet sich eine Ascheschicht um den noch nicht reagierenden Partikelkern. Die Ascheschicht bleibt vorhanden und bildet einen zusätzlichen Diffusionswiderstand. Die Reaktion verläuft von der äußeren Oberfläche nach innen. Mit fortschreitender Reaktion schrumpft also der unreagierte Partikelkern im Inneren und dessen Durchmesser nimmt ab. Der äußere Partikeldurchmesser bleibt durch die sich bildende Ascheschicht konstant. Es wird auch die Bezeichnung Shrinking-Core-Modell verwendet.
Die dritte Modellvorstellung – Shrinking-Particle – beschreibt den Abbrand mit konstanter Partikeldichte. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Modellansatz wird hierbei die sich bildende Ascheschicht abgetragen und der zusätzliche Widerstand der Diffusion durch die Ascheschicht entfällt. Auf Grund der Porenstruktur bzw. der Porengröße ist der Diffusionswiderstand derart hoch, dass die Reaktion ausschließlich auf der äußeren Partikeloberfläche oder innerhalb der Partikelgrenzschicht abläuft. Es verringert sich der Partikeldurchmesser bei konstanter Partikeldichte, woraus die Massenabnahme resultiert. Es bleibt die ursprüngliche Porenstruktur bis zum Erreichen der Reaktionsfront vorhanden.

In einer weiteren, vierten Modellvorstellung wird von einer Kombination aus Dichte- und Durchmesserabnahme ausgegangen [95]. Der Umsatz findet im gesamten Partikelinneren statt und bewirkt zunächst eine Abnahme der Dichte, bis diese an der äußeren Partikelschicht (auf Grund der höheren Konzentration der Reaktanden) zu Null wird. Anschließend beginnt diese Partikelschicht zu schrumpfen bzw. der Partikeldurchmesser verringert sich um die Partikelschicht mit dem Wert der Dichte von Null. Es vergrößert sich die innere Porenoberfläche, wodurch die Porendiffusion mit fortschreitender Zeit verändert wird. Eine vertretbare analytische Lösung des Modellansatzes ist wiederum unter der Annahme konstanter innerer Partikeloberfläche möglich [96] und wurde von Specht [95] erweitert. Er setzt einen isothermen Umsatz, quasistationären Stofftransport sowie einen konstanten Porendiffusionskoeffizienten, Stoffübergangskoeffizienten und Umgebungspartialdruck voraus. Diese Modellvorstellung wurde von Malek [78] umgesetzt. Die vier beschriebenen Modellansätze für den Einzelkornabbrand des Restkokses sind zusammenfassend in Bild 2.6 gezeigt.

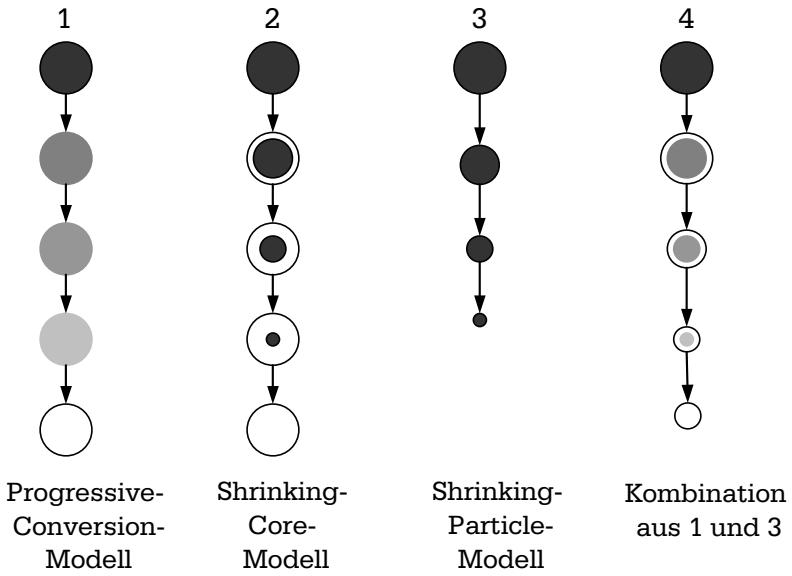


Bild 2.6: Abbrand des Restkokses unterschiedlicher Modellansätze [30, 94, 95]

Von Pillai [30] wurden insgesamt zwölf unterschiedliche Brennstoffe im Partikelgrößenbereich zwischen 0,25 mm bis 8,0 mm in einer Wirbelschicht untersucht. Die Betttemperatur variierte zwischen 775 °C und 1.010 °C. Die Mehrzahl der untersuchten Kohlen verbrennen nach dem Shrinking-Particle-Modell. Der Verbrennungsablauf der bituminösen und / oder aschereichen Kohlen lässt sich dagegen mit dem Modell Unreacted-Core bzw. Progressive-Conversion beschreiben. Des Weiteren tritt hauptsächlich in Wirbelschichtfeuerungen eine Partikelfragmentierung auf, wobei diese mehrmals stattfinden kann [30].

Der Einzelkornabbrand des Restkokses kann schlussfolgernd auf zwei grundsätzliche Typen zurückgeführt werden, aus deren Kombination die weiter oben beschriebenen vier Modellansätze abgeleitet werden können;

- den Abbrand mit konstanter Dichte und
- den Abbrand mit konstanter Oberfläche [19].

In Bild 2.7 sind die beiden Grundtypen des Einzelkornabbrands mit den wesentlichen Informationen der Modellvorstellungen dargestellt.

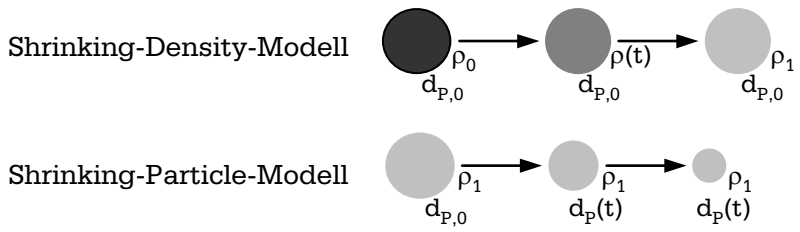


Bild 2.7: Grundtypen des Einzelkornabbrands [19]

Auf die technische Anwendung übertragen, ist der Reaktionstyp des Einzelkornabbrands mit konstanter Dichte und sich verringerndem Partikeldurchmesser anschaulicher [19], welcher auch von weiteren Autoren übernommen und in Rechenmodellen umgesetzt wurde [35, 38, 47, 87, 88, 89]. Von Schößler [35] wurden Vergleichsrechnungen zwischen dem Shrinking-Particle-Modell und Shrinking-Core-Modell durchgeführt. Es zeigten sich keine wesentlich veränderten Ergebnisse in den Berechnungen im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen, so dass Schößler den Shrinking-Particle-Ansatz bevorzugte. Die fehlenden Informationen bzw. Parameter über Porenstruktur, Diffusion, Aufwärmung etc. können lediglich über Modellannahmen festgelegt werden. Darüber hinaus fiel der Rechenaufwand vergleichsweise geringer aus [35].

Für die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffumsatzes r_C lässt sich unter Berücksichtigung des Bildes 2.7 folgender Zusammenhang ableiten:

$$r_C = \frac{d\,m_{P,C}}{d\,t} = \frac{d\left(\rho_C \cdot V_{P,C}\right)}{d\,t} = \rho_C \frac{d\,V_{P,C}}{d\,t} + V_{P,C} \frac{d\,\rho_C}{d\,t}. \tag{2.9}$$

Entsprechend dem Ansatz der Modellvorstellung Shrinking-Particle nach Levenspiel [94] kann die Änderung der Partikeldichte vernachlässigt werden und es ergibt sich die Gleichung (2.10) zu

$$r_C = \rho_C \frac{d\,V_{P,C}}{d\,t}. \tag{2.10}$$

Wie in Kap. 2.1.3 angeführt, resultiert der Kohlenstoffumsatz zusammenfassend aus der Diffusion und der chemischen Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit für den Kohlenstoffumsatz bei der Diffusion ergibt sich aus der äußeren Partikeloberfläche, dem Mechanismusfaktor Θ und der Differenz des Sauerstoffpartialdrucks zwischen der Partikelumgebung und der unmittelbaren Partikeloberfläche und kann im stationären Zustand durch die Gleichung (2.11) beschrieben werden.

$$r_C = -\Theta\,\pi \cdot d_P^2 \cdot k_{diff} \cdot \left(P_{O_2} - P_{O_2,OP}\right) \tag{2.11}$$

Für den Kohlenstoffumsatz der chemischen Reaktion ergibt sich unter der Annahme, dass die Reaktionsordnung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Partikeloberfläche den Wert Eins besitzt, die Reaktionsgeschwindigkeit zu

$$r_C = -\,\pi \cdot d_P^2 \cdot k_{ch} \cdot p_{O_2,OP}. \tag{2.12}$$

Für den stationären Zustand kann durch Einsetzen der Gleichung (2.12) in die Gleichung (2.11) der nicht bekannte Sauerstoffpartialdruck auf der Partikeloberfläche eliminiert werden und es folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffumsatzes

$$r_C = -\pi \cdot d_P^2 \cdot k_{eff} \cdot p_{O_2} . \tag{2.13}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Diffusion k_{diff} und die chemische Reaktion k_{ch} können als eine Reihenschaltung von Reaktionswiderständen für den Kohlenstoffumsatz aufgefasst und mit der Gleichung (2.14) für k_{eff} zu

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{k_{ch}} + \frac{1}{\Theta \cdot k_{diff}}} \tag{2.14}$$

angegeben werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Partikeloberfläche, die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Kohlenstoffumsatzes k_{eff} und durch die bekannte Sauerstoffkonzentration in der Partikelumgebung beschrieben werden. Dieser Ansatz entspricht im Wesentlichen dem von Field [34] aufgestellten Zusammenhang für die Verbrennungsrate des Kohlenstoffs. Aus der Gleichung (2.13) lässt sich die Korngrößenabnahme nach dem Modellansatz Shrinking-Particle berechnen (Kap. 3.3.3).

2.3.3 Reaktionskinetische Modelle zur Stickoxidbildung und -minderung

Die ablaufenden Reaktionen der Stickoxidbildung und -minderung wurden im Kap 2.2.2 beschrieben und gleichzeitig hinsichtlich der für die Modellierung der Zykloidfeuerung relevanten Vorgänge eingegrenzt. Die nachfolgende Beschreibung von Modellen zur Bildung und Minderung von Stickoxiden richtet sich auf die Stickoxide, die aus dem Brennstoffstickstoff gebildet werden. Es werden die homogene und heterogene Bildung sowie die homogene Reduktion von Stickoxiden berücksichtigt. Die heterogenen und heterogen katalysierten Reaktionen zur Stickoxidminderung werden auf Grund der geringen Feststoffkonzentration vernachlässigt, wie dies auch bei Staubfeuerungen realisiert wurde [76]. Schwerpunktmäßig werden die relevanten globalreaktionskinetischen Ansätze beschrieben.

De Soete hat in umfangreichen Arbeiten [66, 67, 97, 98] ein globales Stickoxid-Modell für die Bildung und Reduktion entwickelt. Es berücksichtigt ebenfalls die heterogenen und katalysierten Reaktionen zur Stickoxidreduktion, die für die Wirbelschichtfeuerung und Rostfeuerung auf Grund der höheren Feststoffkonzentration relevant sind [67, 98] und deshalb hier nicht näher erläutert werden. In [66] wird eine umfassende Übersicht zu den Reaktionsvorgängen gegeben. Es zeigt sich, dass während der Kohleentgasung hauptsächlich Wasserstoffzyanid freigesetzt wird, welches hauptsächlich für die Bildung von NO verantwortlich ist. Dies wurde ebenfalls durch Untersuchungen von Schäfer [63] bestätigt (Kap. 2.2.2). Für die auf den Molanteil von NO bezogene Reaktionsgeschwindigkeit gibt de Soete [66] die Gleichung (2.15) an.

$$r_{NO,B} = \frac{d\psi_{NO,B}}{dt} = 10^{10}\,[1/s] \cdot \psi_{HCN} \cdot \psi_{O_2}^{b} \cdot \exp\left(-\frac{287\,[kJ/mol]}{R_G \cdot T_G}\right) \tag{2.15}$$

Für den Koeffizienten b hat Vonderbank [76] die Regressionsgleichung (2.16) erstellt, die sich auf von de Soete [97] veröffentlichte Ergebnisse bezieht.

$$b = \exp\left(-515{,}1 \cdot Y_{O_2}^{4/3}\right) \tag{2.16}$$

Die Reduktion von Stickstoffmonoxid zu Stickstoff kann durch den reaktionskinetischen Ansatz der Gleichung (2.17) wiedergegeben werden [66].

$$r_{NO,R} = \frac{d\psi_{NO,R}}{dt} = 3 \cdot 10^{12}\,[1/s] \cdot \psi_{HCN} \cdot \psi_{NO} \cdot \exp\left(-\frac{252\,[kJ/mol]}{R_G \cdot T_G}\right) \tag{2.17}$$

Es wird als vereinfachende Modellannahme davon ausgegangen, dass die Bildung der in diesem Fall betrachteten Zwischenkomponente Wasserstoffzyanid zunächst während der Entgasung der flüchtigen Bestandteile erfolgt. Der bei der Entgasung umgesetzte Anteil an Brennstoffstickstoff liegt also vollständig als HCN vor [50, 76]. Der im Restkoks verbleibende Brennstoffstickstoff wird proportional zum Restkoksabbrand ebenfalls zu HCN umgesetzt. Im Anschluss daran bildet sich aus dem HCN der Anteil Stickstoffmonoxid und es kann bereits gebildetes NO zu molekularem Stickstoff mit Hilfe von HCN reduziert werden. Wasserstoffzyanid wird durch die Bildungsreaktion (Gl. (2.15)) und Reduktionsreaktion (Gl. (2.17)) abgebaut.

Nach Fenimore [68, 69] bilden sich die Brennstoffstickoxide aus den Spezies von NH_i ($i = 0 - 3$). Zunächst erfolgt die Bildung von Wasserstoffzyanid, welches durch OH- und H-Radikale zu NH_i weiterreagiert (R 2.22).

R 2.22) $HCN + OH \rightarrow NH_i + CO$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der NH_i-Bildung kann mit der Gleichung (2.18) beschrieben werden.

$$r_{2.22} = 10^{12}\,[1/s] \cdot c_{HCN} \cdot c_{OH} \tag{2.18}$$

Anschließend können entsprechend den Reaktionsbedingungen die Reduktion (R 2.8) und Bildung (R 2.9) von NO erfolgen (Bild 2.3), wobei durch beide Reaktionen ein Abbau der NH_i-Komponenten stattfindet.

R 2.23) $NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$

R 2.24) $NH_i + OX \rightarrow NO + ...$

Für die Reduktion von NO macht Fenimore [68, 69] hauptsächlich das NH_2 verantwortlich und gibt die Gleichung (2.19) für die Reaktionsgeschwindigkeit an.

$$r_{2.23} = 5 \cdot 10^{12}\,[1/s] \cdot c_{NO} \cdot c_{NH_2} \tag{2.19}$$

Als Reaktionsgeschwindigkeit für die NO-Bildung verwendet Vonderbank [76] den Zusammenhang

$$r_{2.24} = 3{,}5 \cdot 10^{15}\,[1/s] \cdot c_{H_2O} \cdot c_{NH_2} \cdot \exp\left(-\frac{25.176}{T_G}\right), \tag{2.20}$$

der aus den Ergebnissen von Fenimore [68] ermittelt wurde. Wird der zeitliche Konzentrationsverlauf für NO betrachtet, muss die Bildung gemäß der Gleichung (2.20) und die Reduktion nach Gleichung (2.19) berücksichtigt werden. Der vollständige Reaktionsmechanismus ist in [68] oder [70, 76] angegeben.

Schnell [70] hat in seinen Berechnungen den Modellansatz nach Fenimore verwendet und berechnet die fehlende OH-Konzentration näherungsweise aus der Wasserdampfdissoziation (auch in [76] zitiert). Schulz [75] führte die Modellierung der Stickoxidemissionen nach Fenimore [68, 69] und zum Vergleich nach de Soete [66, 67] durch. Beide Modelle weisen für die homogene Reduktion von NO vergleichbare Ergebnisse aus, die von experimentellen Untersuchungen bestätigt wurden.

Bei experimentellen Untersuchungen einer Kohlenstaubfeuerung konnten Glass und Wendt [99] reaktionskinetische Geschwindigkeitsansätze für HCN und NO ableiten. Der Abbau von HCN bzw. die NO-Bildung erfolgt mit Wasserdampf und Wasserstoff nach der Gleichung (2.21).

$$r_{HCN} = -5{,}5 \cdot 10^{17} \cdot \frac{\psi_{HCN} \cdot \psi_{H_2O}}{\psi_{H_2}^{0,5}} \cdot \exp\left(-\frac{349\,[kJ]}{R_G \cdot T_G}\right) \tag{2.21}$$

Die anschließende Reduktion des gebildeten NO findet gemäß der Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung (2.22) statt.

$$r_{NO} = -2{,}2 \cdot 10^{16} \cdot \frac{\psi_{NO} \cdot \psi_{NH_3}}{\psi_{H_2}^{0,5}} \cdot \exp\left(-\frac{228\,[kJ]}{R_G \cdot T_G}\right) \tag{2.22}$$

Die Reduktion erfolgt nach Glass und Wendt [99] hauptsächlich durch das Ammoniak (NH_3). Die Ergebnisse sind mit denen von Fenimore [68] vergleichbar [75].

Ein weiteres formalkinetisches Modell für die Bidlung und Reduktion von Stickstoffmonoxid haben Mitchell und Tarbell [100] aufgestellt. Es berücksichtigt die Reaktionen der flüchtigen Bestandteile von Kohlenmonoxid, Ammoniak, Wasserdampf und heterogene Reaktionen. Während der Kohleentgasung wird Wasserstoffzyanid freigesetzt, welches im Anschluss mit Wasserdampf zu NH_3 und CO reagiert. In einer konkurrierenden Reaktion bilden sich Stickstoffmonoxid und molekularer Stickstoff (Reduktion von NO). Der weitere Reaktionsverlauf und die reaktionskinetischen Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktionsschritte werden in [100] angegeben.
Um das Betriebsverhalten eines kommerziellen Dampferzeugers vorhersagen zu können, wurde das Modell nach Mitchell und Tarbell von Müller et al. [101] in ein Dampferzeugergesamtmodell eingebunden. Für eine braunkohlegefeuerte Staubfeuerung konnten übereinstimmende Ergebnisse zwischen Rechnung und Messungen aufgezeigt werden. Der Einfluss der Rauchgasrezirkulation kalter Rauchgase wurde wiedergegeben. Der Rechenaufwand war im Vergleich zur elementarkinetischen Modellierung vertretbar gering, da die Rechnungen zur Vorhersage der NO_X- und CO-Emissionen bei unterschiedlichen Betriebsfällen dienten [101].

2.3.4 Mathematische Beschreibung der Schwefeldioxidemissionen

Wie in Kap. 2.2.3 ausgeführt, wird die Entschwefelung durch die Zugabe von Fremdadditiven nicht berücksichtigt. Vielmehr sollen die Vorgänge der Selbstentschwefelung durch den Eigenanteil an Kalzium der Brennstoffasche in das Modell integriert werden.

In der durchgesehenen Literatur sind keine expliziten Modellansätze für die Selbstentschwefelung vorhanden. Einige Autoren behandeln die Selbstentschwefelung als konstante Größe bzw. als Modellparameter [33, 84, 88, 89]. Die Ermittlung der Größenordnung erfolgt aus Brennstoffascheanalysen, in denen der Ascheanteil, der Schwefelgehalt der Kohle und der CaO-Gehalt in der Asche bestimmt werden [84]. Daraus wird u. a. das Ca/S-Verhältnis ermittelt und aus einer weiteren Größe, dem SO_3-Anteil in der Asche, kann der Selbstentschwefelungsgrad aus

$$\eta_{SE} = \frac{a_{SO_3}}{S_{coal}} \cdot a_{coal} \cdot \frac{M_S}{M_{SO_3}} \tag{2.23}$$

bestimmt werden. Vonderbank [76] nutzt Messungen der Schwefeldioxidkonzentration im Rauchgas ohne Additivzugabe, indem er die experimentellen Werte ins Verhältnis zur theoretisch maximal möglichen Schwefeldioxidkonzentration bei vollständigem Umsatz des Schwefelgehalts setzt. Haider [33] weist ebenfalls auf diese Bestimmungsmöglichkeit hin.

Kirchen [85] untersuchte in umfangreichen Messungen die natürliche Schwefeldioxideinbindung bei der Verbrennung von Rheinischer Braunkohle. Er stellte zunächst fest, dass eine deutliche Schwankungsbreite beim Entschwefelungsgrad durch den Eigenanteil an Kalzium in der Asche im Bereich von 0% – 90% in der Literatur zu finden ist. Als Ergebnis seiner Untersuchungen kann Kirchen [85] abschließend verschiedene Einflussfaktoren aufführen. Zunächst verringert sich die natürliche Schwefeldioxideinbindung mit abnehmender reaktiver Oberfläche, was auf Versinterungserscheinungen zurückgeführt werden kann (vergleichbare Ergebnisse bei Messungen an der Zykloidfeuerung [8, 9, 13, 21], auch Kap. 4.4.3). Als Haupteinflussparameter wird das Ca/S-Verhältnis der Kohle angegeben. Ohne die chemisch-physikalischen Reaktionsmechanismen aufklären zu können, werden als weitere Einflussparameter der Heizwert und Aschegehalt der Kohle angegeben. Es wird abschließend eine empirische Beziehung ermittelt, die laut eigenen Aussagen nicht ohne weiteres auf andere Kesselsysteme oder Brennstoffe übertragbar ist [85].

Das Ca/S-Verhältnis als Haupteinflussgröße für die Selbstentschwefelung wird in der Modellierung einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung in [25] berücksichtigt. Als Modellannahme wird vereinbart, dass der während der Entgasung als Schwefelwasserstoff freigesetzte Brennstoffschwefel sofort mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid und Wasser reagiert (R 2.15). Im Anschluss findet die Reaktion von Schwefeldioxid mit dem Kalziumoxid der Asche gemäß der Gleichung (R 2.19) statt. Für die Entschwefelungsreaktion verwendet Dersch [25] den reaktionskinetischen Modellansatz von Rajan und Wen [50]. Dieser Modellansatz basiert auf den Arbeiten von Borgwardt [102, 103, 104] und Wen und Ishida [105], den u. a. die Autoren in [47, 77, 87] für die Modellierung von Wirbelschichtanlagen erfolgreich einsetzten.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der SO_2-Einbindungsreaktion geben die Autoren Rajan und Wen [50] die Gleichung (2.24) an.

$$r_{SO_2} = V_P \cdot k_{SO_2} \cdot c_{SO_2} \tag{2.24}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Partikelvolumen, der SO_2-Konzentration und der Geschwindigkeitskonstante k_{SO_2} abhängig. Die Geschwindigkeitskonstante wird durch die folgende Beziehung definiert:

$$k_{SO_2} = 4{,}9 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{8816[K]}{T_G}\right) \cdot A_{SPO} \cdot \eta_0 . \tag{2.25}$$

Die darin enthaltene Kalksteinreaktivität η_0 beschreibt laut Borgwardt [103] den Einfluss, dass bei einem Wert von 1,0 die Reaktion in der gesamten Porenstruktur stattfindet und bei einem Wert << 1,0 die Reaktion an der äußeren Oberfläche abläuft. In [25] wird der Wert von 1,0 für die Kalksteinreaktivität gewählt. Als weitere Einflussgrößen werden in der Gleichung (2.25) die Gastemperatur und die spezifische Partikeloberfläche berücksichtigt.

Über diesen globalkinetischen Modellansatz kann die Entschwefelung unter Berücksichtigung des Ca/S-Verhältnisses in der Kohle und der Reaktionstemperatur mathematisch beschrieben werden.

2.4 Verbrennungsführung in Drallströmungen

2.4.1 Stand der Technik

Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Drallströmungen oder Zyklonfeuerungen wird die Verbrennungsluft tangential der Brennkammer zugeführt. Hierzu existieren verschiedene Konzepte, die entweder feste, flüssige, gasförmige oder auch pastöse Brennstoffe zur Energieerzeugung oder thermischen Entsorgung einsetzen. Es gibt Brennkammern, die oberhalb und unterhalb des Ascheerweichungspunktes betrieben werden. Auf Grund der inhaltlichen Thematik dieser Arbeit wird im Folgenden ein Überblick zu Verbrennungstechnologien gegeben, die eine Brennkammer als separaten Reaktor und feste Einsatzbrennstoffe nutzen sowie unterhalb des Ascheerweichungspunktes betrieben werden. Grundsätzlich ähneln die Schmelzkammerzyklonfeuerungen den Brennkammern mit sogenanntem trockenem Ascheabzug [106, 107], werden aber nicht näher erläutert. Für einen historischen Überblick zur Entwicklung der Zyklonfeuerungen seien die Arbeiten [106, Syred in 107, 108, 109] stellvertretend angegeben und zur Zykloidfeuerung auf [16, 110, 111, 112, 113] verwiesen.

Die Entwicklung der Zyklonfeuerungen entstand aus der Forderung, die Verweilzeit der meist festen Brennstoffpartikel zu erhöhen und gleichzeitig den Aufbereitungs- bzw. Mahlaufwand zu vermindern. Dadurch können kleinere, kompakte Feuerraumabmessungen realisiert werden [106, Syred in 107, 110]. Die Brennstoffe sollen vornehmlich grob zerkleinert oder vorgebrochen werden. Die Zyklonfeuerungen ermöglichen den Einsatz einer breiten Brennstoffpalette, die von Regelbrennstoffen, ballastreichen, nicht vorgetrockneten Brennstoffen und Reststoffen (Klärschlamm, Aktivkoks aus Gasreinigungsanlagen der Hausmüllverbrennungen) bis zu Problembrennstoffen (Salzkohlen, Ölschiefer, Petrolkoks) reicht. Auch biogene Rückstandsbrennstoffe oder unbelastete Holzhackschnitzel können in Zyklonfeue-

rungen verbrannt werden [8, 15, 108, 110, 111, 114, 115, 116, 117, 118, 119]. Es ist in jedem Fall zu beachten, dass je nach Art und Beschaffenheit der Brennstoffe und deren charakteristischem Verbrennungsverhalten die technisch realisierten Feuerungsarten variieren.

Weiterhin existieren horizontale und vertikale Bauformen der Zyklonbrennkammern. In [120] werden vier unterschiedliche Gruppen von Zyklonbrennkammern definiert, die sich in ihrer Bauform durch die Anzahl und Anordnung der Luftzuführungen und Austrittsöffnungen unterscheiden. Die Gruppen 1 bis 3 und deren Strömungsformen können im Wesentlichen durch Ergebnisse experimenteller Verbrennungsuntersuchungen von Cautius [109] zusammengefasst werden, wobei Cautius [109] in der Gruppe 2 von Shiffa [120] selbst enthalten ist. Cautius [109] stellte bei Verbrennungsuntersuchungen an einer horizontal angeordneten Zyklonbrennkammer fest, dass sich bei Verwendung einer Luftzuführung zwei voneinander verschiedene Strömungsverläufe ausbilden (Bild 2.8 a und b). Durch die Luftzuführung am Brennkammerboden wird eine zweifache Strömungsumkehr in axialer Richtung erzeugt. Wird dahingegen die Verbrennungsluft in der Nähe der Brennkammeraustrittsöffnung eingeleitet, bildet sich eine einfache Strömungsumkehr am Brennkammerboden aus. In einem weiteren Versuch wurde am Brennkammerboden und an der Brennkammeraustrittsöffnung die Verbrennungsluft zugeführt. Es bilden sich beide zuvor beobachteten Strömungsformen aus und erzeugen an einem Punkt C einen Brennstoffring (Bild 2.8 c). Durch die Anordnung weiterer Luftdüsen, in axialer Richtung zwischen den Punkten A und B, wird aufgezeigt, dass sich mehrere Brennstoffringe ähnlich der Strömungsform von Bild 2.8 c jeweils zwischen den Luftdüsen ausbilden. Es wird eine gleichmäßigere Verteilung des eingetragenen Brennstoffs im Brennkammervolumen erzielt. Die Massenstromverhältnisse zwischen den jeweiligen Luftdüsen entscheiden über die Ausbildung des Brennstoffringes und deren Disposition [109]. Neben dieser Einflussgröße müssen für die Ausbildung der Strömungsverhältnisse eine Reihe weiterer Parameter und Verhältnisse berücksichtigt werden, die jedoch nicht Gegenstand dieser Betrachtung sind, weshalb auf die entsprechende Literatur verwiesen wird [16, 108, 114, 115, 116, 119, 120, 121].

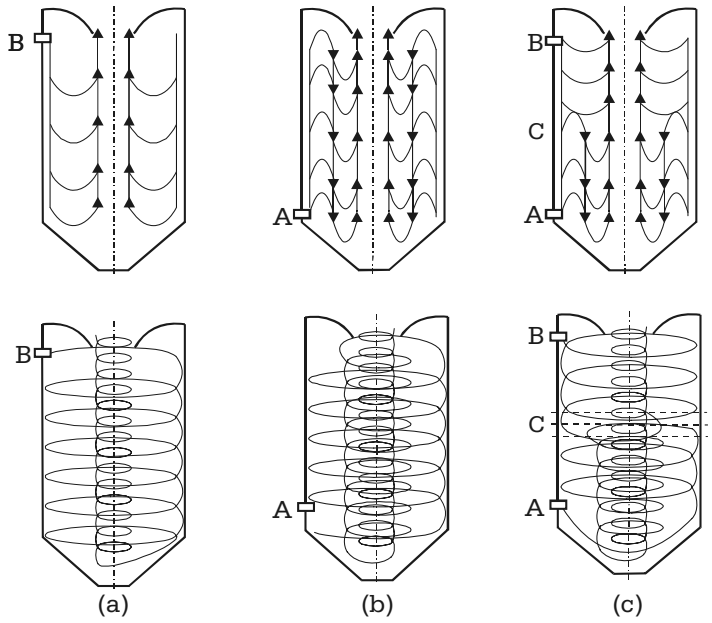


Bild 2.8: Strömungsformen einer Zyklonbrennkammer [109]

Durch die Art der Strömungsausbildung resultiert eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Brennkammer [115, 121]. Für unterschiedliche Brennkammertypen und verschiedene Brennstoffe sind im Bild 2.9 die Ergebnisse von Temperaturmessungen von Kruczek und Ferens [121] (Lignin) und Jeschar et al. [115] (Erdgas) gezeigt. Daraus wird für Modellierungen vereinfachend die Annahme einer weitestgehend konstanten Temperatur abgeleitet [78, 119]. Kruczek und Ferens [121] führen weiterhin aus, dass sich durch die Zunahme der Brennkammervolumenbelastung ein einheitlicheres Temperaturprofil und eine verbesserte Vermischung einstellen.

Im Rahmen von umfangreichen Entwicklungsarbeiten zur Zykloidfeuerung für den Einsatz zur thermischen Entsorgung von beladenem Aktivkoks wurden vertikale und radiale Temperaturverteilungen gemessen. Es zeigte sich, dass das gesamte Brennkammervolumen als Reaktionszone genutzt wird und lokale Temperaturspitzen weitestgehend vermieden werden [111]. Eine Vereinheitlichung der vertikalen Temperaturprofile konnte im Rahmen eigener Untersuchungen bei höherer Brennkammerlast und Betriebsweise mit Rauchgasrezirkulation festgestellt werden [13, 15, 17]. Einerseits nimmt die Brennkammervolumenbelastung mit höherer Brennkammerleistung zu und andererseits findet auf Grund des abgesenkten Sauerstoffpartialdruckes eine flammenlose Verbrennung der Festbrennstoffe statt, die eine Ausbildung lokaler Hauptverbrennungszonen vermindert [8, 21]. Koschack [52] verwendete ein sogenanntes Mikroreaktionsrohr, prinzipiell eine Zyklonfeuerung, für reaktionskinetische Untersuchungen und zur Bestimmung der Partikeloberflächentemperatur und konnte ausgeglichene radiale Temperaturverteilungen nachweisen.

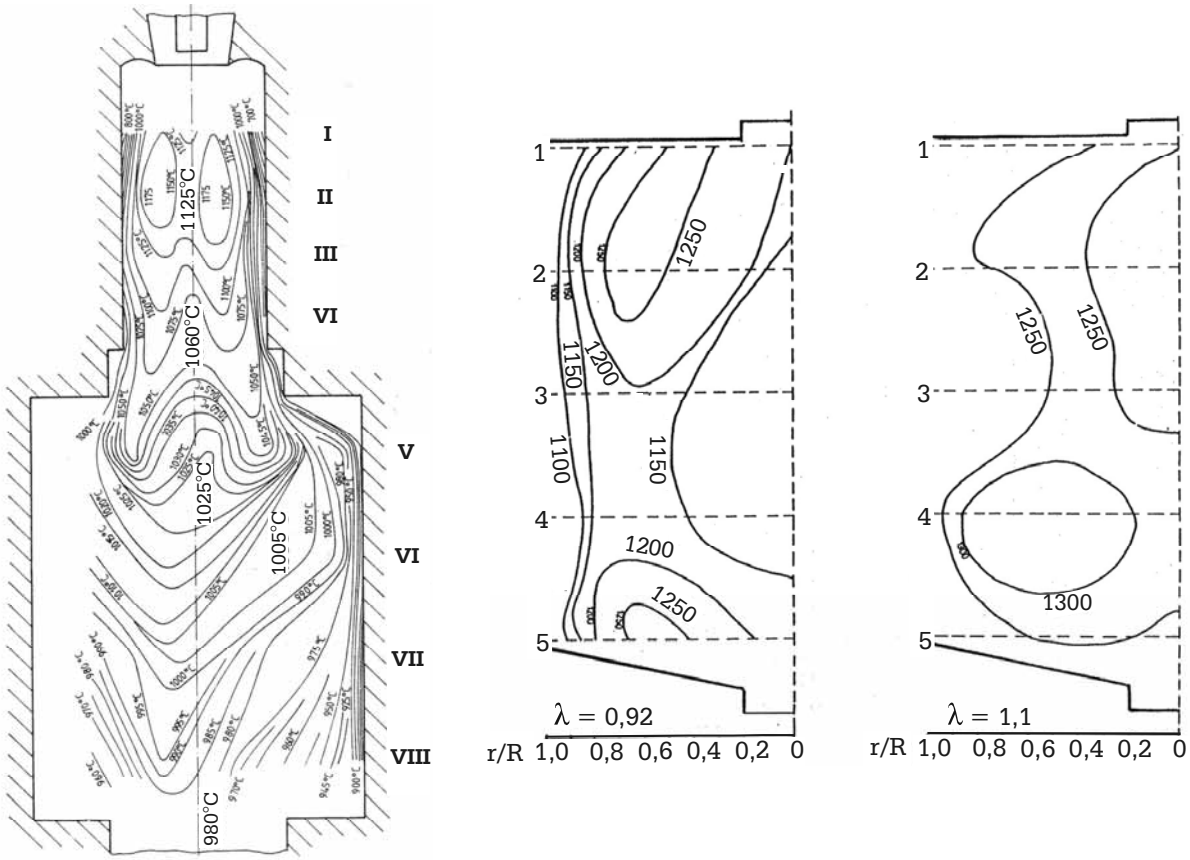


Bild 2.9: Temperaturprofile in Zyklonbrennkammern [115, 121]

Die oben beschriebenen Vorteile der Zyklonströmung nutzend, wurden hinsichtlich der Zykloidfeuerung zwei Entwicklungsrichtungen forciert. Von Altmann [110] wurde eine Niedrigtemperatur-Axialzyklonfeuerung entwickelt, die insbesondere für den Einsatz von vorgetrockneter ballastreicher Rohbraunkohle mit einem Körnungsband von 0 – 20 mm Partikelgröße vorgesehen war. Die Anlage wurde als kompakter Heißwasserwärmeerzeuger konzipiert und eignete sich für weitere Brennstoffe wie Salzkohle, Ölschiefer, Petrolkoks, Haldenfeinkohle und Abfälle aus der Land- und Forstwirtschaft. Für die Entwicklungsarbeiten wurde eine 1 MW_{th}-Pilotanlage errichtet (Bild 2.10).

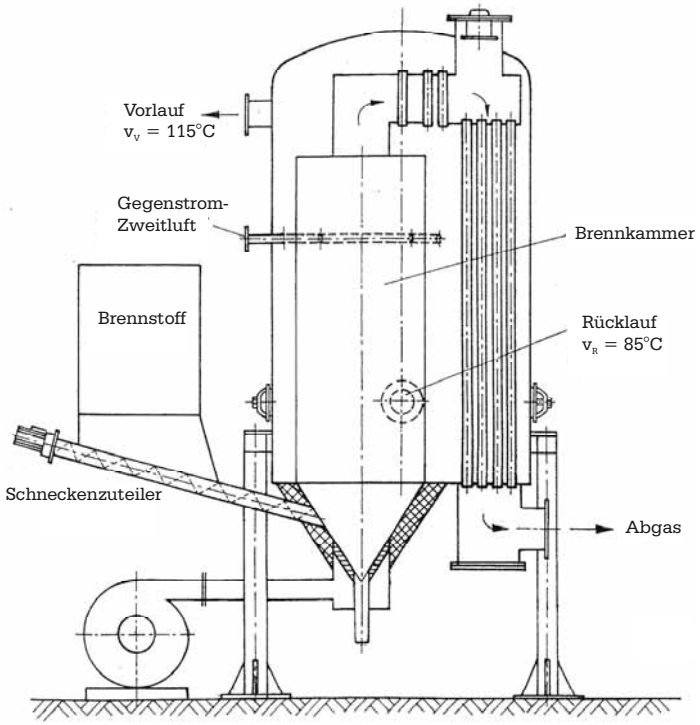
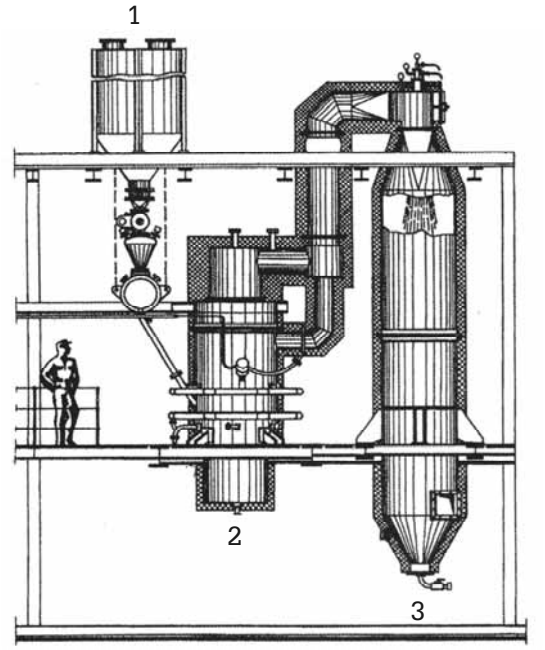


Bild 2.10: Aufbau einer 1 MW_{th}-Niedrigtemperatur-Axialzyklonfeuerung [110]

Das grundlegende Brennkammerprinzip wurde von der Fa. L. & C. Steinmüller GmbH übernommen [111, 112] und zur Entwicklung der adiabaten Zykloidfeuerung bis hin zur industriellen Marktreife geführt. Es wurden zwei industrielle Anlagen zur thermischen Entsorgung von mit Schadstoffen beladenem Aktivkoks errichtet und eine Anlage zur Klärschlammverbrennung [111, 118, 122]. Das zylindrische Brennkammerteil wurde mit einer Ausmauerung versehen, wodurch Heizwertschwankungen des Einsatzbrennstoffs und kurzzeitige eventuelle Unterbrechungen der Brennstoffförderung ausgeglichen werden [111, 118]. Ein Anlagenbeispiel für eine Zykloidfeuerung zur Entsorgung von schadstoffbeladenem Aktivkoks, die mit einer Leistung von ca. 1 MW_{th} in der Müllverbrennungsanlage Rotterdam aufgebaut wurde, zeigt Bild 2.11 [123].

Die Entwicklung der Zykloidfeuerung als Anlagensystem für den dezentralen Wärmemarkt in der Leistungsklasse 1 MW_{th} bis 20 MW_{th} wurde von den Firmen L. & C. Steinmüller GmbH und Lausitzer Braunkohle AG mit Unterstützung des BMBF am Energieressourcen-Institut e. V. erfolgreich durchgeführt (Kap. 1.2). Der Anlagenaufbau der errichteten 0,5 MW_{th}-Technikumanlage wird in Kap. 4.1.2 und in weiteren Veröffentlichungen ausführlich dargestellt [8, 9, 113].



1 - Brennstoffzuteilung
2 - Zykloidbrennkammer
3 - Rauchgasquenche

Zylindrische Höhe	1950 mm
Innendurchmesser	800 mm
Aktivkoks beladen	110 kg/h
H_u	26.500 kJ/kg
Thermische Leistung	800 kW

1 Primärluft- und 2 Sekundärluftebenen zur tangentialen Lufteindüsung

Bild 2.11: Ausführungsbeispiel einer 1 MW_{th}-Zykloidbrennkammer zur Aktivkoksentsorgung [123]

Die Ergebnisse zu den Untersuchungskampagnen im Rahmen des gesamten Forschungsvorhabens sind in [8, 9] ausführlich dokumentiert und im Kap. 4.4 zusammenfassend ausgeführt. Anhand umfangreicher experimenteller Verbrennungsversuche konnte ein ausgesprochen hohes Potential zur primärseitigen Schadstoffminderung der Gaskomponenten SO_2, NO_X und CO ausgewiesen werden.

2.4.2 Potentiale der Schadstoffminderungen

Die nachfolgenden grundsätzlichen Überlegungen beziehen sich auf die Möglichkeiten der Reduzierung der Schadstoffkomponenten SO_2, NO_X und CO durch Primärmaßnahmen im Zusammenhang mit der Verbrennung in Zyklonfeuerungen, die unterhalb der Ascheerweichung betrieben werden. Dabei werden die Erkenntnisse aus dem Literaturstudium und die eigenen Ergebnisse aus Verbrennungsuntersuchungen an der Zykloidfeuerung berücksichtigt. Das Strömungsverhalten der Zykloidfeuerung wird im Rahmen dieser Arbeit als Rührkesselkaskade modelliert. Aus diesem Grund werden die Möglichkeiten der Schadstoffminderung mit Bezug auf die Reaktortypen Rohrreaktor und Rührkesselreaktor diskutiert.

<u>Ausbrand und CO-Emissionen</u>
Um eine vollständige und vollkommene Verbrennung in einer Brennkammer zu ermöglichen, ist eine intensive Vermischung zwischen den Brennstoffpartikeln und der Verbrennungsluft bei optimaler Reaktionstemperatur und Verweilzeit erforderlich. Werden diese Anforderungen erreicht, resultieren daraus gleichmäßige Temperatur- und Konzentrationsverteilungen. Es können gezielt ein Temperaturbereich unterhalb der Ascheerweichung der jeweiligen Brennstoffasche eingehalten und Strömungsbereiche mit Strähnenbildung, in denen sich durch niedrigere Temperaturen oder Sauerstoffmangel unverbrannte Gase bilden, vermieden werden. Ebenso kann sich durch eine zu kurze Reaktionszeit oder einen frühzeitigen Austrag der Brennstoffpartikel eine unvollständige Verbrennung mit hohen Anteilen an unverbrann-

tem Kohlenstoff in der Asche einstellen. Durch den Kontakt der reagierenden Brennstoffpartikel mit einer deutlich kälteren Brennkammerwand kann die Verbrennungsreaktion unterbrochen werden, wodurch eine erhöhte Kohlenmonoxidkonzentration im Rauchgas entsteht. Aus diesen Überlegungen schlussfolgernd, müssen für eine optimale Verbrennungsführung verschiedene Randbedingungen bzw. Parameter weitestgehend realisiert bzw. eingehalten werden, die eine vollständige und vollkommene Verbrennung ermöglichen.

Bei einer Zyklonbrennkammer existiert eine intensive und homogene Vermischung zwischen den Reaktionspartnern. Dadurch wird die Verweilzeit der Brennstoffpartikel gegenüber der Gasverweilzeit erhöht. Die eingebrachte Verbrennungsluft wird zur vollständigen und vollkommenen Verbrennung beitragen.

Um Brennstoffe mit niedrigem Heizwert und / oder hohen Inertanteilen in der Zykloidbrennkammer einzusetzen, wurde das zylindrische Brennkammerteil mit einer Ausmauerung bzw. Feuerfestauskleidung versehen. Durch das Wärmespeichervermögen der Brennkammerwand stellen sich vergleichsweise hohe Wandtemperaturen ein. Dadurch wird die Verbrennungsreaktion der Brennstoffpartikel bei einer Wandberührung oder beim Abbrand in der Nähe der Brennkammerwand nicht gehemmt und auch nicht unterbrochen. Aman et al. [124] haben in Untersuchungen in einer axialsymmetrischen Drehströmungskammer festgestellt, dass sich die Bewegung der festen Partikel entweder „zickzackförmig“, als geometrische Partikelbahn wird in radialer Ebene ein Vieleck beschrieben, oder kreisförmig ausbildet. Entscheidend hierfür ist der Radius der Partikelbahn, der sich aus dem Gleichgewicht radialer und zentrifugaler Widerstandskräfte bildet [124].
Durch eigene Beobachtungen des Feuerraumbildes von oben in vertikaler Richtung und Auswertungen von Videoaufnahmen im Slow-Motion-Modus konnten die „zickzackförmigen“ Partikelbahnen bestätigt werden. Die hauptsächlich zu erkennende Rotationsbewegung setzt sich aus zwei Bewegungsanteilen zusammen.

Ein ausreichender CO-Ausbrand kann in einem Rohrreaktor im Vergleich zum Rührkesselreaktor innerhalb einer kürzeren Verweilzeit erreicht werden, was Berechnungen in [78, 115, 125, 126, 127] zeigen. Daraus resultiert die Auffassung, dass der Rohrreaktor zum CO-Ausbrand dem Rührkesselreaktor vorzuziehen ist. Dies kann jedoch in der Praxis nicht stets realisiert werden, da eine unzureichende Vermischung der Reaktionspartner im Rohrreaktor stattfindet. Hierzu ist es erforderlich, ein Vermischungselement wie beispielsweise eine Strömungsturbulenz zu integrieren, was beim Strömungsprinzip der Zyklonbrennkammer umgesetzt wird. In einem idealen Rührkesselreaktor werden die Reaktionspartner vollständig vermischt, es treten keine Konzentrations- und Temperaturunterschiede auf. Durch die Anordnung mehrerer hintereinander geschalteter Rührkessel oder die Kombination von einer Rührkesselkaskade mit nachgeschalteter Verbrennung in Form eines Rohrreaktors wird eine optimale Verbrennungsführung erreicht. Technische Brennkammern kommerzieller Anlagen können nicht als idealisierter Rührkesselreaktor oder Rohrreaktor ausgebildet werden. Es existieren stets Reihenschaltungen und / oder Kombinationen der Reaktortypen (Kap. 3.1).

<u>Stickoxide</u>
Das Anlagenkonzept der Zykloidfeuerung beinhaltet die Entkopplung zwischen Brennkammer und Wärmeübertragung. Dadurch können Brennstoffe mit niedrigen Heizwerten oder

hohen Anteilen an Ballaststoffen bei gleichzeitig hohem Ausbrand eingesetzt werden. Zur Einhaltung niedriger Verbrennungstemperaturen im Bereich von 850 °C bis 1.000 °C muss eine Kühlung mit hohem Luftüberschuss oder durch Rauchgasrezirkulation (geringer Abgasverlust) erfolgen. Die thermische und prompte Stickoxidbildung ist in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar gering.

Durch die Betriebsweise mit Luftstufung und Rauchgasrezirkulation wird die Bildung und Minderung der Brennstoffstickstoffemissionen beeinflusst (Kap. 2.2.2). Es ist von besonderer Bedeutung, dass zunächst in einer Primärzone der Ausbrand in der Form erfolgt, dass durch leicht überstöchiometrische Bedingungen der Brennstoffstickstoff frühzeitig freigesetzt wird und NO bildet. In der sich anschließenden Brennkammerzone wird durch reduzierende Bedingungen (Luftverhältnis im leicht unterstöchiometrischen Bereich von 0,80 bis 0,95) und ausreichenden Verweilzeiten eine NO-Reduktion durch die in Kap. 2.2.2 beschriebenen Abbaumechanismen mit HCN erzielt. Des Weiteren kann kein weiteres Brennstoff-NO aus dem vorhandenen HCN entstehen, da weitestgehend NH_3 und CO (R 2.7) gebildet werden. Aus dem NH_3 erfolgt im Anschluss die Reduktion von NO zu N_2 (R 2.8) oder die Bildung von NO mit Sauerstoff (R 2.9). Durch reduzierende Bedingungen steht kein Sauerstoff für die Bildung von weiterem NO zur Verfügung und es findet hauptsächlich die Reaktion (R 2.8) zur NO-Reduktion statt.

Durch die Luftstufung wird innerhalb des Brennkammerbereichs mit reduzierenden Bedingungen verstärkt CO gebildet, welches durch die Realisierung von ein oder zwei Ausbrandluftstufen zu CO_2 oxidiert werden muss. Wird nicht ausreichend Brennstoff-NO in der ersten Verbrennungszone gebildet, steigt die resultierende NO-Konzentration im Rauchgas nach der Brennkammer an, da erst in der Ausbrandzone die N-Freisetzung und NO-Bildung erfolgt und eine Reduktion nicht mehr im erforderlichen Maße möglich ist. Das liegt in der Reaktionskinetik in Verbindung mit den Reaktionsbedingungen begründet.

Mit Bezug auf die Reaktortypen Rohrreaktor und Rührkessel lässt sich zusammenfassend festhalten, dass grundsätzlich für eine erfolgreiche NO-Minderung die Reaktionsbedingungen innerhalb der Verbrennungszonen über die Parameter Temperatur, Verweilzeit und Luftverhältnis eingestellt werden müssen. Die Reaktionskinetik der Bildung und Minderung von Brennstoff-NO kann weniger von der Temperatur beeinflusst werden als durch das Luftverhältnis und die Verweilzeit. Bei relativ kurzen Verweilzeiten in der ersten Verbrennungszone kann kein signifikanter Unterschied in der Höhe der NO-Konzentration zwischen Rohrreaktor und Rührkessel, sowohl rechnerisch als auch experimentell, festgestellt werden [125, 126]. Allerdings ist die Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft in der ersten Verbrennungszone in einem Rührkesselreaktor optimaler als im Rohrreaktor und der erforderliche Brennstoffumsatz mit der Stickstofffreisetzung kann realisiert werden. Im idealen Rührkessel wird im gesamten Reaktorvolumen eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht und die Konzentration entspricht der Ausgangskonzentration. Im Rohrreaktor nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Wegstrecke ab und die Austrittskonzentration zu, demzufolge steigt die Austrittskonzentration bei höherer Verweilzeit. Wird in einem Rohrreaktor bei unzureichender Vermischung und kurzer Verweilzeit nicht genügend Stickstoff freigesetzt, erfolgt dies in der nachfolgenden Reaktionszone ohne ausreichende NO-Minderung. Für eine optimale NO-Minderung ist eine mehrstufige Reaktionsführung,

entweder durch eine Reihenschaltung von mindestens zwei Rührkesselreaktoren oder die Kombination von beiden Reaktortypen, mit gezielter Beeinflussung der Sauerstoffkonzentration entscheidend.

Durch die kalte Rauchgasrezirkulation in reduzierenden Verbrennungszonen mit ausreichend hohen Konzentrationen an HCN und NH_3 erfolgt ein zusätzlicher Abbau der NO-Konzentration. Die Temperaturabsenkung durch Rauchgasrezirkulation beeinflusst die Bildung und Minderung von Brennstoff-NO nicht.

Schwefeldioxid

Die Schwefeldioxidkonzentration kann im Rahmen der Primärmaßnahmen durch das Ca/S-Verhältnis, die Temperatur und die Verweilzeit beeinflusst werden (Kap. 2.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wird nur das durch die Brennstoffeigenschaften vorhandene Ca/S-Verhältnis und die daraus resultierende Entschwefelung berücksichtigt. Es bestehen begrenzte Möglichkeiten zur SO_2-Minderung durch Primärmaßnahmen im Vergleich zu den Komponenten CO und NO_X.

Durch die Rauchgasrezirkulation werden zum einen die Partikeloberflächentemperaturen gesenkt und dadurch ein Versintern der reaktiven Oberflächen vermindert und zum anderen die Reaktionszeit von SO_2 mit Kalzium der Brennstoffasche erhöht. Des Weiteren wird durch die Rauchgasrezirkulation der für die Entschwefelung optimale Temperaturbereich von 850 °C bis max. 1.000 °C eingestellt.

Generell ist im Hinblick auf die SO_2-Minderung die Vermischungsintensität durch einen Rührkesselreaktor vorteilhaft, da für ausreichend Kontakt zwischen den Reaktanden innerhalb der Verweilzeit gesorgt wird. Eine Verweilzeitbeeinflussung kann bei gegebener Brennkammergeometrie durch die Laständerungen und / oder im Zusammenhang mit der Rauchgasrezirkulation erreicht werden. Durch die Verweilzeiterhöhung in einer Zyklonfeuerung wird prinzipiell ein frühzeitiger Austrag von reaktiven Kalziumbestandteilen vermindert. Bei alleiniger Berücksichtigung der Selbstentschwefelung wird jedoch bereits durch die Forderung eines vollständigen Ausbrands eine ausreichende Partikelverweilzeit realisiert. Für die erforderliche Reaktion der Kalziumsulfatbildung gemäß der Reaktion (R 2.19) ist Sauerstoff als Reaktionspartner erforderlich.

Die Selbstentschwefelung sollte möglichst in die Brennkammer unter Berücksichtigung der dargestellten Randbedingungen bzw. Reaktionsparameter integriert werden, so dass kein zusätzlicher Reaktionsraum bzw. Reaktor erforderlich ist.

3 Modellierung der Zykloidfeuerung

3.1 Modellvorstellungen zum Reaktortyp

Zur Modellierung unterschiedlicher Brennkammersysteme können als ein Lösungsansatz finite Volumenelemente diskretisiert werden. Für diese bis hin zu dreidimensional definierten Volumenelemente werden Erhaltungssätze für Masse, Energie und Impuls aufgestellt (z. B. [35, 70, 76, 77, 93]). Daraus entstehen sehr komplexe Modellansätze, die eine Lösung der Bilanzgleichungen mit Computern hoher Rechenleistung erfordern. Der Zeitaufwand für die Berechnung ist hoch. In dem Fall, dass Parametervariationen betrachtet werden sollen, steigt die erforderliche Rechenzeit beachtlich an. Darüber hinaus wird über die Festlegung der Diskretisierung der Volumenelemente ein Einfluss auf das Ergebnis eines Berechnungsganges ausgeübt [16]. Es ist dabei in jedem Fall erforderlich, einen Vergleich der Rechenergebnisse mit Messergebnissen aus einer realen Anlage vorzunehmen und ein geeignetes Diskretisierungsschema auszuwählen. Die Messungen sind insbesondere bei Verwendung von komplexen Turbulenzmodellen, wie etwa k,ε-Modelle, aufwendig. Bei Betrachtungen einer Zweiphasen-Gas-Feststoffströmung unter realen Feuerraumbedingungen sind Messungen erheblich erschwert zu realisieren.

Ein zweiter Lösungsansatz zur mathematischen Beschreibung unterschiedlichster Feuerungstypen besteht darin, das Strömungsverhalten im Reaktorvolumen idealisiert zu betrachten. Dazu werden die aus der Verfahrenstechnik bekannten Modellvorstellungen zum idealen Rohrreaktor oder Rührkesselreaktor verwendet. Es sind ebenso Verknüpfungen (Reihenschaltung) oder eine Kombination verschiedener Reaktortypen möglich [55, 78, 126, 127, 128, 129, 130]. Dabei wird das Ziel angestrebt, das Strömungsverhalten mit Hilfe des für den Reaktor typischen Verweilzeitverhaltens mathematisch zu beschreiben. Je nach Erfordernis werden für die ablaufenden Reaktionen innerhalb des Reaktors reaktionskinetische Ansätze gewählt. Eine Verknüpfung mit dem jeweiligen Bilanzmodell des idealisierten Reaktortyps liefert einen Modellansatz, der beispielsweise in stationären Betriebsfällen auf nichtlineare Gleichungssysteme zurückgeführt und mit vergleichsweise geringerem Rechenaufwand gelöst werden kann. Messungen der Konzentrationen relevanter Stoffkomponenten in der Anlage können bei thermischen Prozessen unter realen Betriebsbedingungen durchgeführt werden und liefern die erforderlichen Prozessdaten für eine Validierung. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, das Verweilzeitverhalten mit Hilfe von experimentellen Messungen in der realen Anlage zu bestimmen. Damit werden die realen komplexen Reaktionsabläufe in einer Brennkammer unter Berücksichtigung des Strömungs- bzw. Verweilzeitverhaltens und der Schadstoffkomponenten einschließlich deren Reaktionen mit hinreichender Genauigkeit wiedergegeben [55, 78, 125, 127, 128].

Der Vorteil dieser Modellansätze liegt in der relativ kurzen Rechenzeit für einen Berechnungsgang. Dadurch können Parametervariationen zur Prozessoptimierung durchgeführt und selbst Steuerungs- und Regelungskonzepte erstellt werden, die einen Realzeiteingriff zur Minimierung beispielsweise einer Führungsgröße (Stickstoffoxid- und Schwefeldioxidemission) einer kommerziellen Anlage erlauben [78, 131].

Beim betrachteten Brennkammertyp mit turbulenter Rotationsströmung erscheint es zunächst naheliegend, einen Modellansatz auf der Grundlage eines Rührkesselreaktors oder

einer Reihenschaltung von einer bestimmten Anzahl K idealisierter Rührkessel zu wählen. Durch die tangentiale Einströmung der Verbrennungsluft wird eine Strömungsform erzeugt, die mit einem fluiddynamischen Rühren vergleichbar ist. Es bilden sich auf Grund der resultierenden Strömungsgeschwindigkeiten Rückströmgebiete und Turbulenz aus [16], die eine Interpretation des Vermischungsverhaltens eines Rührkesselreaktors ermöglichen. Daraus leitet sich die Notwendigkeit ab, das Verweilzeitverhalten der sich ausbildenden Strömung mathematisch zu beschreiben und messtechnisch zu charakterisieren. Eigene Messungen zum Verweilzeitverhalten der realen Zykloidfeuerung wurden durchgeführt und die Ergebnisse und Schlussfolgerungen im Kap. 4.2 erörtert und dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Brennkammermodell entwickelt, dessen Grundlage ideale Reaktortypen aus der Verfahrenstechnik bilden. In den folgenden Kap. 3.1.1 bis 3.1.4 wird daher ein allgemeiner Überblick zur Charakterisierung der Reaktortypen Rührkessel und Rohrreaktor gegeben. Ein Schwerpunkt richtet sich auf das Verweilzeitverhalten und dessen mathematische Modelle.

3.1.1 Betrachtungen zum idealen und realen Vermischungsverhalten

Der Umsatz in einem chemischen Reaktor wird durch Kinetik und Qualität der Vermischung bestimmt. Idealerweise findet die Vermischung bis hin zum molekularen Bereich statt. In diesem Fall liegt ein homogenes Stoffsystem vor, welches eine vollständige Mikrovermischung darstellt. Dies ist häufig der Fall bei niederviskosen Flüssigkeiten und Gasen. Findet die Vermischung dagegen in einem heterogenen System statt, beispielsweise in einer Gas-Feststoff-Suspension bei der Reaktion von Partikeln mit der umgebenden Gasphase, besteht die Möglichkeit, dass dieser Vermischungszustand nicht erreicht wird. Es bilden sich vielmehr einzelne Volumenelemente, die als Molekülballen auftreten und eine Anzahl von 10^{10} bis 10^{12} Molekülen aufweisen [132]. Diese Molekülballen sind nach außen hin stabil und treten nicht in Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülballen. Die physikalische Vorstellung geht dahin, dass eine Vielzahl von makroskopischen Volumenelementen im Reaktorvolumen gleichmäßig verteilt vorliegt, welche sich völlig unabhängig voneinander bewegen. Dieser Effekt wird in der Verfahrenstechnik auch als vollständige Segregation bezeichnet. In diesem Vermischungszustand liegt eine Makrovermischung vor.

Bei der Betrachtung eines realen Reaktors werden beispielsweise durch Toträume, Kanalbildungen und Kurzschlussströmungen unterschiedliche Strömungswege der Molekülballen zurückgelegt und das Vermischungsverhalten bestimmt. Eine Quantifizierung der Güte der Vermischung einer betrachteten Makrovermischung kann mit der Kenntnis der Verweilzeitverteilung der Moleküle vorgenommen werden. Die axiale Vermischung wird durch turbulente Geschwindigkeitsschwankungen und durch Wirbelbildung hervorgerufen. Es treten Dispersionsvorgänge auf, die nach Anwendung einer Dimensionsanalyse als Ergebnis zur Beschreibung und Einordnung der Vermischungsgüte die Bodensteinzahl liefert.

$$Bo = \frac{u \cdot l}{D_{ax}} \tag{3.1}$$

Die Bodensteinzahl ist das Verhältnis aus den Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion im Reaktor. Die Strömungsformen der idealen Reaktortypen lassen sich aus der Grenzwertbetrachtung herleiten.

Eine vollständige Durchmischung im Reaktor wird erreicht, wenn $D_{ax} \rightarrow \infty$ erfüllt wird und damit die Bodensteinzahl gegen den Wert Null strebt. Bei dieser Art der Vermischung tritt kein axiales Konzentrationsprofil auf und man spricht von einem Rührkesselverhalten (idealer Rührkesselreaktor). Für den Rührkessel gilt, dass die Zusammensetzung und Temperatur im gesamten Reaktorvolumen gleich sind. Erfolgt die Vermischung im Reaktor nicht, geht also der Wert des axialen Diffusionskoeffizienten gegen Null und die Bodensteinzahl erreicht $Bo \rightarrow \infty$. Dieser Reaktortyp ist ein Rohrreaktor mit dem charakteristischen Strömungsprofil einer sogenannten Pfropfenströmung, d. h. ein zylindrisches gerades Rohr wird von einem Fluid in axialer Richtung durchströmt. Dabei sind die Strömungsgeschwindigkeit, die Zusammensetzung und die Temperatur über den gesamten Querschnitt gleich.

In realen Reaktoren wird keine der beschriebenen idealen Vermischungsformen vorliegen. Die Einordnung eines Reaktortyps wird stets zwischen den beiden Reaktortypen Rohrreaktor und Rührkesselreaktor liegen oder es kann die Verweilzeitverteilung anhand von Modellen berechnet werden. Bei der in dieser Arbeit betrachteten Zykloidbrennkammer nähert sich die Strömungsform auf Grund der Ausbildung einer prinzipiellen Zyklonströmung dem Rührkesselreaktortyp an. Es wird ein fluiddynamisches Rühren durch die tangentiale Luftzugabe erzeugt.

Die Vermischung gewinnt neben der chemischen Kinetik bei realen Verbrennungsprozessen eine sehr hohe Bedeutung. Durch die hohen Temperaturen in einer Brennkammer nimmt die dynamische Viskosität η des Verbrennungsgases zu. Die Zusammenstöße der Moleküle des Gases nehmen mit einer Temperaturerhöhung zu und führen zu einem erhöhten Reibungsanteil. Für Gase kann allgemein die Abhängigkeit von der Temperatur mit folgender Beziehung wiedergegeben werden [134]:

$$\eta \approx \sqrt{T}. \tag{3.2}$$

Um eine nahezu ideale Vermischung innerhalb eines realen Reaktors zu erreichen, ist eine geeignete Strömungsführung eine der wesentlichen Voraussetzungen. Das bedeutet, dass die Güte der Vermischung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der ablaufenden Reaktion werden kann. Inwieweit dies für die Zykloidfeuerung zutreffend ist, wird durch die experimentelle Ermittlung des Verweilzeitverhaltens und der Kinetik der Brennstoffumsetzung bestimmt.

3.1.2 Strömungstechnisch ideale Reaktoren

In der Verfahrens- und Reaktionstechnik werden zwei Grundtypen von Reaktoren unterschieden, der Rohrreaktor und der Rührkesselreaktor. Darüber hinaus kann die Betriebsweise der beiden Reaktoren in den diskontinuierlichen, halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb unterteilt werden, woraus sich unterschiedliche Stoffbilanzen ergeben. Die

diskontinuierliche und halbkontinuierliche Betriebsweise besitzen für die Vorbetrachtungen zur Brennkammermodellierung eine untergeordnete Rolle und werden nicht näher erläutert.

Von einer allgemeinen Stoffbilanz für die strömungstechnisch idealen Reaktoren lassen sich die Stoffbilanzen für die jeweiligen Reaktortypen ableiten [133]. Für die zeitliche Molzahländerung der Komponente i erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,E} - \dot{n}_{i,A} + R_i \cdot V_R . \tag{3.3}$$

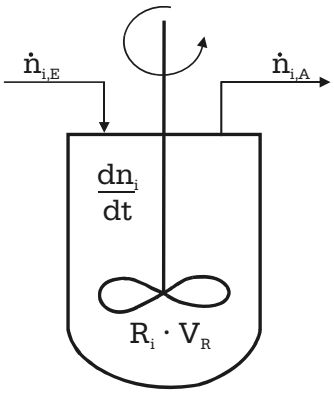


Bild 3.1: Stoffbilanz am idealisierten Rührkesselreaktor

Die Gleichung (3.3) kann auf den Bilanzraum des Rührkesselreaktors angewendet werden (Bild 3.1). Der linke Term der Gleichung (3.3) beschreibt das dynamische Verhalten des Rührkesselreaktors. Für instationäre Betriebszustände, beispielsweise Anfahr- und Abfahrprozesse oder Lastwechselvorgänge, bleibt der Differentialquotient ungleich null. Für den stationären Zustand des kontinuierlich betriebenen Rührkessels wird die zeitliche Molzahländerung der Komponente i null und es folgt für die Stoffbilanz des Rührkesselreaktors die Gleichung (3.4).

$$\dot{n}_{i,A} = \dot{n}_{i,E} + R_i \cdot V_R \tag{3.4}$$

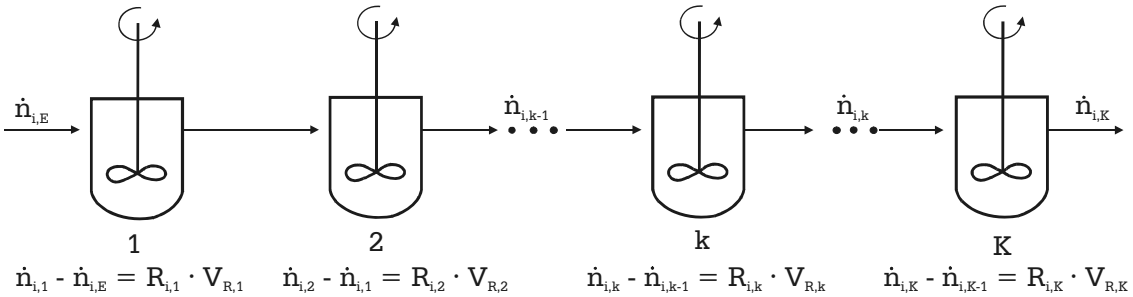


Bild 3.2: Stoffbilanz einer Rührkesselkaskade

Eine Reihenschaltung der Anzahl K stationär betriebener kontinuierlicher Rührkesselreaktoren zeigt die Darstellung in Bild 3.2. Für jeden einzelnen Rührkesselreaktor gilt die oben aufgestellte Bilanzgleichung (3.4). Werden innerhalb der Kaskade keine weiteren Stoffmengen zugeführt, entsprechen die Eingangsparameter des k-ten Kessels den Ausgangsbedingungen des Kessels k-1. Die Bilanzierung eines beliebigen stationären Rührkessels innerhalb der Kaskade führt zur Gleichung (3.5).

$$\dot{n}_{i,k-1} - \dot{n}_{i,k} = R_i \cdot V_{R,k} \tag{3.5}$$

Wiederum ergibt sich, ausgehend von den Stoffbilanzen, für eine unendliche Anzahl K von Rührkesselreaktoren strömungstechnisch ein kontinuierlicher Rohrreaktor.

Die Stoffbilanz für den kontinuierlich betriebenen Rohrkesselreaktor stellt sich wie in Bild 3.3 veranschaulicht dar. Die Molzahländerung der Komponente i ($d\dot{n}_i$) für die jeweilige Reaktion findet im betrachteten infinitesimalen Volumenelement dV_R statt. Mit der Einführung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i und unter der Voraussetzung eines stationären Betriebs erhält man aus den Gl. (3.6) und (3.7) die Bilanzgleichung (3.8) für den Rohrreaktor.

$$\dot{n}_{i,A} = \dot{n}_{i,E} + R_i \cdot dV_R \tag{3.6}$$

$$d\dot{n}_i = \dot{n}_{i,A} - \dot{n}_{i,E} \tag{3.7}$$

$$d\dot{n}_i = R_i \cdot dV_R \tag{3.8}$$

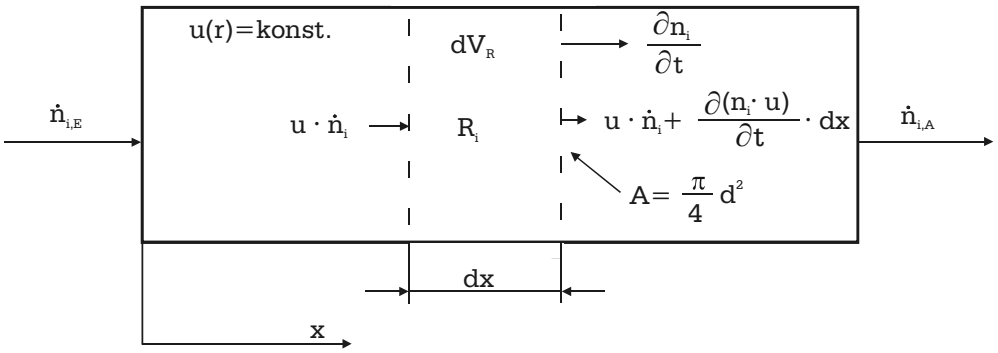


Bild 3.3: Stoffbilanz an einem Rohrreaktor

3.1.3 Verweilzeitverhalten strömungstechnisch idealer Reaktoren

Zur mathematischen Beschreibung des Verweilzeitverhaltens wird zunächst die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ eingeführt, die als mittlere Aufenthaltszeit eines Fluids im Reaktor betrachtet werden kann. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis des Reaktorvolumens zum Volumenstrom, d. h. sie wird als Zeit interpretiert, die ein dem Reaktorvolumen entsprechendes Volumen benötigt, um vom Eintritt zum Austritt des Reaktors zu gelangen.

Jedes in einen kontinuierlichen Reaktor eintretende Fluid besitzt eine unterschiedliche Verweilzeit, es existiert also eine Verweilzeitverteilung, die auch vom Vermischungsverhalten des Reaktors abhängig ist. Um das Verweilzeitverhalten der Fluidelemente mathematisch zu beschreiben, werden die Verweilzeitdichtefunktion E(t) und die Verweilzeitsummenfunktion F(t) verwendet. Die Verweilzeitdichtefunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fluid, welches zum Zeitpunkt $\tau = 0$ in den Reaktor eingetreten ist, sich zum Zeitpunkt τ noch im Reaktor aufhält. Dagegen gibt die Verweilzeitsummenfunktion die Wahrscheinlichkeit an, dass ein zum Zeitpunkt $\tau = 0$ eingetretenes Fluid zum Zeitpunkt τ am Austritt des Reaktors austritt. Beide Funktionen besitzen dieselbe Basis und können durch Integration (3.9) bzw. Differentiation (3.10) ineinander umgewandelt werden.

$$F(t) = \int_0^t E(t)\,dt \qquad (3.9) \qquad \text{bzw.} \qquad E(t) = \frac{dF}{dt} \qquad (3.10)$$

Die Bestimmung der Verweilzeitdichtefunktion (3.11) erhält man aus einer Stoßmarkierung einer Tracerstoffmenge n_0, die in den Reaktor zum Zeitpunkt $\tau = 0$ aufgegeben wird. Als Tracer werden Stoffe eingesetzt, die möglichst inert sind und den Strömungszustand im Reaktor nicht beeinflussen. Im Gegenteil dazu muss bei der Bestimmung der Verweilzeitsummenfunktion (3.12) eine Verdrängungsmarkierung durch die Tracerstoffmenge n_0 vorgenommen werden. Die Konzentration c_0 der Tracerstoffmenge muss konstant bleiben. Es erfolgt eine vollständige Verdrängung des eintretenden Stoffstromes, so dass anstelle der Pulsfunktion bei der Stoßmarkierung eine Sprungfunktion erzeugt wird.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)\,dt} \qquad (3.11) \qquad F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \qquad (3.12)$$

Für die Darstellung der Verweilzeitdichte- und Verweilzeitsummenfunktion führt man zunächst anstelle der realen Zeit t die dimensionslose Größe θ ein (3.13).

$$\theta = \frac{t}{\tau_{ges}} = \frac{\dot{V}}{V_R} \cdot t \qquad (3.13)$$

Unter τ_{ges} wird die Gesamtverweilzeit für den jeweiligen Reaktortyp (Rohrreaktor und Rührkessel) bezeichnet und es gilt $\tau_{ges} = \tau$. Durch Multiplikation mit der Gesamtanzahl K (gleichgroßer Rührkessel) wird die Gesamtverweilzeit für eine Rührkesselkaskade definiert und man erhält $\tau_{ges} = \tau \cdot K$.

Des Weiteren werden zur mathematischen Charakterisierung der Verweilzeitverteilung die Größen $\bar{t}$ und σ^2 definiert, die stets für die Verweilzeitsummenkurve angewendet werden. Der Mittelwert der Verweilzeitsummenkurve ist $\bar{t}$ und wird mit Gleichung (3.14) ermittelt. Die Streuung um den Mittelwert ist σ^2 (Gleichung (3.15)), die auch als mittlere quadratische Abweichung bekannt ist oder als σ die Varianz der Verteilung kennzeichnet.

$$\bar{t} = \int_0^\infty t \cdot E(t)\,dt \qquad (3.14)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 \cdot E(t)\,dt = \int_0^\infty t^2 \cdot E(t)\,dt - (\bar{t})^2 \qquad (3.15)$$

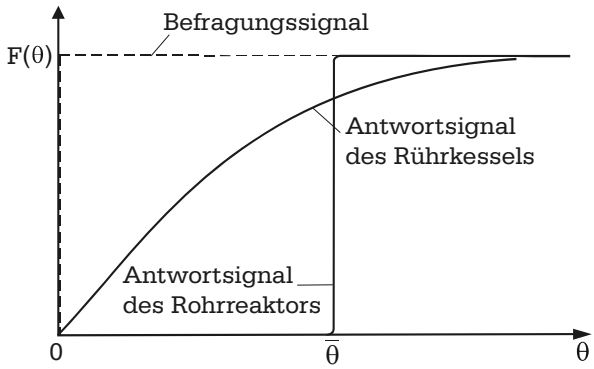


Bild 3.4: Verweilzeitsummenfunktionen

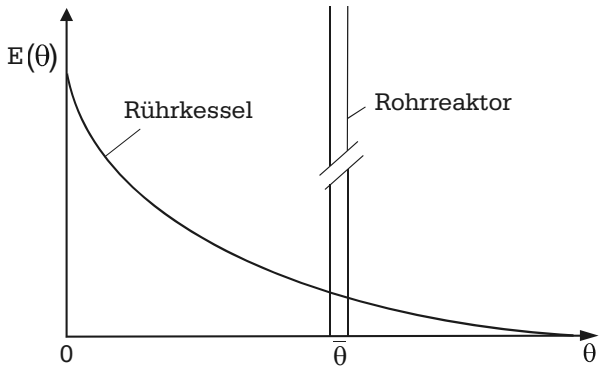


Bild 3.5: Verweilzeitdichtefunktionen

Wird die Ermittlung der Verweilzeitverteilung mit einer Traceraufgabe durchgeführt, erhält man für den Rohrreaktor und den Rührkessel zwei unterschiedliche Kurvenverläufe, die sogenannte Antwortfunktion auf die Befragungsfunktion (Tracer). Das Bild 3.4 zeigt die Verweilzeitsummenfunktionen für die beiden Reaktortypen und das Bild 3.5 die Verweilzeitdichtefunktionen.

Wird der Verlauf der Verweilzeitsummenfunktion für den Rohrreaktor des Tracers mit der Anfangskonzentration $c_{i,0}$ betrachtet, ergibt sich die Antwortfunktion $C_i = f(t)$ in dimensionsloser Schreibweise aus Gleichung (3.16).

$$C_i(t) = \frac{c_i(t)}{c_{i,0}} \tag{3.16}$$

Für volumenbeständige Reaktionen gilt im Allgemeinen weiterhin $d\dot{n}_i = \dot{V} \cdot dc_i$. Für den Verlauf der Verweilzeitsummenfunktion folgt dann, dass sie auf Grund fehlender Quervermischung (konvektiver Stofftransport) lediglich von der dimensionslosen Zeit θ und von der Ortskoordinate x abhängig ist und durch Gleichung (3.17) ausgedrückt werden kann.

$$F(\theta) = \frac{c_i(\theta)}{c_{i,0}} = C_i(\theta) \tag{3.17}$$

Ausgehend von der allgemeinen Stoffbilanz (Gl. (3.3)) und unter der Voraussetzung einer konstanten Geschwindigkeit u ergibt sich die Stoffbilanz für den Rohrreaktor zu Gleichung (3.18), siehe Bild 3.6.

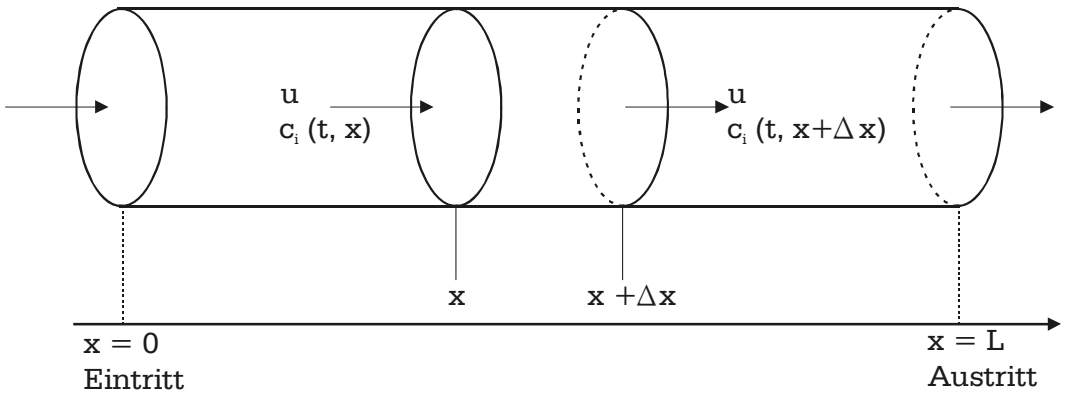


Bild 3.6: Tracerstoffbilanz an einem Rohrreaktor

$$A\,\Delta x \frac{\partial c_i}{\partial t} = A \cdot u\left[c_i(t,x) - c_i(t,x+\Delta x)\right] + A\,\Delta x\,R_i \tag{3.18}$$

Durch mathematisches Umformen der Gleichung [134] und unter der Annahme, dass der Tracer inert ist, also keine stoffliche Reaktion stattfindet, und R_i zu Null wird, formuliert sich aus Gleichung (3.18) die instationäre Stoffmengenbilanz des Tracers zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u\frac{\partial c}{\partial x} = 0. \tag{3.19}$$

Aus der Lösung dieser partiellen Differentialgleichung erster Ordnung [134] für die Randbedingungen $c(t,0) = c_0(t)$ und unter Verwendung der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit ergibt sich

$$c(t,L) = c_0(t - L/u) = c_0(t - \tau). \tag{3.20}$$

Auf Grund der idealisiert angenommenen Pfropfenströmung lassen sich die Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion für den Rohrreaktor unmittelbar angeben.

$$c(t,L) = c_0 H(t - \tau) \text{ bzw. } F(t) = H(t - \tau) \tag{3.21}$$

$$c(t,L) = c_0 \delta(t - \tau) \text{ bzw. } E(t) = \delta(t - \tau) \tag{3.22}$$

Wie in den Bildern 3.4 und 3.5 verdeutlicht wird, liegt im idealen Rohrreaktor keine Verweilzeitverteilung vor und die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ ist gleich der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit τ und die Varianz σ besitzt den Wert Null (alle Fluidelemente haben dieselbe Verweilzeit).

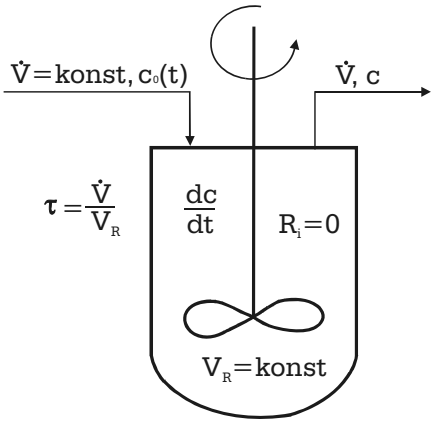


Bild 3.7: Tracerstoffbilanz am idealen Rührkesselreaktor

Für den idealen Rührkesselreaktor (Bild 3.7) erhält man, ausgehend von der allgemeinen Stoffbilanz (3.3), die Stoffbilanz für den Tracerverlauf aus der Gleichung (3.23).

$$V_R \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}(c_{i,0} - c_i) + V_R R_i \tag{3.23}$$

Voraussetzungen für die Bilanzierung sind das zeitlich konstante Reaktionsvolumen V_R, die zeitlich konstante Konzentration c_i sowie der zeitlich konstante und gleiche Volumenstrom $\dot{V}$ für den Eintritt und Austritt des Rührkesselreaktors. Wiederum durch Einführen der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit τ und unter Berücksichtigung eines inerten Tracers (Reaktionsgeschwindigkeit ist Null) folgt die instationäre Stoffmengenbilanz des Tracers zu

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau}[c_0(t) - c]. \tag{3.24}$$

Durch die erzeugte Vermischung der Tracerstoffmenge im Rührkesselreaktor folgt die zeitliche Änderung der Tracerkonzentration aus der unterschiedlichen Konzentration am Eintritt und Austritt. Die Lösung dieser linearen inhomogenen Differentialgleichung erster Ordnung für den Rührkesselreaktor liefert Gleichung (3.25) [134].

$$c(t) = e^{-t/\tau}\left[C_0 + \frac{1}{\tau}\int_0^t e^{s/\tau} c_0(s)\,ds\right] \tag{3.25}$$

Es gilt für die Gleichung (3.24) die Anfangsbedingung $c(0) = C_0$, d. h. zum Zeitpunkt Null liegt eine bestimmte dimensionslose Konzentration C_0 vor, wodurch gleichzeitig die Bedingung für die Lösung der Differentialgleichung erfüllt ist.

Um von Gleichung (3.25) zur Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion zu gelangen, muss für den Ausgangszustand der Tracermessung die Konzentration $C_0 = 0$ gesetzt werden und für den Verlauf der Messung die Konzentration der Tracerstoffmenge konstant bleiben. Unter diesen Bedingungen kann der zeitliche Verlauf der Tracerkonzentration am Reaktoraustritt durch

$$c(t) = c_0(1 - e^{-t/\tau}) \tag{3.26}$$

bestimmt werden. Mit Gleichung (3.12) folgt dann die Verweilzeitsummenfunktion (3.27) und mit Gleichung (3.10) die Verweilzeitdichtefunktion (3.28).

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \tag{3.27}$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \tag{3.28}$$

Beim Verweilzeitverhalten des Rührkesselreaktors ergibt sich, dass $\bar{t} = \tau$ und die Varianz gleich der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\sigma = \tau$ ist. Die Verläufe der beiden Funktionen wurden in den Bildern 3.4 und 3.5 gezeigt.

Mit einer Reihenschaltung einer beliebigen Anzahl k von ideal durchmischten Rührkesselreaktoren können ein größeres Reaktionsvolumen, eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute und eine größere Anzahl reaktionstechnischer Freiheitsgrade erreicht werden. Aus der Stoffbilanz einer Rührkesselkaskade (Bild 3.2) ergibt sich unter den Bedingungen, dass die Traceranfangskonzentration für alle Rührkessel gleich Null ist ($C_0 = 0$), ein konstanter Volumenstrom $\dot{V}$ alle Kessel durchströmt, das Reaktorvolumen V_R gleich groß ist und eine konstante mittlere hydrodynamische Verweilzeit vorliegt, die Gleichung (3.29). Des Weiteren tritt bei der Tracermarkierung keine chemische Reaktion auf.

$$c^{(k)}(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \int_0^t e^{s/\tau}\, c^{(k-1)}(s)ds \quad \text{mit } k = 1, 2, \ldots, K \tag{3.29}$$

Die Verweilzeitsummenfunktion der Kaskade ergibt sich analog zur Gleichung (3.12) zu

$$F(t) = c^{(k)}(t) \frac{1}{c_0}. \tag{3.30}$$

Beginnt man mit Gleichung (3.29) die Berechnung der Kaskade beim Rührkessel $k = 1$ folgt die Gleichung (3.31). Die Fortführung der Bilanzierung für den zweiten Kessel ergibt den Konzentrationsverlauf in Gleichung (3.32).

$$c^{(1)}(t) = c_0(1 - e^{-t/\tau}) \tag{3.31}$$

$$c^{(2)}(t) = c_0\left[1 - e^{-t/\tau}\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)\right] \tag{3.32}$$

Aus der Weiterführung der Bilanzierung folgt für die Verweilzeitsummenfunktion der gesamten Rührkesselkaskade

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \sum_{k=0}^{K-1} \frac{1}{k!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^k \tag{3.33}$$

und aus der Anwendung der Differentiation

$$E(t) = \frac{1}{\tau\,(K-1)!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{K-1} e^{-t/\tau}. \tag{3.34}$$

Zur weiteren mathematischen Charakterisierung der beiden Funktionen werden wiederum die Gleichungen (3.14) und (3.15) angewendet. Es folgt, dass der Mittelwert der Verteilung das K-fache der hydrodynamischen Verweilzeit beträgt und die Varianz sich zu $\sigma = \sqrt{K} \cdot \tau$ ergibt. Der Funktionsverlauf der Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion wird in den Bildern 3.8 und 3.9 gezeigt.

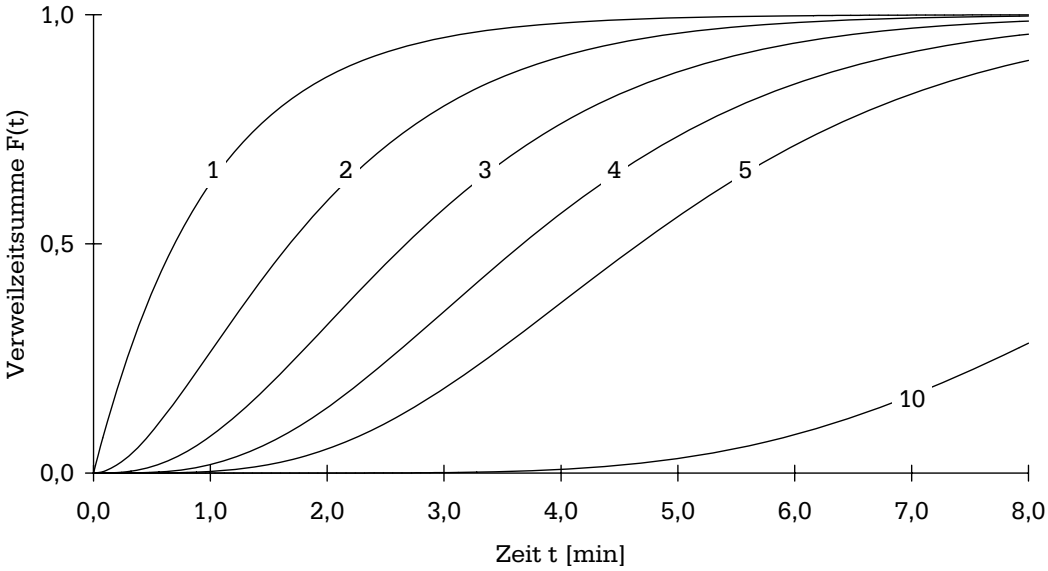


Bild 3.8: Verweilzeitsummenfunktion in Abhängigkeit von der Zeit t

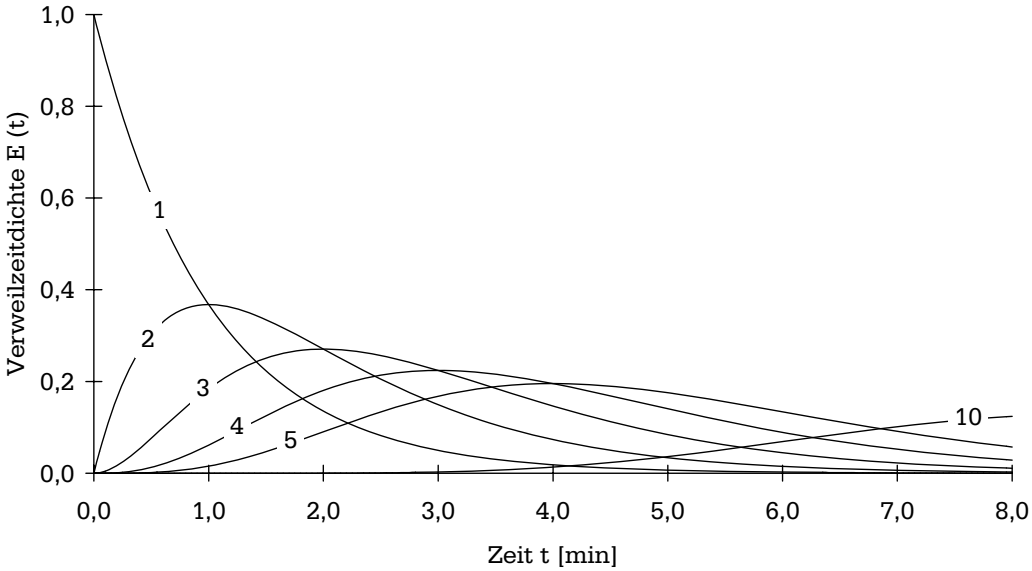


Bild 3.9: Verweilzeitdichtefunktion in Abhängigkeit von der Zeit t

3.1.4 Verweilzeitmodelle realer Reaktoren

Das Ziel der Charakterisierung realer Reaktoren mit Hilfe des experimentell bestimmten Verweilzeitverhaltens ist die Einordnung in das Verhalten der idealen Systeme Rohrreaktor und Rührkesselreaktor. Maßgeblich ist dabei die Bestimmung der tatsächlichen Vermischung im realen Reaktor, aus dessen Ergebnis unter Nutzung von Verweilzeit- und Kinetikmodellen der Umsatz und die entstehenden Konzentrationen der Stoffströme vorausberechnet werden können. Es besteht auch die Möglichkeit der konstruktiven Optimierung, wenn durch die Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens eventuelle Kurzschlussströmungen oder Toträume im Reaktorvolumen erkannt werden.

Die Verweilzeitmodelle realer Reaktoren basieren auf den Definitionen der idealen Reaktoren, erweitert um die jeweiligen realen Strömungs- und Prozessbedingungen. Es werden das einparametrige Dispersionsmodell und Kaskadenmodell sowie mehrparametrige Modelle angewendet.

Das einparametrige Dispersionsmodell geht von der Modellvorstellung des idealen Rohrreaktors aus, in dem ein Anteil axialer Vermischung durch Diffusion berücksichtigt wird. Der durch Diffusion auftretende Stoffstrom kann gemäß dem Fick`schen Gesetz ausgedrückt werden (Gleichung (3.35)).

$$\dot{n}_i = -D_{ax} \cdot A \frac{dc_i}{dx} \tag{3.35}$$

Das negative Vorzeichen gibt an, dass die Konzentrationsänderung durch Diffusion zur abnehmenden Konzentration hin verläuft. Für die Stoffbilanz eines Rohrreaktors bei pulsförmiger Zugabe eines Tracers lässt sich die Antwortfunktion mit der Bilanzgleichung (3.36) beschreiben.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \tag{3.36}$$

Es gelten die gleichen Voraussetzungen wie für die Gleichung (3.19) und unter der Einführung der dimensionslosen Größen Zeit θ (Gl. (3.13)), Konzentration C_i (Gl. (3.16)), Länge $X = x/l$ und der Bodensteinzahl (Gl. (3.1)) folgt die dimensionslose Stoffbilanz zu

$$\frac{\partial C_i}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_i}{\partial X} + \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2}. \tag{3.37}$$

Als Parameter tritt in der Stoffbilanz die Bodensteinzahl Bo in x-Richtung auf. Unter den Bedingungen, dass die Dispersion kontinuierlich stattfindet und der Reaktor ein quasi unendlich langer und offener Rohrreaktor ist, kann die Differentialgleichung (3.37) gelöst werden und die Verweilzeitdichtefunktion mit dem Parameter der Bodenstein-Zahl gemäß Gleichung (3.38) berechnet werden [134]. Die Verweilzeitsummenfunktion ergibt sich unter Anwendung der Gleichung (3.9).

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \theta} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2 \, Bo}{4\,\theta}\right]} \tag{3.38}$$

Als weiteres einparametriges Verweilzeitmodell wird das Kaskadenmodell (auch als Zellenmodell bezeichnet) verwendet. Es wird eine Reihenschaltung einer beliebigen Anzahl K von Rührkesseln zugrunde gelegt. Die Stoffbilanz für den Konzentrationsverlauf einer Traceraufgabe ergibt sich aus der Gleichung (3.29) und die Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion aus (3.33) und (3.34).

Unter Anwendung der Definitionsgleichung für die dimensionslose Zeit θ (Gl. (3.13)) und gleichzeitiger Berücksichtigung der Gesamtanzahl gleichgroßer Kessel ($\tau_{ges} = \tau \cdot K$) können die Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion in die dimensionslose Form überführt werden und es gelten die Gleichungen (3.39) und (3.40).

$$F_\theta(\theta) = F(t) \qquad (3.39) \qquad\qquad E_\theta(\theta) = \tau_{ges} \cdot E(t) \qquad (3.40)$$

Werden dann die Parameter $\bar{t}_\theta = \bar{t}/\tau_{ges}$ und $\sigma_\theta = \sigma/\tau_{ges}$ eingeführt, erhält man für die Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion des Kaskadenmodells die dimensionslosen Verweilzeitverteilungen

$$F_\theta(\theta) = 1 - e^{-K\theta} \cdot \sum_{k=0}^{K} \frac{(K\theta)^k}{k!} \tag{3.41}$$

$$E_\theta(\theta) = K \cdot e^{-K\theta} \cdot \frac{(K\theta)^{K-1}}{(K-1)!}. \tag{3.42}$$

Als alleiniger Parameter der beiden Funktionen ist die Anzahl K der in Reihe hintereinander geschalteten Kessel variabel. Die Darstellung der Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktion für verschiedene Kaskaden wird jeweils in den Bildern 3.10 und 3.11 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass mit der Auftragung der Funktionen über der dimensionslosen Zeit θ die Kurven in einen engeren Bereich fallen und eine gute Übersichtlichkeit gegeben ist. Die Varianz für das Kaskadenmodell errechnet sich zu $\sigma_\theta^2 = 1/K$ (Gleichung (3.43)).

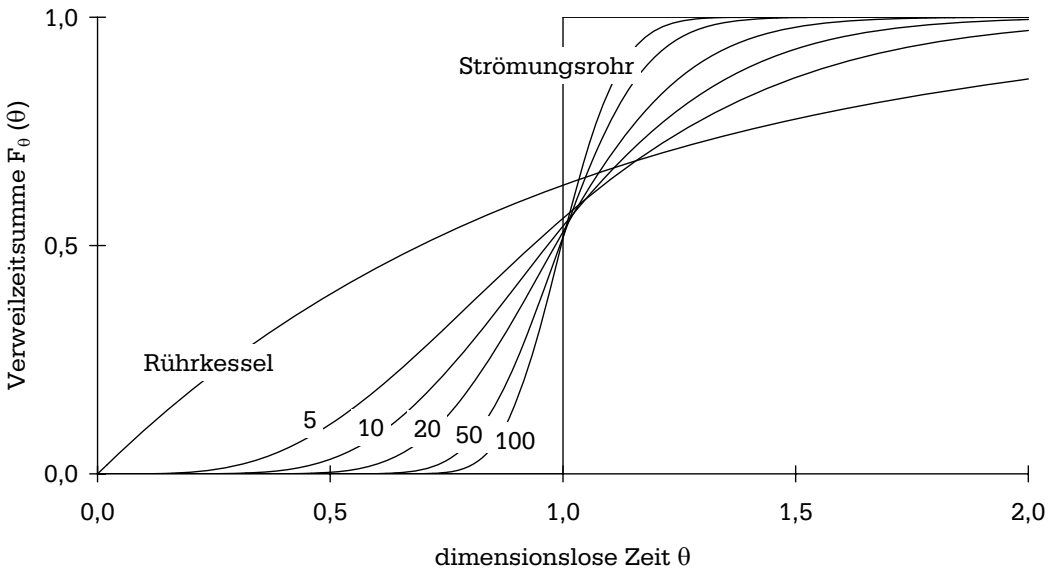


Bild 3.10: Verweilzeitsummenfunktion in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit θ

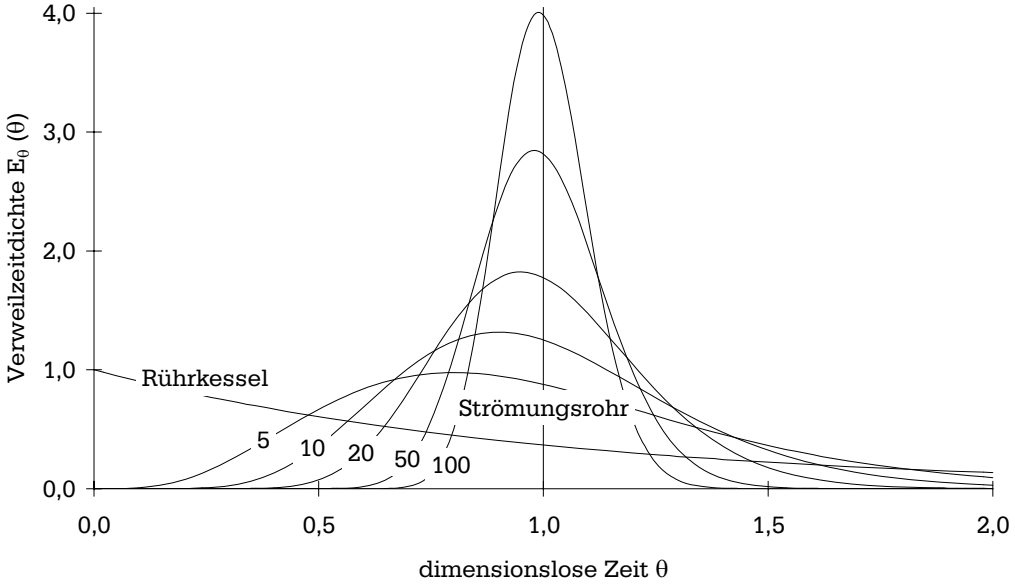


Bild 3.11: Verweilzeitdichtefunktion in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit θ

Durch die Zunahme der Anzahl K der Kessel in der Kaskade erhöht sich gleichzeitig die Verweilzeit. Strebt $K \to \infty$, geht das Verweilzeitverhalten der Rührkesselkaskade in das des idealen Rohrreaktors über. Ebenfalls kann für das Dispersionsmodell das Verweilzeitverhalten des idealen Rohrreaktors erreicht werden, wenn die Bodensteinzahl in der Gleichung (3.38) unendlich groß wird, also der Stoffaustausch durch axiale Diffusion nicht stattfindet. Mit der Definition, dass die Bodensteinzahl für das Dispersionsmodell aus der Varianz näherungsweise ermittelt werden kann, es gilt $Bo = 2/\sigma_\theta^2$, ergibt sich unter der Berücksichtigung der Gleichung (3.43) der Zusammenhang [134]

$$K \approx \frac{Bo}{2}. \tag{3.44}$$

Es besteht also die Möglichkeit, mit dem Dispersionsmodell und dem Kaskadenmodell die gleichen Verteilungskurven zu erhalten und beide Modelle ineinander zu überführen.

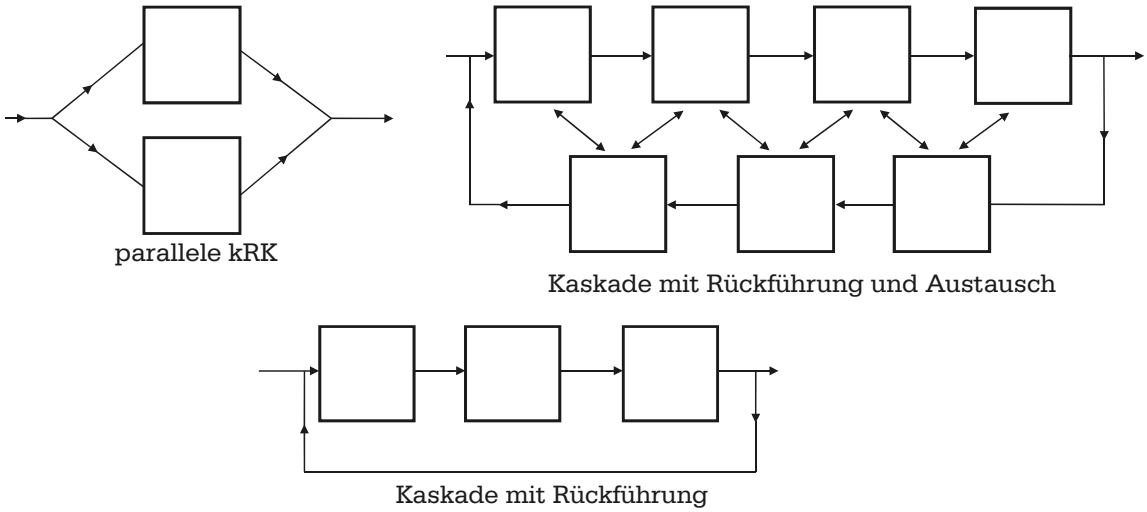


Bild 3.12: Verknüpfungen idealer Reaktoren zur Darstellung mehrparametriger Modelle

Weicht das Verweilzeitverhalten realer Reaktoren stark von den idealen Reaktoren ab, z. B. durch das Auftreten von Rückströmungen, Kurzschlussströmungen, Kanalbildung oder Totzonen, ist die Anwendung mehrparametriger Verweilzeitmodelle erforderlich. Als Grundelemente der mehrparametrigen Verweilzeitmodelle werden wiederum die Modelle der idealen Reaktoren verwendet, die gemäß der vorliegenden Strömungen unterschiedlich miteinander verknüpft werden und Erweiterungen wie beispielsweise Bypassströme oder Rezirkulationsströme enthalten. In Bild 3.12 sind verschiedene Verknüpfungen für mehrparametrige Verweilzeitmodelle gezeigt.

Jedoch müssen aus den Verweilzeitmessungen die vorhandenen Parameter des Verweilzeitmodells ermittelt werden. Durch die Verknüpfung verschiedener Einzelmodelle idealer Reaktoren und eventuell unter der Berücksichtigung von Bypassströmungen, also mit der Zunahme an Einzelementen im Verweilzeitmodell, wächst die Anzahl der Modellparameter. Es ist daher stets abzuwägen, ob mit den mehrparametrigen Modellen eine mathematisch und physikalisch vertretbare Lösung, insbesondere im Zusammenhang mit den experimentell zur Verfügung stehenden Ergebnissen, erreicht werden kann.

3.2 Gesamtmodell des Reaktors

Die Beschreibung der Strömungsverhältnisse des entwickelten Gesamtmodells der Zykloidbrennkammer basiert auf einer Rührkesselkaskade, mit deren Hilfe das Vermischungsverhalten charakterisiert wird. Zu dieser Modellvorstellung wurden im Kap. 3.1 die wesentlichen Grundlagen der stofflichen Bilanzierung, der mathematischen Beschreibung des Verweilzeitverhaltens und mögliche Verweilzeitmodelle erläutert. Um das Vermischungsverhalten der Zykloidbrennkammer zu bestimmen und damit den Modellansatz der Rührkesselkaskade zu bestätigen, wurden eigene experimentelle Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der real betriebenen Zykloidfeuerung durchgeführt. Mit Hilfe einer geeigneten Auswertemethodik wurden charakteristische Parameter und Funktionen aus Tracermessungen berechnet, die eine Bestimmung des vorliegenden Reaktortyps der Zykloidbrennkammer ermöglichten (Kap. 4.2).

Zur mathematischen Beschreibung der Kohleverbrennung sowie der Bildung und Minderung der Schadstoffkomponenten NO_X und SO_2 werden aus der Literaturrecherche im Folgenden geeignete globalkinetische Ansätze als Teilmodelle ausgewählt und mit den Bilanzgleichungen der Rührkesselkaskade zum Brennkammergesamtmodell verknüpft. Bei der Auswahl der Teilmodelle werden die entsprechenden Randbedingungen der Zykloidfeuerung, wie z. B. eingesetzter Brennstoff, Brennkammertemperatur, Feststoffkonzentration und Strömungsart, berücksichtigt. Durch diese komplexe Betrachtungsweise erfolgt eine qualitative und quantitative mathematische Beschreibung der komplexen Verbrennungsvorgänge unter Berücksichtigung des realen Verweilzeitverhaltens. Für einen stationären Brennkammerbetrieb können unter Berücksichtigung der Betriebsparameter die resultierenden Konzentrationen relevanter Gaskomponenten wie CO, NO_X und SO_2 berechnet werden.

Ausgehend von diesem Modellansatz werden im folgenden Kapitel die Gesamtstruktur des Brennkammermodells erläutert und die Bilanzgleichungen hergeleitet. Es werden die

wesentlichen globalen Modellannahmen festgelegt (Kap. 3.2.2) und in den Kapiteln 3.3 bis 3.5 unter Einbeziehung weiterer Modellannahmen für die Teilmodelle diskutiert.

3.2.1 Modellstruktur als Rührkesselkaskade

Die Verknüpfung des Vermischungsverhaltens mit der jeweiligen Reaktionskinetik der ablaufenden Reaktion erfolgt über die Stoffbilanz an einem Rührkessel. Durch die Reihenschaltung der einzelnen Rührkessel wird die Rührkesselkaskade gebildet. Für die Betrachtung stationärer Betriebsfälle ($d\dot{n}_i/dt = 0$) wird die Stoffbilanzgleichung (Gl. (3.4)) für den Rührkessel verwendet. Die Stoffmenge der jeweiligen Komponente i kann durch das Produkt aus Molkonzentration und Volumenstrom ausgedrückt werden und es folgt für den Bilanzraum eines Rührkessels die Gleichung (3.45).

$$c_{i,A} \cdot \dot{V}_A = c_{i,E} \cdot \dot{V}_E + R_i \cdot V_R \tag{3.45}$$

Nach dem Umformen und dem Einsetzen der Beziehung für die mittlere hydrodynamische Verweilzeit ($\bar{\tau} = V_R/\dot{V}$, Gl. (3.46)) kann die Molkonzentration der Komponente i am Austritt des Rührkessels nach

$$c_{i,A} = c_{i,E} \cdot \frac{\dot{V}_E}{\dot{V}_A} + R_i \cdot \bar{\tau} \tag{3.47}$$

berechnet werden. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i der Komponente i ergibt sich aus dem Produkt des stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und der Reaktionsgeschwindigkeit r_j der jeweiligen chemischen Reaktion j und für die Anzahl m an Reaktionen zu

$$R_i = \sum_{j=1}^{m} \nu_{i,j} \cdot r_j. \tag{3.48}$$

Für die jeweiligen Teilmodelle und Reaktionen müssen die entsprechenden globalkinetischen Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit r_j formuliert werden. Im Anschluss daran kann für jede der Komponenten i die Bilanzgleichung (3.47) für den Rührkessel aufgestellt werden, so dass sich ein Gesamtgleichungssystem für den Rührkessel ergibt.

Unter Berücksichtigung der Brennkammergeometrie und der verfahrenstechnischen Eigenschaften (Stoffstromzugabe) wurden in axialer Richtung sechs Bilanzräume gewählt, von denen jeder Bilanzraum ein kontinuierlich durchströmter Rührkesselreaktor mit dem Reaktorvolumen $V_{R,k}$ ist (Bild 3.13). Gekennzeichnet sind die in den jeweiligen Bilanzraum k von außen eintretenden Stoffströme. Gemäß der Definition des idealen Rührkessels treten innerhalb des Reaktorvolumens $V_{R,k}$ keine Konzentrations- und Temperaturunterschiede auf. Die Reaktionspartner sind homogen miteinander vermischt und den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Für jeden Bilanzraum werden die Bilanzgleichungen für Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O_2), Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO) und Schwefeldioxid (SO_2) aufgestellt. Der eintretende Trockenbraunkohlemassenstrom wird in sechs Partikelgrößenklassen aufgeteilt (Kap. 3.6.1). Für jede Partikelgrößenklasse und jeden Bilanzraum werden der Kohlenstoffumsatz und die Partikelgrößenabnahme mittels Teilmodell der Einzelkornverbrennung berechnet. Die Berechnungen erfolgen in eindimensional-axialer Richtung entsprechend der resultierenden Bewegung der Rotationsströmung.

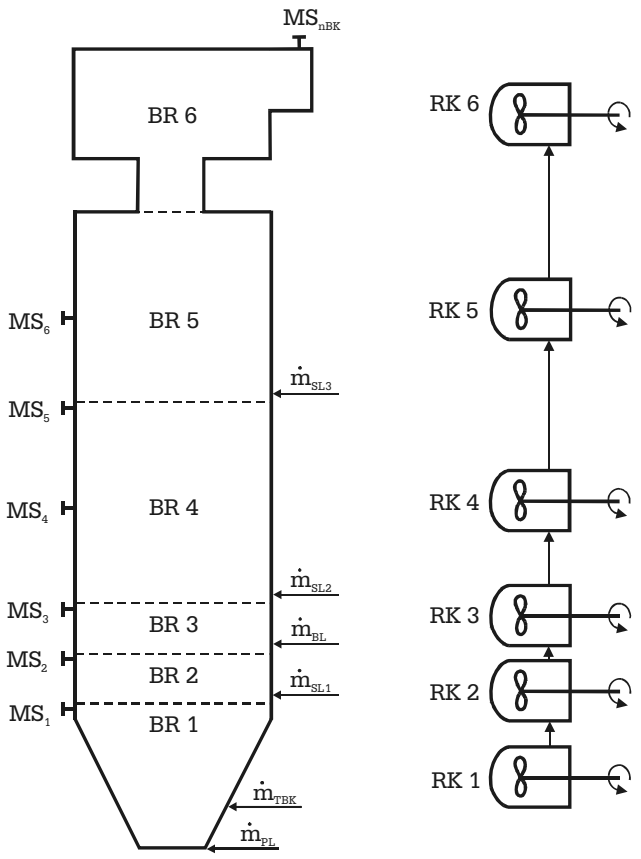


Bild 3.13: Bilanzraumaufteilung der Zykloidbrennkammer

3.2.2 Modellannahmen

Für das Gesamtmodell der Zykloidbrennkammer werden die folgenden globalen Modellannahmen festgelegt:

1. Die Vermischung der Reaktanden wird über die Bilanzform des Rührkessels und das daraus resultierende Verweilzeitverhalten ausgedrückt.
2. Für die adiabate Zykloidbrennkammer wird keine Energiebilanz berechnet. Es wird innerhalb jedes Bilanzraumes eine konstante Temperaturverteilung angenommen (Kap. 2.4.1). Das vertikale Temperaturprofil wird durch Messwerte vorgegeben.
3. Die ablaufenden chemischen Reaktionen verlaufen isotherm.
4. Der Brennstoffmassenstrom und die Verbrennungsluft werden ohne Zeitverzögerung unmittelbar nach dem Eintritt in den Bilanzraum auf die vorherrschende Temperatur aufgewärmt.
5. Es wird eine resultierende axiale Strömungsrichtung vom Brennkammerboden in Richtung Rauchgasaustritt festgelegt. Zwischen den Bilanzräumen treten keine Rückvermischungen auf.
6. Die Vermischung der eintretenden Volumenströmung erfolgt verzögerungsfrei und gemäß der Zustandsdefinition des idealen Rührkesselreaktors.

7. Die im Brennstoff enthaltenen flüchtigen Bestandteile werden ebenfalls verzögerungsfrei entgast und verbrannt. Ein kinetischer Reaktionsablauf wird nicht berücksichtigt.
8. Die stöchiometrisch betrachtete Verbrennungsreaktion der flüchtigen Bestandteile wird auf die Elementarbestandteile (C, H, N, O, S) und Wasser zurückgeführt.
9. Die definierten Partikelgrößenklassen sind monodispers. Alle Partikel sind kugelförmig und besitzen den mittleren Durchmesser der jeweiligen Partikelgrößenklasse.
10. Eine Partikelgrößenänderung durch die Prozesse der Trocknung und Entgasung wird vernachlässigt. Die Partikeldichte verringert sich um die Anteile des Wassers und der flüchtigen Bestandteile.

3.2.3 Programmtechnische Umsetzung

Die Programmierung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Brennkammergesamtmodells erfolgte mit MATLAB. Den vereinfachten Programmablaufplan zeigt Bild 3.14.

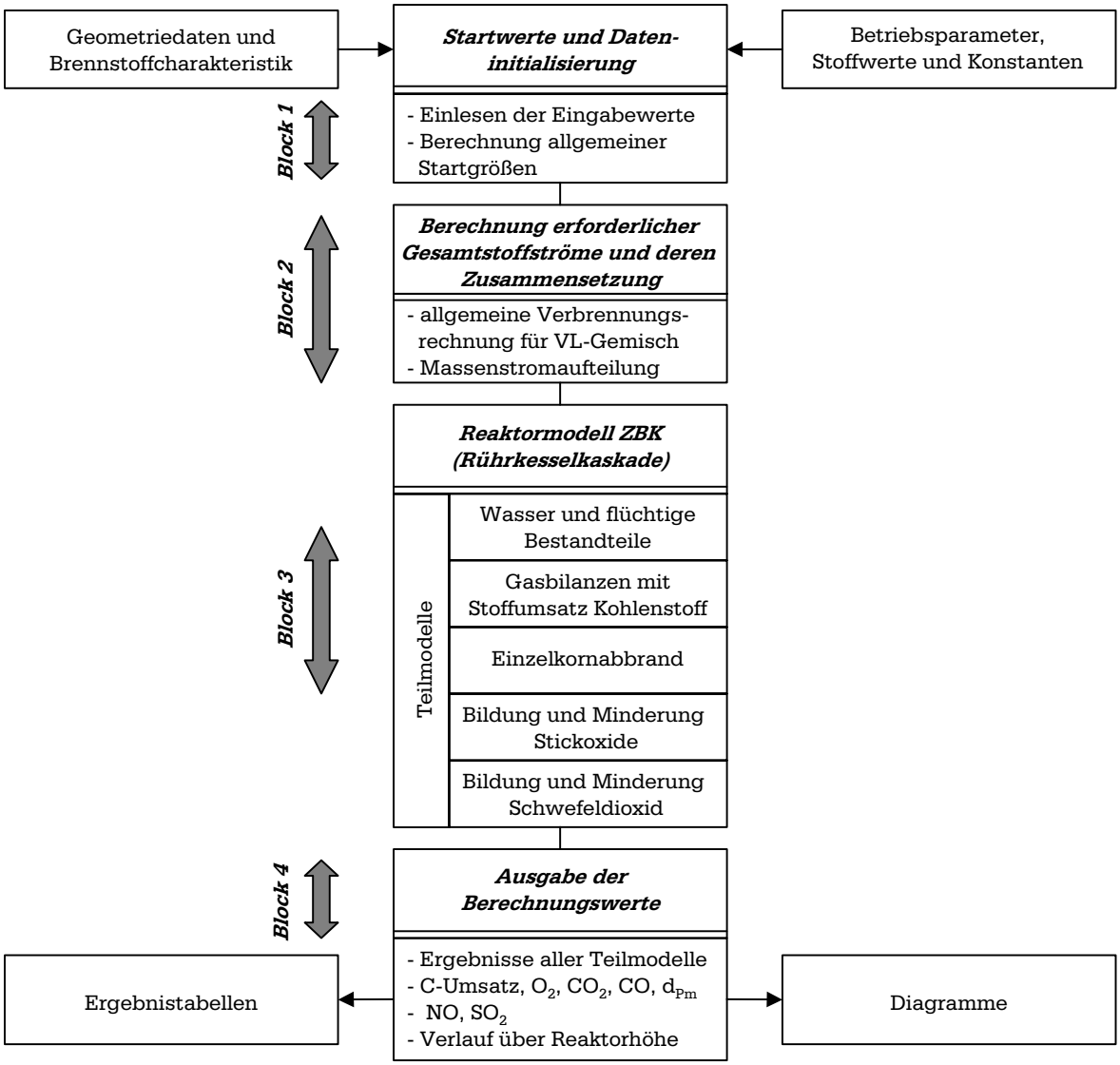


Bild 3.14: Struktur des Programmablaufplans des Brennkammergesamtmodells der Zykloidbrennkammer

Das Programm besteht im Wesentlichen aus den vier Blöcken

- Dateneingabe und Startwertinitialisierung,
- Berechnung Gesamtstoffströme,
- Reaktormodell und
- Ausgabe und Ergebnisdarstellung.

Es werden zunächst die Eingabewerte eingelesen, die aus Anlagenparametern (Anzahl der Bilanzräume, geometrische Abmessungen, Anordnung der Brennstoff- und Luftzuführung), Brennstoffkennwerten (Brennstoffanalyse, Kornverteilung, kinetische Parameter), Betriebsparametern (Brennstoffwärmeleistung, Luftverhältnis, Luftstufung, Zusammensetzung des Verbrennungsluftgemisches, vertikale Temperaturverteilung) sowie Stoffwerten und Konstanten (Stoffzusammensetzungen, Dichten, Molmassen, Koeffizienten, usw.) bestehen. Aus diesen Eingabewerten werden im Anschluss definierte Startwerte berechnet (Bilanzraumvolumen, Massenstromanteile der Partikelgrößenklassen, spezifische Oberflächen, etc.), die an die weiteren Blöcke übergeben werden.

Im zweiten Programmblock werden die übergeordneten Stoffströme mittels Verbrennungsrechnung bestimmt. Dabei werden die benötigten Verbrennungsluft- und Rauchgasmassenströme sowie deren Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Anteil des rezirkulierten Rauchgasmassenstroms berücksichtigt (Iterationsschleife).

Der dritte Programmblock beinhaltet das Reaktormodell auf der Basis der Rührkesselkaskade. Es wurde eine Untergliederung gemäß der Teilmodelle gewählt, aus der sich fünf Teilprogrammblöcke ergaben (Wasser und flüchtige Bestandteile, Gasbilanzen mit Kohlenstoffumsatz, Einzelkornabbrand, Stickoxide und Schwefeldioxid). Entsprechend dem berechneten Kohlenstoffumsatz wird mit Hilfe des Teilmodells für den Einzelkornabbrand der aus dem Bilanzraum austretende Partikeldurchmesser für die jeweilige Partikelgrößenklasse bestimmt. In den dritten Programmblock wurde ebenfalls eine Verbrennungsrechnung integriert, mit der die nicht mit den Teilmodellen erfassten Größen bestimmt werden. Mit den Teilmodellen werden die jeweiligen Konzentrationen der Komponenten O_2, CO, NO, HCN, SO_2 und CO_2, der Kohlenstoffumsatz und die Partikelgrößenabnahme schichtweise für jeden Bilanzraum berechnet. Als Konvergenzkriterium wird der Vergleich des über die Verbrennungsrechnung und die Teilmodelle berechneten Kohlenstoffumsatzes durchgeführt.

Im vierten Block werden abschließend die Berechnungsergebnisse zusammengestellt und in eine Excel-Datei übertragen, aus der im Anschluss die Ergebnisdiagramme erstellt werden können.

3.3 Modellierung des Abbrandverlaufs von Braunkohlepartikeln

3.3.1 Aufheizung und Trocknung der Partikel

Bei den experimentellen Untersuchungen zur Entwicklung der Zykloidfeuerung wurde Lausitzer Trockenbraunkohle verwendet. Der durchschnittliche Wassergehalt der Versuchsbrennstoffe lag bei einem Wert von 21,4 Ma.-%. Für kommerzielle dezentrale Wärmeversorgungsanlagen auf Basis der Zykloidfeuerung ist der Einsatz der Lausitzer Wirbelschichtkohle

mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 19,0 Ma.-% geplant. Die Wassergehalte liegen im oberen Bereich der für Steinkohle anzutreffenden Größenordnung.

Bei Steinkohlefeuerungen werden die Aufheizung und der Trocknungsvorgang bei der Modellierung häufig vernachlässigt. Bei Trockenbraunkohlefeuerungen trifft dies in erster Näherung ebenfalls zu [49]. Im Vergleich zur gesamten Verbrennungszeit verläuft die Aufheizung und Trocknung der Brennstoffpartikel in der Gasphase mit Temperaturen von max. 1.000 °C vergleichsweise schnell. Wang [38] hat in seiner Arbeit Berechnungsergebnisse verschiedener Trocknungsmodelle für Rohbraunkohle verglichen. Für einen Wassergewichtsanteil von 20% liegen die Trocknungszeiten für Partikel mit 4,0 mm Durchmesser unterhalb von 3,0 s bei 850 °C. Durch die Temperaturerhöhung werden die Trocknungszeiten auf Werte < 1,0 s verringert. Folglich werden beim Einsatz von Steinkohle und Trockenbraunkohle für Wirbelschichtfeuerungen und Staubfeuerungen die Aufheizung und Trocknung der Brennstoffpartikel in der Modellierung vernachlässigt [36, 47, 76, 87]. Werden dagegen Rohbraunkohle, feuchte Klärschlämme und Biomassen verwendet, gewinnt der zeitliche Verlauf der Aufheizung und Trocknung der Partikel an Bedeutung und wird dann bei der Modellierung berücksichtigt [25, 26, 38, 135].

Auf Grund des vergleichsweise geringen Wassergehaltes und der Partikelkorngrößenverteilung – der Partikelgrößenwert $d_{P,50}$ der als Versuchbrennstoff eingesetzten Trockenbraunkohle beträgt ca. 1,0 mm (Bild 4.4) – wird auf die separate kinetische Modellierung der Aufheizung und Trocknung in dem Brennkammergesamtmodell der Zykloidfeuerung verzichtet.

3.3.2 Freisetzung und Abbrand der flüchtigen Bestandteile

Der Vorgang der Entgasung und des Abbrands der flüchtigen Bestandteile wurde in Kap. 2.1.2 näher erläutert. Es wurde festgehalten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Entgasung ist und der anschließende Abbrand verhältnismäßig schnell abläuft. Beispielsweise können unter der Anwendung der Gleichung (2.1) Entgasungszeiten in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers berechnet werden. Der Einfluss der Umgebungstemperatur wird durch unterschiedliche Koeffizienten ausgedrückt. In [26] wurden unter der Berücksichtigung von Ergebnissen verschiedener Autoren die Entgasungszeiten für Partikel berechnet und über der Partikelgröße aufgetragen. Danach liegen die Entgasungszeiten für Brennstoffpartikel mit einem Durchmesser von 4,0 mm bei einem Wert von ca. 10,0 s. Für Brennstoffpartikel mit Partikeldurchmessern < 1,0 mm konnte Lorenz [45] in experimentellen Untersuchungen Entgasungszeiten von < 1,0 s ermitteln.

Bei der hier betrachteten Modellierung der Zykloidfeuerung wird vereinfachend angenommen, dass die Entgasung und der Abbrand der flüchtigen Bestandteile unmittelbar nach dem Eintritt ohne zeitliche Verzögerung stattfinden. In dieser Festlegung wurde zum einen das vorliegende Körnungsband (Bild 4.4) berücksichtigt und zum anderen, dass im Verhältnis zur gesamten Abbrandzeit des Restkokses die Entgasungszeit der flüchtigen Bestandteile gering ist. Die Abbrandzeiten wurden mit dem Teilmodell der Einzelkornverbrennung (Kap. 3.3.3) und den kinetischen Parametern der eigenen Messungen (Kap. 4.3) berechnet. Es ist weiterhin anzumerken, dass die Trocknung, Entgasung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile unter den Brennkammerbedingungen der Zykloidfeuerung bereits parallel

ablaufen können und alle drei Teilvorgänge innerhalb der angegebenen Zeiträume abgeschlossen sind. Dersch [25] hat in der Modellierung der Trocknung und Entgasung feuchter Rohbraunkohle beide Prozesse miteinander gekoppelt. Er integrierte u. a. die Abhängigkeit der BIOT-Zahl in sein Modell und konnte aufzeigen, dass bei höheren Werten (Bi > 4,0) die Prozesse parallel ablaufen. Weitere vertiefende Ausführung zum Aufbau des umfangreichen Trocknungs- und Entgasungsmodells und zu den Ergebnissen sind in [25] enthalten.

Weiß [47] traf ebenfalls die Annahme der verzögerungsfreien Freisetzung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile für die Modellierung der zirkulierenden Wirbelschicht und erreichte eine gute Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und experimentellen Messwerten. Für die Modellierung von atmosphärischen Wirbelschichtfeuerungen wird von Park et al. [136] die Annahme getroffen, dass unmittelbar nach dem Eintritt die Kohlepartikel unverzögert und vollständig entgasen und damit die Entgasung schneller als die Vermischung und Verbrennung der Brennstoffpartikel stattfindet. In seiner Literaturauswertung werden Modelle benannt, die in der Mehrzahl die flüchtigen Bestandteile gänzlich außer Acht lassen.

Des Weiteren wird angenommen, dass der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen dem durch die Brennstoffanalyse ausgewiesenen Wert entspricht, da die Endtemperatur der Entgasung im Bereich < 1.000 °C liegt und höhere Entgasungsraten in diesem Temperaturbereich nicht zu erwarten sind [26]. Es tritt ebenfalls eine unverzögerte Verbrennung der flüchtigen Bestandteile ein und zwar vorrangig im ersten Bilanzraum mit dem vorhandenen Sauerstoff. Eventuell verbleibender Sauerstoff wird für den Abbrand des sich im Bilanzraum befindenden Restkokses bilanziert.

Für die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile und deren Massenaufteilung wurden zunächst die folgenden Korrelationen von Zelkowski [19] verwendet.

1. $CO_2 = 0{,}64\ (C/O)^{-1} + 0{,}025\ (C/O) - 0{,}0029\ (C/O)^2$
2. $CO = 0{,}28 - 0{,}03\ (C/O) + 0{,}00025\ (C/O)^2$
3. $C_xH_Y = 0{,}22 + 0{,}003\ (C/O) + 0{,}0055\ (C/O)^2 - 0{,}19 \cdot 10^{-3}\ (C/O)^3$
4. $CH_4 = -0{,}266 + 0{,}748\ x_{i,waf} - 0{,}48\ (x_{i,waf})^2$
5. $H_2 = 0{,}01 + 0{,}17\ (x_{i,waf} - 0{,}60) - 0{,}21\ (x_{i,waf} - 0{,}60)^2$
6. $N_2 = 0{,}003 + 0{,}17\ (x_{i,waf} - 0{,}60) - 0{,}025\ (x_{i,waf} - 0{,}60)^2$
7. $H_2S = 0{,}35\ (x_{i,waf} - 0{,}60) - 0{,}85\ (x_{i,waf} - 0{,}60)^2 - 0{,}55\ (x_{i,waf} - 0{,}60)^3$
8. $H_2O = 1 - \sum x_i$

Für die höherkettigen Kohlenwasserstoffe (Pkt. 3) kann stellvertretend Propen (C_3H_6) angenommen werden [24]. Die Gaskomponenten der flüchtigen Bestandteile 1 bis 8 werden in der Gesamtbilanzierung wie folgt stöchiometrisch berücksichtigt:

- CO_2 wird summiert
- R 2.3) $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$
- R 3.1) $C_3H_6 + 9/2\ O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
- R 3.2) $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

- R 3.3) $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$
- R 3.4) $N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$ (nur über die Bildung von HCN, siehe Text)
- R 2.16) $H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$
- H_2O wird summiert

Aus den ablaufenden Reaktionen (R 2.3), (R 3.1) bis (R 3.3) und (R 2.16) ergibt sich der für die Verbrennung der flüchtigen Bestandteile erforderliche Sauerstoffbedarf. Die Reaktion (R 3.4) verläuft nur über den Zwischenschritt, dass zunächst aus dem Stickstoffanteil der flüchtigen Bestandteile HCN gebildet wird und erst in der Folgereaktion NO entsteht. Die Komponenten HCN und NO werden mittels globalkinetischer Ansätze modelliert (Kap. 3.4 und 3.6.3).

3.3.3 Einzelkornabbrand

Nach dem Entgasungsprozess des eingetragenen Brennstoffs verbleibt der Restkoks, der sich aus dem fixen Kohlenstoff und der Brennstoffasche zusammensetzt. Zur Berechnung der Partikelgrößenabnahme der Restkokspartikel wird der Ansatz nach Field [34] verwendet. Hierzu werden unter Beachtung des Kap. 3.2.2 folgende zusätzliche Annahmen vereinbart:

1. Der Koksabbrand findet unabhängig von der Trocknung und Entgasung sowie der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile statt.
2. Es treten kein Partikelabrieb und keine Primär- und Sekundärfraktionierung auf.
3. Die Temperatur der abbrennenden Brennstoffpartikel wird als zeitlich konstant angenommen.

Unter der Berücksichtigung der Ausführungen im Kap. 2.3.2 wird für den Einzelkornabbrand die Modellvorstellung Shrinking-Particle verwendet, der die Partikelgrößenabnahme bei konstanter Feststoffdichte zu Grunde gelegt ist.

Es finden die heterogenen Reaktionen (R 2.1) und (R 2.2) sowie die homogene Reaktion (R 2.3) statt. Die Boudard-Reaktion (R 2.4) bleibt unberücksichtigt (Kap. 2.1.3). Die heterogenen Reaktionen (R 2.1) und (R 2.2) werden zur Reaktionsgleichung (R 2.5) unter Verwendung des Mechanismusfaktors Θ zusammengefasst [34]. Der Mechanismusfaktor wird in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers und des stöchiometrischen Verhältnisses p nach der Gleichung (2.4) berechnet. Das stöchiometrische Verhältnis von gebildetem CO / CO_2 ist von der Partikeloberflächentemperatur T_P abhängig und wird durch Gleichung (2.3) ermittelt.

Durch experimentelle Untersuchungen und Messungen ist bekannt, dass die Partikeloberflächentemperatur größer als die Umgebungstemperatur der Gasphase in einer Brennkammer ist [39, 52, 137]. Als eine der hauptsächlichen Einflussgrößen wird die Sauerstoffkonzentration der Gasphase angegeben. Ross et al. [137] haben aus den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen in einer Laborwirbelschicht bei 900 °C die Beziehung (3.49) aufgestellt. Es wurden Kokspartikel mit einem Durchmesser von 1,87 mm bis 3,20 mm eingesetzt.

$$\Delta T = T_P - T_G = 6{,}6 \cdot 10^4 \cdot C_{O_2} \tag{3.49}$$

Mit der Gleichung (3.49) kann die Partikeloberflächentemperatur in Abhängigkeit der Molkonzentration von Sauerstoff berechnet werden, die beispielsweise in den Arbeiten [25, 36, 38, 89] verwendet wurde. Ebenfalls ist die Berechnung mit Hilfe einer Energiebilanz am reagierenden Partikel möglich [26, 32, 35, 48, 52]. Haider [33] stellte fest, dass die Berechnung der Übertemperatur mittels Energiebilanz am reagierenden Partikel Unsicherheiten in der Bestimmung der Nu-Zahl, der effektiven Wärmeleitfähigkeit und der Reaktionsenthalpie aufweist. Die Rechnungen ergaben unrealistisch hohe Werte für die Partikeltemperaturen, so dass die Übertemperatur gegenüber der Gastemperatur konstant auf den Wert von 100 K festgelegt wurde [33]. Schöler [89] weist ebenfalls auf Unsicherheiten bei der Berechnung der Partikeloberflächentemperatur mit Hilfe der Energiebilanz hin und bezieht sich auf La Nauze [39].

In der vorliegenden Arbeit wird die Gleichung (3.49) von Ross et al. [137] für die Berechnung der Partikeloberflächentemperatur verwendet.

Die Berechnung der zeitlichen Partikelgrößenabnahme eines Restkokspartikels erfolgt in Anlehnung an Field [34] und es wird die Gleichung (2.13) zum Ansatz gebracht.

$$\frac{d\,m_{P,C}}{d\,t} = -k_{eff} \cdot A_{PO} \cdot p_{O_2}^{\nu} \tag{3.50}$$

Eine Reihe von Autoren legt für den stöchiometrischen Koeffizienten ν meist den Wert von 1,0 fest [32, 34, 36, 38, 47, 50, 84, 88, 89]. In der Literatur werden von Görner [18] die Anhaltswerte für Steinkohle (ν = 1,0) und Braunkohle (ν = 0,5) gegeben. Basu und Fraser [37] und Haider [33] geben tabellarische Übersichten an, in denen die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen von verschiedenen Autoren aufgeführt sind.

Auf Grund der Differenzen der recherchierten Daten und des Einflusses der Brennstoffeigenschaften auf die kinetischen Abläufe bei der Verbrennung wurden eigene Brennstoffkinetikuntersuchungen durchgeführt (Kap. 4.3). Anhand der Messergebnisse wurden die kinetischen Parameter und der stöchiometrische Koeffizient ν bestimmt (Kap. 4.3.2 und 4.3.3).

Wird für den effektiven Reaktionswiderstand des Kohlenstoffumsatzes k_{eff} die Beziehung (2.14) eingesetzt und für die Partikeloberfläche $A_{PO} = \pi \cdot d_P^2$ (Gl. (3.51)) verwendet, folgt

$$\frac{d\,m_{P,C}}{d\,t} = -\left(\frac{1}{1/k_{ch} + 1/\Theta \cdot k_{diff}}\right) \cdot \pi \cdot d_P^2 \cdot p_{O_2}^{\nu}\,. \tag{3.52}$$

Die darin enthaltene Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion k_{ch} kann mit dem Arrheniusansatz ausgedrückt werden.

$$k_{ch} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_G \cdot T_p}\right) \tag{3.53}$$

Die Aktivierungsenergie E_A und der Frequenzfaktor k_0 werden im Rahmen der Brennstoffkinetikuntersuchungen für die relevanten Verbrennungsparameter bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante für den Stofftransport durch Diffusion k_{diff} erhält man aus [34].

$$k_{diff} = \frac{2 \cdot M_C \cdot D_i}{d_P \cdot R_G \cdot T_m} \tag{3.54}$$

Der Diffusionskoeffizient des Sauerstofftransports in die Partikelgrenzschicht kann aus der Beziehung von Field [34]

$$D_i = D_R \cdot \left(\frac{T_m}{T_R}\right)^{1,75} \tag{3.55}$$

berechnet werden. Für die Diffusion von Sauerstoff in Stickstoff bei der Referenztemperatur von T_R = 1.600 K wird der Wert von $D_R = 3{,}49 \cdot 10^{-4}\,[m^2/s]$ angegeben. Dabei wird für die mittlere Temperatur T_m in der Grenzschicht des Partikels das arithmetische Mittel aus der Partikeloberflächentemperatur und der umgebenden Gasphasentemperatur der Brennkammer berechnet.

$$T_m = 0{,}5 \cdot \left(T_P + T_G\right) \tag{3.56}$$

Werden die Gleichung (3.54) und für die Partikelmasse der Zusammenhang $m_P = \rho_P \cdot V_P$ in (3.52) eingesetzt und umgeformt, ergibt sich die Differentialgleichung (3.57).

$$\left(\frac{2 \cdot M_C \cdot \Theta \cdot D_i}{R_G \cdot T_m \cdot k_{ch}} + d_P\right) d\,d_P = \left(-\frac{12 \cdot M_C \cdot \Theta \cdot D_i \cdot p^{\nu}_{O_2}}{\rho_P \cdot R_G \cdot T_m}\right) dt \tag{3.57}$$

Durch Einführen der Integrationsgrenzen für die linke Seite der Gleichung (3.57) von $d_{p,0}$ bis d_p und für die rechte Seite im Zeitintervall Δt kann eine Integration erfolgen. Man erhält eine analytische Lösung in Form einer quadratischen Funktion (Gleichung (3.58)).

$$d_P^2 + \frac{4 \cdot M_C \cdot \Theta \cdot D_i}{R_G \cdot T_m \cdot k_{ch}} \cdot d_P - d_{P0}^2 - \frac{4 \cdot M_C \cdot \Theta \cdot D_i}{R_G \cdot T_m \cdot k_{ch}} \cdot d_{P0} + \frac{12 \cdot M_C \cdot \Theta \cdot D_i \cdot p^{\nu}_{O_2}}{R_G \cdot T_m \cdot \rho_P} \cdot \Delta t = 0 \tag{3.58}$$

Daraus kann für ein vorgegebenes Zeitintervall Δt die Partikelgrößenabnahme berechnet werden. Nach dem Umformen der Gleichung (3.58) folgt die Beziehung für die gesamte Abbrandzeit Δt_{AZ} eines Einzelpartikels zu

$$\Delta t_{AZ} = \frac{\rho_P \cdot d_{P0}}{3 \cdot k_{ch} \cdot p^{\nu}_{O_2}} + \frac{\rho_P \cdot R_G \cdot T_m \cdot d_{P0}^2}{12 \cdot M_C \cdot \Theta \cdot D_i \cdot p^{\nu}_{O_2}}. \tag{3.59}$$

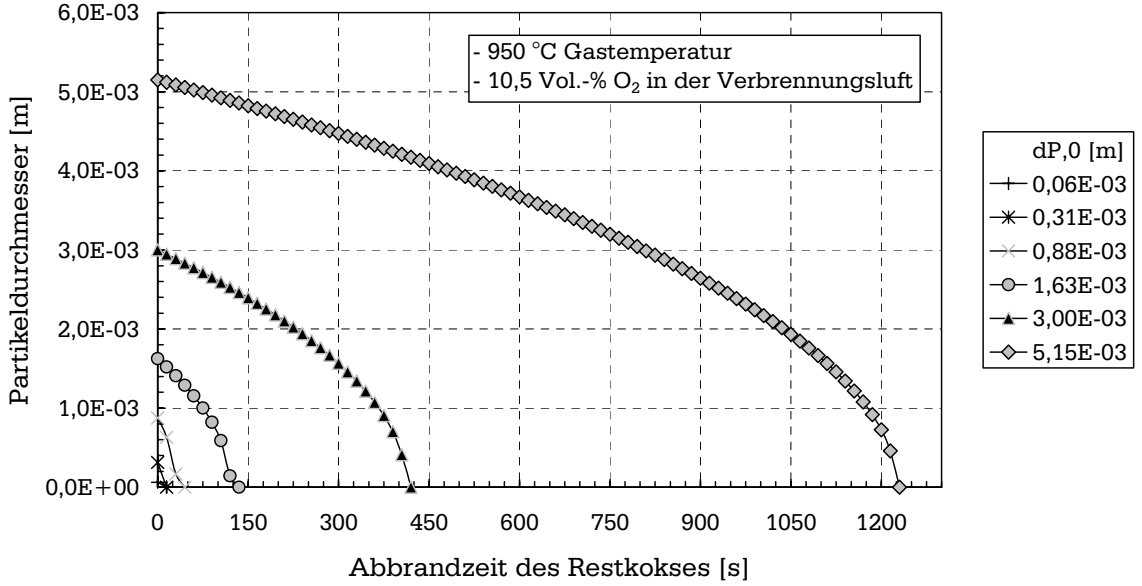


Bild 3.15: Zeitlicher Verlauf des Einzelkornabbrands unterschiedlicher Partikelgrößen

Dabei berücksichtigt der erste Term der Gleichung (3.59) die Abbrandzeit auf Grund der chemischen Reaktion und der zweite Term die Abbrandzeit durch Diffusionsvorgänge am Kohlepartikel. Die Berechnungen werden für jede Partikelgrößenklasse im jeweiligen Bilanzraum durchgeführt (Programmblock 3.3, Bild 3.14), so dass der gesamte Abbrandverlauf in axial-eindimensionaler Richtung verfolgt werden kann. Der zeitliche Abbrandverlauf verschiedener Partikelgrößen ist für ein Berechnungsbeispiel in Bild 3.15 gezeigt. Der Brennstoffascheanteil wird vernachlässigt.

3.3.4 Kohlenmonoxidumsatz

Während der Verbrennung des Restkokses wird durch die heterogene Gas-Feststoffreaktion (R 2.2) Kohlenmonoxid gebildet, das als Reaktionsprodukt in die das Partikel umgebende Gasgrenzschicht diffundiert. Die Höhe der sich bildenden Kohlenmonoxidkonzentration wird in der vorliegenden Arbeit aus dem CO / CO_2-Verhältnis nach Gleichung (2.3) und dem Mechanismusfaktor, entsprechend Gleichung (2.4), berechnet. In der Partikelgrenzschicht erfolgt die homogene Gas-Gasreaktion (R 2.3) zwischen Kohlenmonoxid und Sauerstoff zu Kohlendioxid.

Für die formalkinetische Beschreibung der ablaufenden Kohlenmonoxidverbrennung wird der Ansatz von Howard et al. [91] gewählt (Gl. (2.8)). In dieser Beziehung wird für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{CO} die katalytische Wirkung von Wasserdampf berücksichtigt. Howard et al. [91] haben Messungen an einer Gasflammenverbrennung durchgeführt. Im Kap. 2.3.1 wird bereits auf die Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Koeffizienten α_{CO} auf Grund der höheren Feststoffkonzentrationen in Wirbelschichtfeuerungen hingewiesen, der für die Gleichung (2.6) und von weiteren Autoren für den Ansatz von Howard et al. [91] für die Gleichung (2.8) ebenfalls verwendet wurde.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (R 2.3) wird im Rahmen der Modellierung der Zykloidfeuerung die Gleichung (3.60) verwendet.

$$r_{CO} = 1{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_{CO} \cdot c_{CO} \cdot c_{H_2O}^{0,5} \cdot c_{O_2}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T_G}\right) \tag{3.60}$$

Darin ist der Anpassungsfaktor α_{CO} integriert, für den zunächst der Wert von 0,02 eingesetzt wurde. Die Feststoffkonzentration in der Zykloidfeuerung ist geringer als in Wirbelschichtfeuerungen, woraus sich ergab, dass ein Anpassungsfaktor für die Modellrechnungen nicht erforderlich war und für α_{CO} der Wert 1,0 verwendet wurde.

3.4 Modellierung der Stickoxidemissionen

Bei der Modellierung der Zykloidfeuerung wird der Bildungsmechanismus „Brennstoff-NO“ berücksichtigt. Als Modellannahme und auch auf die Ausführungen im Kap. 2.2.2 gestützt wird ausschließlich Stickstoffmonoxid bei der Verbrennung von Lausitzer Trockenbraunkohle im Temperaturbereich < 1.000 °C gebildet. Die Bildung und Reduktion des Stickstoffmonoxids aus dem Brennstoffstickstoff wird nach dem Modellansatz von de Soete [66, 67, 97, 98] modelliert. Er beschreibt den Reaktionspfad (Bild 2.3) über die Gaskomponente Wasserstoffzyanid (HCN). Das sich aus dem HCN bildende Ammoniak (NH_3) bleibt als Zwischenkompo-

nente bei der globalkinetischen Beschreibung unberücksichtigt. Die Bildung von Stickstoffmonoxid erfolgt hauptsächlich über HCN, was in Untersuchungen von Schäfer [63] bestätigt wurde (Kap. 2.2.2). Die Modellierung der Stickoxidemissionen nach dem Modellansatz von de Soete [66, 67, 97, 98] (meist vollständiger Ansatz, aber auch entsprechende Teilansätze oder Vergleichsrechnungen) haben die Autoren in [47, 70, 73, 76, 78, 88] für unterschiedliche Feuerungsarten (Wirbelschichtfeuerung, Staubfeuerung, Drallbrennkammer) angewendet.

3.4.1 Bildung von Stickstoffmonoxid

Bei der Erstellung des eigenen Stickoxidmodells wird die Bildung von Stickstoffmonoxid über homogene und heterogene Reaktionen berücksichtigt. Bei der Entgasung der flüchtigen Bestandteile entsteht aus dem Brennstoffstickstoff hauptsächlich HCN, das beim Bildungsschritt von NO reduziert wird. Es erfolgt eine Bildung von HCN bei der Entgasung der flüchtigen Bestandteile und zusätzlich auch bei der Restkoksverbrennung. Aus beiden Anteilen der HCN-Bildung entsteht die Gesamtkonzentration im Bilanzraum an HCN, die entweder zur Bildung von NO oder auch zur Reduktion von NO (Kap. 3.4.2) beitragen wird. Der NO-Bildungsmechanismus mit den stattfindenden Teilreaktionen wurde im Kap. 2.2.2 beschrieben. Zusätzlich wird die Oxidationsreaktion für die Bildung von NO aus HCN benötigt (R 3.5).

R 3.5) $HCN + 1{,}25\ O_2 \rightarrow NO + 0{,}5\ H_2O + CO$

Zur mathematischen Beschreibung der NO-Bildung wird der zeitliche Verlauf der Bildung der Molanteile ψ_{NO} mit der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{NO,B}$ betrachtet und die Gleichung (2.15) angewendet sowie um einen heterogenen, direkten NO-Bildungsterm beim Koksabbrand in Gleichung (3.61) ergänzt. Griwatz [138] hat heterogene NO-Bildungsraten in Höhe von 30% bis 40% bezogen auf den Brennstoffstickstoff experimentell nachweisen können, die auch von Müller [84] berücksichtigt wurden. Bei Weiß [47] liegen die heterogenen NO-Bildungsraten bei hohen Sauerstoffkonzentrationen in vergleichbarer Größenordnung (Kap. 2.2.2). Der heterogene Bildungsterm wird als erforderlich erachtet, da die Zykloidfeuerung bei hohem Luftüberschuss bei reiner Luftfahrweise ohne Rauchgasrezirkulation betrieben wird. Es besteht die Möglichkeit, dass freigesetzter Brennstoffstickstoff mit dem hohen Sauerstoffangebot in der Gasphase zu Stickstoffmonoxid reagieren kann [139]. Des Weiteren ist zu erwarten, dass während der Verbrennung der Kohlepartikel in der Zykloidfeuerung bei hohem Luftüberschuss keine lokalen Reduktionszonen in der unmittelbaren Kornumgebung gebildet werden. Das ist auf die hohen Relativgeschwindigkeiten zwischen Partikel und Gas sowie auf die nahezu idealen Durchmischungseigenschaften eines Rührkessels zurückzuführen. Als Größenordnung für den heterogenen NO-Bildungsterm werden zunächst im Modellansatz 40% verwendet. Inwieweit eine Verallgemeinerung in Bezug auf die unterschiedlichen Betriebsweisen der Zykloidfeuerung zulässig ist, wird durch die Modellrechnungen (Kap. 5.1) überprüft. Die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen NO-Bildung ist proportional zum Koksabbrand.

$$r_{NO,B} = k_{0,B} \cdot \psi_{HCN} \cdot \psi_{O_2}^{b} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{R_G \cdot T_G}\right) + 0{,}4 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} \tag{3.61}$$

Die homogene NO-Bildung aus der gasförmigen Komponente HCN hängt von den Molanteilen der Gaskomponenten Sauerstoff und HCN sowie von der Gastemperatur in der Brennkammer ab. Die Molanteile für HCN ergeben sich aus dem Entgasungsprozess der flüchtigen

Bestandteile und der Restkoksverbrennung. Der Sauerstoffmolanteil resultiert aus der Gesamtbilanz der eintretenden Stoffströme in den jeweiligen Bilanzraum. Der Exponent b variiert je nach vorherrschenden stöchiometrischen Bedingungen zwischen den Werten Null und Eins und beschreibt als Reaktionsordnung den Einfluss des Sauerstoffmolanteils. In [97] wurde der Zusammenhang zwischen der Reaktionsordnung b und dem Volumenanteil an Sauerstoff grafisch dargestellt, woraus Vonderbank [76] eine exponentielle Regressionsgleichung erstellt hat. In Bild 3.16 ist der grafische Verlauf gezeigt.

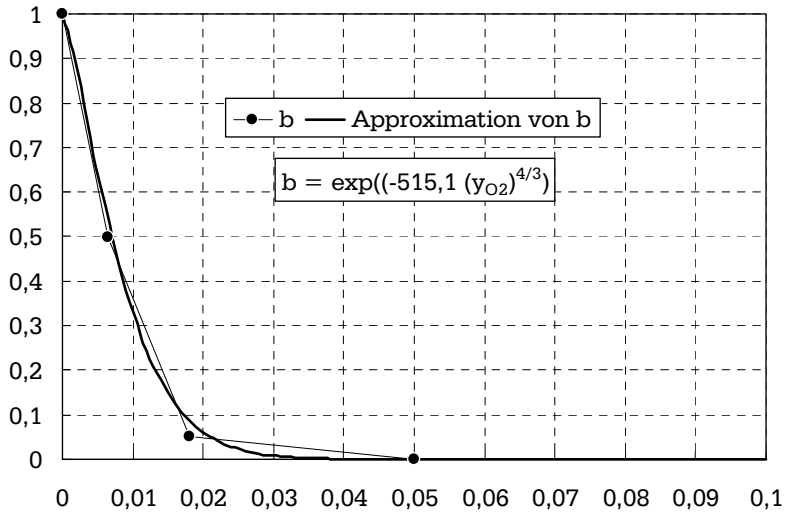


Bild 3.16: Zusammenhang zwischen Reaktionsordnung b und dem O_2-Volumenanteil [76]

Der von Vonderbank mittels Regression ermittelte Funktionsverlauf ist ebenfalls in Bild 3.16 enthalten. Die exponentielle Regressionsgleichung wird für die Modellierung der Stickoxidemissionen der Zykloidfeuerung als Gleichung (2.16) verwendet.

$$b = \exp\left(-515{,}1 \cdot Y_{O_2}^{4/3}\right) \tag{2.16}$$

Die Werte für den in Gleichung (2.15) aufgeführten Frequenzfaktor $k_{0,B}$ und die Aktivierungsenergie E_B werden in [66] oder auch in [76, 78] angegeben.

- $k_{0,B} = 10^{10}$ [1/s]
- $E_B = 287$ [kJ/mol]

Für die bereits oben erwähnte Bildung von HCN werden zwei Reaktionsabläufe berücksichtigt, aus der sich die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{HCN,B}$ berechnen lässt. Dabei werden als Modellannahmen vereinbart, dass die homogene HCN-Bildung bei der Entgasung der flüchtigen Bestandteile unverzögert verläuft, wie die Entgasung selbst. Die heterogene HCN-Bildung findet parallel zum Restkoksabbrand statt. Entsprechend der Vereinbarung der direkten heterogenen NO-Bildung verbleiben für die heterogene HCN-Bildung die übrigen 60% des Brennstoffstickstoffs. Für die Modellierung werden die Gleichungen

$$r_{HCN,B} = r_{HCN,B,ho} + r_{HCN,B,he} \tag{3.62}$$

mit dem Anteil für die homogene HCN-Bildung $r_{HCN,B,ho}$

$$r_{HCN,B,ho} = \frac{\dot{m}_{W+fB,U} \cdot x_{N,W+fB}}{M_N \cdot \dot{V}_A \cdot \bar{\tau}} \tag{3.63}$$

und dem Anteil der heterogenen HCN-Bildung $r_{HCN,B,he}$

$$r_{HCN,B,he} = 0{,}6 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_A \cdot \bar{\tau}} \tag{3.64}$$

verwendet.

3.4.2 Reduktion von Stickstoffmonoxid

Das gebildete Stickstoffmonoxid kann durch homogene und heterogene sowie heterogen-katalysierte Reaktionen reduziert werden (Kap. 2.2.2). Die heterogenen und heterogen-katalysierten Reaktionen werden auf Grund der geringen Feststoffkonzentration in der Zykloidfeuerung, ähnlich wie bei Staubfeuerungen [76], und des geringen Ascheanteils vernachlässigt.

Durch Sauerstoffmangel wird das Stickstoffmonoxid durch vorhandenes HCN nach folgender Reaktionsgleichung (R 3.6) zu Stickstoff, Kohlenmonoxid und Wasserdampf reduziert.

R 3.6) $HCN + 1{,}5\ NO \rightarrow 1{,}25\ N_2 + CO + 0{,}5\ H_2O$

Für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{NO,R}$ wird der globalkinetische Ansatz von de Soete [66]

$$r_{NO,R} = k_{0,R} \cdot \psi_{HCN} \cdot \psi_{NO} \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{R_G \cdot T_G}\right) \tag{2.17}$$

verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die NO-Reduktion ergibt sich in Abhängigkeit der Molanteile von HCN und NO sowie von der umgebenden Gastemperatur. Der Frequenzfaktor $k_{0,R}$ und die Aktivierungsenergie E_R hat de Soete mit den Werten

- $k_{0,R} = 3 \cdot 10^{12}$ [1/s] und
- $E_R = 252$ [kJ/mol]

angegeben [66]. Die kinetischen Parameter der Stickoxidreduktion und auch der Stickoxidbildung wurden in experimentellen Untersuchungen an vorgemischten Gasflammen ermittelt. Es erfolgte eine Zugabe der unterschiedlichen Stickstoffverbindungen in den Reaktionsraum. Die daraus ermittelten reaktionskinetischen Parameter können sowohl für brennstoffreiche als auch brennstoffarme Reaktionsbedingungen verwendet werden [66, 78].

Mit den in den Kapiteln 3.4.1 und 3.4.2 aufgeführten Zusammenhängen wird die NO-Konzentration in dem jeweils betrachteten Bilanzraum berechnet. Die Verknüpfung der globalkinetischen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze mit den Bilanzgleichungen des Rührkesselreaktors erfolgt im Kap. 3.6.3.

3.5 Modellierung der Schwefeldioxidemissionen

Das Teilmodell für die Schwefeldioxidemissionen umfasst die Bildung von SO_2 aus den flüchtigen Bestandteilen und während der Restkoksverbrennung sowie die Reduzierung durch die Selbstentschwefelung am Kalziumanteil der Brennstoffasche. Die Entstehung von SO_3 nach der Reaktionsgleichung (R 2.16) und (R 2.18) bleibt unberücksichtigt, es wird ausschließlich SO_2 aus dem Brennstoffschwefel gebildet. Der Schwefelgehalt der eingesetzten

Lausitzer Trockenbraunkohle lag im Mittel bei 0,60 Ma.-% und der Kalziumoxidanteil der Brennstoffasche bei einem Wert von 25,9 Ma.-%. Ein Teilmodell für die Entschwefelung durch die Zugabe von Additiven kann in einer späteren Arbeit integriert werden. Dabei wären weitere lokale Gaskonzentrationsmessungen bei stationären Betriebspunkten der interessierenden Komponenten, wie in Kap. 4.4.4 dargestellt, erforderlich.

3.5.1 Schwefeldioxidbildung

Während der Entgasung der flüchtigen Bestandteile entsteht unverzögert aus dem freigesetzten Brennstoffschwefel zunächst Schwefelwasserstoff entsprechend dem berechneten Anteil, der von der Kohlezusammensetzung abhängig ist (Kap. 3.3.2). Das gebildete H_2S wird im Anschluss daran ebenfalls unverzögert mit Sauerstoff zu SO_2 und H_2O (R 2.15) verbrannt. Dabei wird angenommen, dass der im ersten Bilanzraum vorhandene Sauerstoff vorrangig für die Umsetzung der flüchtigen Bestandteile dient und mit dem überschüssigen Anteil die Restkoksverbrennung stattfindet (Kap. 3.3.2). Der im Restkoks verbliebene Schwefelanteil wird parallel zur Restkoksverbrennung zu SO_2 freigesetzt.

Die Konzentrationen an Schwefeldioxid ergeben sich analog zu den Gleichungen (3.62) bis (3.64), so dass die folgenden Gleichungen (3.65), (3.66) und (3.67) entstehen.

$$r_{SO_2,B} = r_{SO_2,B,ho} + r_{SO_2,B,he} \tag{3.65}$$

$$r_{SO_2,B,ho} = \frac{\dot{m}_{W+fB,U} \cdot x_{S,W+fB}}{M_S \cdot \dot{V}_A \cdot \bar{\tau}} \tag{3.66}$$

$$r_{SO_2,B,he} = \frac{\dot{m}_{fK+A,U} \cdot x_{S,fK+A}}{M_S \cdot \dot{V}_A \cdot \bar{\tau}} \tag{3.67}$$

Das im Bilanzraum entstandene Schwefeldioxid kann durch den Kalziumanteil der Brennstoffasche reduziert werden. Dabei wird der in jedem Bilanzraum erreichte Kohlenstoffumsatz mit dem Teilmodell der Restkoksverbrennung berechnet, wodurch die Höhe der Schwefeldioxid- und Kalziumoxidkonzentrationen ermittelt wird.

3.5.2 Reduzierung durch Selbstentschwefelung

Das gebildete Schwefeldioxid reagiert mit dem vorhandenen Kalziumoxid gemäß Reaktionsgleichung (R 2.19) zu Kalziumsulfat. Die mathematische Beschreibung der Selbstentschwefelung erfolgt mit dem globalkinetischen Ansatz von Borgwardt [102, 103, 104] (Kap. 2.3.4). Danach ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der SO_2-Reduzierung nach der Gleichung (2.24). Wird die Gleichung (2.25) für die Geschwindigkeitskonstante der Entschwefelungsreaktion verwendet und in (2.24) eingesetzt, folgt die Beziehung

$$r_{SO_2} = 4{,}9 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{8816\,[K]}{T_G}\right) \cdot V_P \cdot A_{SPO} \cdot \eta_0 \cdot c_{SO_2}. \tag{3.68}$$

In dem Partikelvolumen V_P ist der Massenanteil an Kalziumoxid enthalten und es folgt

$$r_{SO_2} = 4{,}9 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{8816[K]}{T_G}\right) \cdot \frac{m_P \cdot x_{CaO}}{\rho_P} \cdot A_{SPO} \cdot \eta_0 \cdot c_{SO_2}. \tag{3.69}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_{SO_2} für den jeweils betrachteten Bilanzraum ergibt sich unter Berücksichtigung der Anzahl aller im Bilanzraum befindlichen Partikel N_P und wird auf das Reaktorvolumen V_R bezogen.

$$r_{SO_2} = 4{,}9 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{8816[K]}{T_G}\right) \cdot \frac{N_P \cdot m_P \cdot x_{CaO}}{\rho_P \cdot V_R} \cdot A_{SPO} \cdot \eta_0 \cdot c_{SO_2} \tag{3.70}$$

Mit der Modellannahme, dass die Brennstoffpartikel kugelförmig sind, kann die spezifische Partikeloberfläche aus Gleichung (3.71) für die mittleren Partikeldurchmesser $d_{P,m}$ aller Partikelgrößenklassen berechnet werden.

$$A_{SPO} = \frac{A_{OP}}{m_P} = \frac{6}{\rho_P \cdot d_{P,m}} \tag{3.71}$$

Der Effektivitätsfaktor η_0 beschreibt nach Borgwardt [103] den Anteil der aktiven Partikeloberfläche, der an der Reaktion teilnimmt. Üblicherweise wird hierbei das gesamte innere Porenvolumen berücksichtigt. Besitzt der Effektivitätsfaktor den Wert von 1,0, findet die Reaktion auf der Oberfläche in der gesamten Porenstruktur statt. Bei einem Wert $\eta_0 << 1{,}0$ verläuft die Reaktion lediglich auf der äußeren Partikeloberfläche. Auf Grund der Modellannahme, dass die Partikel kugelförmig sind, wird zunächst $\eta_0 = 1{,}0$ angesetzt, da die gesamte äußere Oberfläche an der Reaktion teilnimmt. Es wird demzufolge vorausgesetzt, dass keine Versinterungen der Partikeloberfläche stattfinden.

Mit den aufgeführten Gleichungen (3.65) und (3.71) wird die Reaktionsgeschwindigkeit r_{SO2} der Selbstentschwefelung in Abhängigkeit der Molkonzentration an SO_2, der Gastemperatur und dem Kalziumanteil der Brennstoffasche berechnet. Als weitere Voraussetzung ist bei der Anwendung der oben aufgeführten Berechnungsmöglichkeit zu beachten, dass für die Bildungsreaktion (R 2.19) von Kalziumsulfat neben Schwefeldioxid und Kalziumoxid ausreichend Sauerstoff vorhanden sein muss.

3.6 Bilanzgleichungen für das Reaktormodell

3.6.1 Flüchtige Bestandteile, Kohlenstoff und Sauerstoff

Als eine Grundlage für die Berechnung des Kohlenstoffumsatzes werden zunächst folgende Definitionen für die Betrachtung bzw. Bilanzierung des eintretenden Brennstoffmassenstroms aufgestellt. Gemäß der Brennstoffelementaranalyse setzt sich die Trockenbraunkohle aus den folgenden Massenanteilen zusammen:

$$x_W + x_A + x_C + x_H + x_N + x_O + x_S = 1. \tag{3.72}$$

Durch die Immediat- oder Kurzanalyse gekennzeichnet, wird eine Unterteilung in die vier Komponenten Wasser, Asche, fixer Kohlenstoff und flüchtige Bestandteile vorgenommen.

$$x_W + x_A + x_{fK} + x_{fB} = 1 \tag{3.73}$$

Davon ausgehend, wird für die Modellierung der Brennstoff in die zwei Hauptkomponenten Wasser und flüchtige Bestandteile ($X_{TBK,W+fB}$) sowie fixer Kohlenstoff und Asche ($X_{TBK,fK+A}$) aufgeteilt, woraus sich erneut die Zusammensetzungen entsprechend den Gleichungen (3.74) und (3.75) ergeben.

$$X_{TBK,W+fB} = x_{W,W+fB} + x_{C,W+fB} + x_{H,W+fB} + x_{N,W+fB} + x_{O,W+fB} + x_{S,W+fB} = 1 \tag{3.74}$$

$$X_{TBK,fK+A} = x_{C,fK+A} + x_{H,fK+A} + x_{N,fK+A} + x_{O,fK+A} + x_{S,fK+A} + x_{A,fK+A} = 1 \tag{3.75}$$

Aus den definierten Massenanteilen im Anlieferungszustand können die Umrechnungen auf die jeweiligen Bezugszustände wasserfrei (wf) und wasser- und aschefrei (waf) erfolgen. Die Verbrennungsrechnung wird nach MOLLIER und BOIE [22, 140] durchgeführt. Für die Ermittlung der Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile werden die in Kap. 3.3.2 aufgeführten Korrelationen verwendet. Um die Verbrennungsrechnung für diese Bestandteile nach MOLLIER und BOIE durchführen zu können, erfolgt eine Umrechnung auf die Massenanteile der Bestandteile C, H, N, O, S und Wasser. Die Umrechnung wird mit Hilfe der scheinbaren Molmasse des Gases und der Molanteile ψ_i durchgeführt [140] und es ergeben sich die Gleichungen (3.76) bis (3.81). Der Kohlendioxidanteil in den flüchtigen Bestandteilen muss im Rauchgasvolumenstrom enthalten sein.

$$x_{C,W+fB} = \frac{M_C}{M_{W+fB}} \cdot \left(\psi_{CO,W+fB} + \psi_{CH_4,W+fB} + 3 \cdot \psi_{C_3H_6,W+fB}\right) \tag{3.76}$$

$$x_{H,W+fB} = \frac{M_{H_2}}{M_{W+fB}} \cdot \left(\psi_{H_2,W+fB} + \psi_{H_2S,W+fB} + 2 \cdot \psi_{CH_4,W+fB} + 3 \cdot \psi_{C_3H_6,W+fB}\right) \tag{3.77}$$

$$x_{O,W+fB} = \frac{M_{O_2}}{M_{W+fB}} \cdot \left(\frac{\psi_{CO,W+fB}}{2} + \psi_{O_2,W+fB}\right) \tag{3.78}$$

$$x_{N,W+fB} = \frac{M_N}{M_{W+fB}} \cdot \psi_{N_2,W+fB} \tag{3.79}$$

$$x_{S,W+fB} = \frac{M_S}{M_{W+fB}} \cdot \psi_{H_2S,W+fB} \tag{3.80}$$

$$x_{W,W+fB} = \frac{M_W}{M_{W+fB}} \cdot \psi_{W,W+fB} \tag{3.81}$$

Der mit Gleichung (3.79) ausgewiesene Anteil an Stickstoff wird zur Berechnung der Konzentrationen von HCN und NO verwendet (Kap. 3.6.3). Die Elementarzusammensetzung des Hauptbestandteils $X_{TBK,fK+A}$ ergibt sich im Anschluss daran rechnerisch aus der gegebenen Elementarzusammensetzung der Trockenbraunkohle und den jeweiligen Anteilen der flüchtigen Bestandteile. Bei Trendrechnungen zeigte sich jedoch, dass für die eingesetzte Lausitzer Trockenbraunkohle die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile nach den Korrelationsgleichungen (Kap. 3.3.2) nicht geeignet ist. Es wurde unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.74) und (3.75) vereinbart, dass der Massenanteil der jeweiligen Einzelkomponente in beiden Stoffströmen $X_{TBK,W+fB}$ und $X_{TBK,fK+A}$ im wasser- und aschefreien Zustand gleich

groß ist. Für den Fall, dass experimentelle Daten für die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile unter den Betriebsbedingungen der Feuerung vorliegen, kann wiederum die zuerst aufgezeigte Berechnung mittels der Gleichungen (3.76) bis (3.81) verwendet werden.

Partikelgrößen-klasse l	Partikelgrößen-intervall [10^{-3} m]	Mittlerer Partikel-durchmesser $d_{P,m}$ [10^{-3} m]	Massenanteil der Größenklasse $x_{TBK,l}$ [kg/kg]
1	0 – 0,125	0,0625	0,0665
2	0,125 – 0,5	0,3125	0,2114
3	0,5 – 1,25	0,875	0,3191
4	1,25 – 2,0	1,625	0,1715
5	2,0 – 4,0	3,00	0,1892
6	4,0 – 6,3	5,15	0,0423

Tabelle 3.1: Aufteilung des Brennstoffmassenstroms auf sechs Partikelgrößenklassen

Der eintretende Brennstoffmassenstrom wird in sechs Partikelgrößenklassen unterteilt. In der Tabelle 3.1 sind beispielhaft die Partikelgrößenklassen und weitere Größen angegeben. Als mittlerer Partikeldurchmesser $d_{P,m}$ wurde der arithmetische Mittelwert zwischen den Siebdurchmessern gewählt. Die Massenanteile wurden jeweils von den Kohleproben der experimentellen Untersuchungen durch Siebung ermittelt.

Zur Aufstellung der Bilanzgleichungen für den jeweiligen Rührkesselreaktor k müssen die eintretenden und die austretenden Stoffströme sowie die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten im Reaktorvolumen berücksichtigt werden. Für die Kohlenstoffbilanz wird die Gleichung (3.4) verwendet und in Bezug zu einem Rührkessel der Kaskade ergibt sich die folgende Bilanzgleichung für den stationären Betriebsfall.

$$\dot{n}_{C,k} = \dot{n}_{C,k,E} + \dot{n}_{C,k-1} + R_{C,k} \cdot V_{R,k} \tag{3.82}$$

Der in den Bilanzraum k eintretende Gesamtstoffstrom an Kohlenstoff setzt sich aus dem austretenden Stoffstrom des Bilanzraumes k-1 und dem von außen zugeführten Stoffstrom zusammen. Das Bilanzraumvolumen $V_{R,k}$ ergibt sich aus den geometrischen Abmessungen. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $R_{C,k}$ muss die Molzahländerung je Zeit bezogen auf das Reaktorvolumen darstellen und wird gemäß der Gleichung (3.48) erstellt. Unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Koeffizienten des Kohlenstoffs in der Reaktionsgleichung (R 2.5) ergibt sich für $R_{C,k}$

$$R_{C,k} = -k_{eff} \cdot A_{PO} \cdot p^{v}_{O_2} / M_C . \tag{3.83}$$

Die darin enthaltene Reaktionsgeschwindigkeit r_C wird durch die Partikeloberfläche A_{PO}, den Sauerstoffpartialdruck $p^{v}_{O_2}$ der umgebenden Gasphase und die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} bestimmt. Wird die Gleichung (3.83) für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit in Gleichung (3.82) eingesetzt und weiterhin die Anzahl aller Partikel der jeweiligen Partikelgrößenklasse bezogen auf das betrachtete Reaktorvolumen $V_{R,k}$ berücksichtigt, erhält man für die Bilanzgleichung des Kohlenstoffs

$$\dot{n}_{C,k} = \dot{n}_{C,k,E} + \dot{n}_{C,k-1} - \sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot k_{eff} \cdot A_{PO}\right)_k \cdot p^{\nu}_{O_2,k} / M_C. \tag{3.84}$$

Die reaktionskinetischen Eingangsparameter wurden für die definierten sechs Partikelgrößenklassen ermittelt, so dass der Kohlenstoffumsatz separat bilanziert und der Wert in die Bilanzgleichungen (3.89), (3.92) und (3.95) eingesetzt werden kann. Die Anzahl aller Partikel $N_{P,l}$ einer Partikelgrößenklasse l ist als Quotient aus Teilmassenstrom der Partikelgrößenklasse $\dot{m}_{fK+A,k,l}$ und der Masse eines Einzelpartikels $m_{P,l}$ definiert. Unter Berücksichtigung der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\bar{\tau}_k$, der Einzelpartikelmasse ($m_{P,l} = \rho_P \cdot V_{P,l}$) und des Kohlenstoffanteils $x_{C,fK+A}$ ergibt sich die Gleichung (3.85).

$$N_{P,l} = \frac{6 \cdot \dot{m}_{fK+A,k,l} \cdot x_{C,fK+A} \cdot \bar{\tau}_k}{\rho_P \cdot \pi \cdot d^3_{P,m,l}} \tag{3.85}$$

Der Teilmassenstrom der Partikelgrößenklasse l resultiert aus dem Produkt des in den jeweiligen Bilanzraum k eintretenden Gesamtmassenstroms und dem Massenanteil der Partikelgrößenklasse (Gleichung (3.86)).

$$\dot{m}_{fK+A,k,l} = \dot{m}_{fK+A,k} \cdot x_{TBK,l} \tag{3.86}$$

Die auftretende Partikeldichte ρ_P wird gemäß der Modellannahme über den gesamten Reaktionsverlauf als konstant angesehen (Shrinking-Particle-Ansatz). Der im Bilanzraum umgesetzte Koksmassenstrom kann mit der Bilanzgleichung (3.84) separat bilanziert werden und liefert die Ergebnisse für die Gleichungen (3.89), (3.92), (3.95) und (3.101).

Der erforderliche Sauerstoffbedarf ergibt sich aus der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile und des Restkokses. Es wurde vereinbart, dass im ersten Bilanzraum die flüchtigen Bestandteile unverzögert freigesetzt und verbrannt werden. Der Sauerstoffbedarf wird separat über die Verbrennungsrechnung bilanziert und muss bei der eintretenden Sauerstoffkonzentration berücksichtigt werden. Die Sauerstoffbilanz für die Molkonzentration des Rührkessels k wird aus der Gleichung (3.47) bestimmt und ergibt sich zu

$$c_{O_2,k} = c_{O_2,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \bar{\tau}_k \cdot R_{O_2,k}. \tag{3.87}$$

Die eintretende Sauerstoffmolkonzentration ergibt sich aus der Gasmischung der von außen zugeführten Verbrennungsluft, dem Volumenstrom des Rührkessels k-1 und dem Rauchgasvolumenstrom der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile. Die ergänzenden Größen für die Bestimmung der Volumenströme $\dot{V}_{E,k}$ und $\dot{V}_{A,k}$ werden, wie auch für alle weiteren Bilanzgleichungen, über die Verbrennungsrechnung für den jeweiligen Bilanzraum ermittelt. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für Sauerstoff kann nach Gleichung (3.48) gebildet werden.

$$R_{O_2,k} = -r_{C,k} - \frac{1}{2} r_{CO,k} \tag{3.88}$$

$$R_{O_2,k} = -\left(\sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot k_{eff} \cdot A_{PO}\right)_k \cdot p^{\nu}_{O_2,k} \Big/ \left(V_{R,k} \cdot M_C\right)\right) - \frac{1}{2} \cdot \left(1{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_{CO} \cdot c_{CO,k} \cdot c^{0,5}_{H_2O,k} \cdot c^{0,5}_{O_2,k} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T_{G,k}}\right)\right) \tag{3.89}$$

In der Gleichung (3.88) wird der stöchiometrische Koeffizient von Sauerstoff der Reaktion (R 2.3) berücksichtigt. Die negativen Vorzeichen resultieren daraus, dass der Sauerstoff durch die stattfindenden Reaktionen verbraucht wird. Positive Vorzeichen ergeben sich bei einer Bildung der bilanzierten Stoffkomponenten. Da in der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit die für den Bilanzraum gesuchten Größen $c_{CO,k}$ und $p_{O_2,k}$ enthalten sind, kann die Bilanzgleichung (3.87) nicht unabhängig von der Kohlenmonoxidbilanz im folgenden Kapitel gelöst werden.

3.6.2 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Die Vorgehensweise der Bilanzierung wird auf alle weiteren relevanten Gaskomponenten übertragen. Für Kohlenmonoxid folgt die Bilanzgleichung

$$c_{CO,k} = c_{CO,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \overline{\tau}_k \cdot R_{CO,k}. \tag{3.90}$$

Die in den Bilanzraum k eintretende Molkonzentration $c_{CO,k,E}$ resultiert aus der Mischung der jeweiligen Stoffströme und den darin vorhandenen Konzentrationen an CO. Durch die Restkoksverbrennung (R 2.5) wird Kohlenmonoxid gebildet und gleichzeitig durch die Reaktion (R 2.3) verbrannt. Für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit erhält man

$$R_{CO,k} = r_{C,k} - r_{CO,k} \tag{3.91}$$

und unter Verwendung der Reaktionsgeschwindigkeiten r_C und r_{CO}

$$R_{CO,k} = \left(\sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot k_{eff} \cdot A_{PO} \right)_k \cdot p_{O_2,k}^{\nu} \Big/ \left(V_{R,k} \cdot M_C \right) \right) - \left(1{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_{CO} \cdot c_{CO,k} \cdot c_{H_2O,k}^{0,5} \cdot c_{O_2,k}^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T_{G,k}} \right) \right). \tag{3.92}$$

Das entstandene Gleichungssystem der Bilanzgleichungen (3.87) und (3.90) unter der Einbeziehung der jeweiligen Zusammenhänge für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten (Gleichungen (3.89) und (3.92)) kann durch Umstellen von (3.90) und Einsetzen in (3.87) zu einer Funktionsgleichung mit einem Polynom 3. Grades überführt werden (Anhang A1). Über MATLAB wird mittels Nullstellenberechnung zunächst der Konzentrationswert für Sauerstoff ermittelt und anschließend die Kohlenmonoxidkonzentration berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse für O_2 werden ebenfalls in den Bilanzgleichungen für CO_2, NO und HCN verwendet.

Kohlendioxid wird durch die ablaufenden Reaktionen (R 2.5) und (R 2.3) gebildet. Die in den Bilanzraum eintretende Molkonzentration an CO_2 ergibt sich aus der Gasmischung der Stoffströme Verbrennungsluft, Volumenstrom vom Bilanzraum k-1 und Rauchgas aus der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile. Damit folgt die Bilanzgleichung zu

$$c_{CO_2,k} = c_{CO_2,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \overline{\tau}_k \cdot R_{CO_2,k}. \tag{3.93}$$

Es wird die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für Kohlendioxid benötigt, die sich aus den Reaktionsgeschwindigkeiten r_C und r_{CO} sowie dem stöchiometrischen Koeffizienten für CO_2 in der Reaktionsgleichung (R 2.3) zu

$$R_{CO_2,k} = r_{C,k} + r_{CO,k} \tag{3.94}$$

und

$$R_{CO_2,k} = \left(\sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot k_{eff} \cdot A_{PO} \right)_k \cdot p^{\nu}_{O_2,k} \Big/ \left(V_{R,k} \cdot M_C \right) \right) + \left(1{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_{CO} \cdot c_{CO,k} \cdot c^{0,5}_{H_2O,k} \cdot c^{0,5}_{O_2,k} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T_{G,k}} \right) \right) \tag{3.95}$$

ergibt. Die austretende Konzentration an Wasserdampf $p_{H_2O,k}$ wird durch die stöchiometrische Verbrennungsrechnung für jeden Bilanzraum ermittelt.

3.6.3 Stickstoffmonoxid

Für die Bildung und Reduzierung von Stickstoffmonoxid muss zusätzlich die Rührkesselbilanz für Wasserstoffzyanid aufgestellt werden (Kap. 3.4.1 und 3.4.2) und es folgen zunächst die Bilanzgleichungen für den Rührkessel k (3.96) und (3.97).

$$c_{NO,k} = c_{NO,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \bar{\tau}_k \cdot R_{NO,k} \tag{3.96}$$

$$c_{HCN,k} = c_{HCN,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \bar{\tau}_k \cdot R_{HCN,k} \tag{3.97}$$

Die in den Bilanzraum k eintretende Molkonzentration von Stickstoffmonoxid und Wasserstoffzyanid resultiert aus der Gasmischung des aus dem Bilanzraum k-1 austretenden Gasvolumenstroms und der von außen zugeführten Verbrennungsluft. Entsprechend dem Anteil der zurückgeführten Rauchgasmenge werden die Startwerte für NO und HCN vereinbart. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für NO in der Bilanzgleichung (3.96) kann mit Hilfe der Gleichungen (3.61) und (2.17) der Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{NO,B}$ und $r_{NO,R}$ und der Reaktionen (R 3.5) und (R 3.6) gebildet werden.

$$R_{NO,k} = -1{,}5\, r_{NO,R,k} + r_{NO,B,k} + 0{,}4 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} \tag{3.98}$$

$$R_{NO,k} = -4{,}5 \cdot 10^{12} \cdot \psi_{HCN,k} \cdot \psi_{NO,k} \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{R_G \cdot T_{G,k}} \right) + 10^{10} \cdot \psi_{HCN,k} \cdot \psi^{b}_{O_2,k} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{R_G \cdot T_{G,k}} \right) + 0{,}4 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} \tag{3.99}$$

Der Exponent b wird mit der Gleichung (2.16) berechnet und ist vom Sauerstoffvolumenanteil im Bilanzraum abhängig. Unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von HCN (Gleichungen (3.62) mit (3.63) und (3.64)) und ebenfalls der Gleichungen (2.15) und (2.17) kann die Beziehung für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $R_{HCN,k}$ zu

$$R_{HCN,k} = r_{HCN,B,ho,k} + r_{HCN,B,he,k} - r_{NO,R,k} - r_{NO,B,k} \tag{3.100}$$

und

$$R_{HCN,k} = \frac{\dot{m}_{W+fB,U,k} \cdot x_{N,W+fB}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} + 0{,}6 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} - 3 \cdot 10^{12} \cdot \psi_{HCN,k} \cdot \psi_{NO,k} \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{R_G \cdot T_{G,k}}\right) - 10^{10} \cdot \psi_{HCN,k} \cdot \psi_{O_2,k}^{b} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{R_G \cdot T_{G,k}}\right) \quad (3.101)$$

formuliert werden. Die im Bilanzraum umgesetzten Massenströme $\dot{m}_{fB,U,k}$ und $\dot{m}_{fK+A,U,k}$ ergeben sich aus der Brennstoffbilanz. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung und Reduktion von NO und HCN von den gesuchten Molkonzentrationen im Bilanzraum k abhängig sind, entsteht ebenfalls ein Gleichungssystem bestehend aus zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Durch geeignetes Umformen und Gleichsetzen erhält man für die Molkonzentration von HCN eine quadratische Funktionsgleichung (Anhang A2), deren Berechnung mit Hilfe von MATLAB erfolgte. Im Anschluss wird die Molkonzentration für NO berechnet. Mit dem aufgeführten Gleichungssystem lassen sich die Molkonzentrationen von HCN und NO in axial-eindimensionaler Brennkammerrichtung für jeden Rührkessel k berechnen.

3.6.4 Schwefeldioxid

Während der Entgasung der flüchtigen Bestandteile und der Restkoksverbrennung wird durch den freigesetzten Brennstoffschwefel mit Sauerstoff Schwefeldioxid gebildet. Die SO_2-Bilanzgleichung für einen Rührkessel k lautet

$$c_{SO_2,k} = c_{SO_2,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \bar{\tau}_k \cdot R_{SO_2,k}. \quad (3.102)$$

Es wird als Modellannahme festgelegt, dass sich die in den Bilanzraum k eintretende Molkonzentration an Schwefeldioxid aus der Gasmischung des aus dem Bilanzraum k-1 austretenden Volumenstroms und der von außen zugeführten Verbrennungsluft ergibt. In der Verbrennungsluft sind die Konzentrationen des rückgeführten Rauchgases enthalten. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit resultiert aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Schwefeldioxidbildung (Gleichungen (3.65) bis (3.67)) und der Reaktionsgeschwindigkeit der ablaufenden Schwefeleinbindungsreaktion (Gleichung (3.69)) sowie dem darin enthaltenen stöchiometrischen Koeffizienten für SO_2.

$$R_{SO_2,k} = r_{SO_2,B,ho,k} + r_{SO_2,B,he,k} - r_{SO_2,k} \quad (3.103)$$

$$R_{SO_2,k} = \frac{\dot{m}_{W+fB,U,k} \cdot x_{S,W+fB}}{M_S \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} + \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{S,fK+A}}{M_S \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} - 4{,}9 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{8816[K]}{T_{G,k}}\right) \cdot \frac{\eta_0 \cdot c_{SO_2,k}}{\rho_P \cdot V_{R,k}} \cdot \sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot m_P \cdot x_{CaO} \cdot A_{SPO}\right)_k \quad (3.104)$$

Die spezifische Partikeloberfläche $A_{SPO,l}$ kann für jede Partikelgrößenklasse aus der Gleichung (3.71) und die Partikelanzahl $N_{P,l}$ aus den Gleichungen (3.85) und (3.86) berechnet werden. Das Produkt aus Partikelanzahl $N_{P,l}$, Einzelpartikelmasse $m_{P,l}$ und Massenanteil x_{CaO} ergibt die

Gesamtmasse an Kalziumoxid im jeweiligen Bilanzraum. Über den umgesetzten Kohlenstoffmassenstrom nimmt der Partikeldurchmesser der Partikelgrößenklasse ab und damit verbunden die Einzelpartikelmasse. Das im Bilanzraum enthaltene Schwefeldioxid kann durch die beim Kohleabbrand freigesetzten Kalziumoxidbestandteile der Brennstoffasche zu Kalziumsulfat gebunden werden. Die Selbstentschwefelung verläuft also parallel zur Restkoksverbrennung und ist vom Ca/S-Verhältnis und der Gastemperatur im Bilanzraum abhängig. Durch Einsetzen der Gleichung (3.104) in (3.102) und Umstellen nach der gesuchten Konzentration erhält man die Bilanzgleichung (3.105).

$$c_{SO_2,k} = \frac{\dfrac{c_{SO_2,k,E} \cdot \dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \dfrac{\dot{m}_{W+fB,U,k} \cdot x_{S,W+fB}}{M_S \cdot \dot{V}_{A,k}} + \dfrac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{S,fK+A}}{M_S \cdot \dot{V}_{A,k}}}{1 + 4{,}9 \cdot 10^6 \exp\left(-\dfrac{8816[K]}{T_{G,k}}\right) \cdot \dfrac{\eta_0 \cdot \bar{\tau}_k}{\rho_P \cdot V_{R,k}} \cdot \sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot m_P \cdot x_{CaO} \cdot A_{SPO}\right)_k} \tag{3.105}$$

Mit den aufgestellten Gleichungen der Teilmodelle des Kapitels 3.6 erfolgte die Programmierung des Gesamtmodells in der kommerziellen Software MATLAB. Die Modellstruktur wurde in Kapitel 3.2.1 vorgestellt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargelegt, die zum einen für eine Validierung des Gesamtmodells genutzt werden und zum anderen als Eingangsparameter für das reaktionskinetische Modell des Einzelkornabbrands erforderlich sind. Des Weiteren erfolgten experimentelle Untersuchungen an der Technikumanlage zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens.

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Beschreibung der Versuchsanlagen, Messtechnik und Brennstoffe

4.1.1 Thermogravimetrisches Analysesystem (TGA)

Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung kinetischer Daten in Abhängigkeit der Temperatur, Gaszusammensetzung und Körnung als Datenbasis für das Einzelkornabbrandmodell. Es wurde das thermogravimetrische Analysesystem (TGA) der Fa. Mettler Toledo eingesetzt. Der gesamte Versuchsaufbau besteht aus den Hauptkomponenten Thermowaage TGA / SDTA 851 einschließlich der Messdatenerfassung per PC, Gasmischstation und Gasanalyse (Bild 4.1).

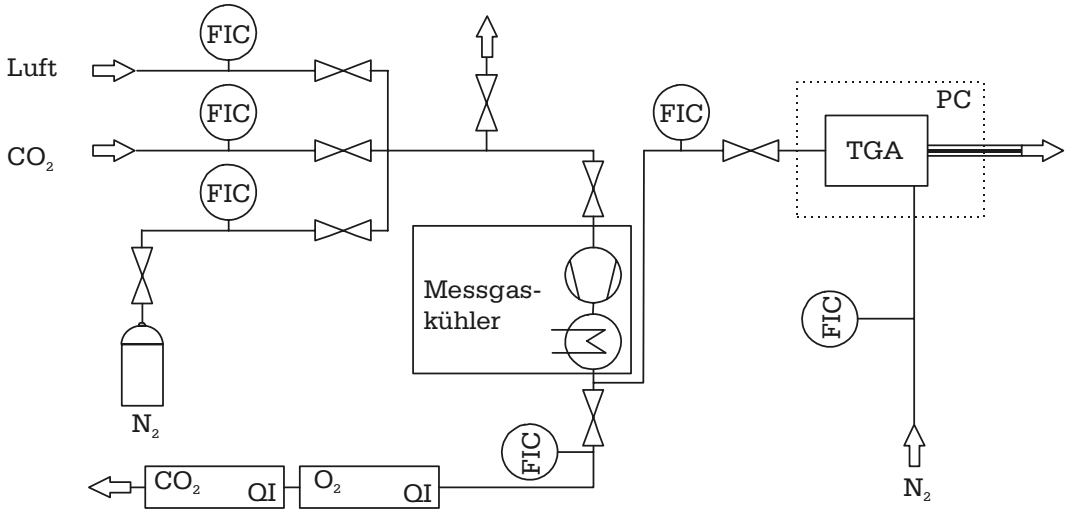


Bild 4.1: Schematischer Versuchsaufbau des thermogravimetrischen Analysesystems [141]

Entsprechend der Modellstruktur für den Einzelkornabbrand wurden die sechs definierten Partikelgrößenklassen (Kap. 3.2.1 und 3.6.1) mittels Siebung hergestellt. Im Anschluss wurden die Proben mit einer Analysenwaage der Fa. Sartorius abgewogen und in die Tiegel eingefüllt. Von den jeweiligen Partikelgrößenklassen wurden Brennstoffanalysen angefertigt, die zur Beurteilung der Brennstoffproben und Auswertung dienten. Für die reaktionskinetischen Untersuchungen wurde der Brennstoff im Anlieferungszustand eingesetzt.

Zur Bereitstellung der Gaszusammensetzung wurde eine Gasmischstation, bestehend aus Gasversorgung und Schwebekörper-Durchflussmessgeräten, aufgebaut. Das Reaktionsgas setzte sich aus den drei Gaskomponenten Luft, Stickstoff und Kohlendioxid zusammen. Die Gaszusammensetzung wurde anhand der Versuchsergebnisse an der Zykloidfeuerung und der Verbrennungsrechnung unter Berücksichtigung der Rauchgasrezirkulation festgelegt bzw. ermittelt. Die Überprüfung der Gaszusammensetzung und die abschließende Einstellung während der Versuchsdurchführungen erfolgte mit Hilfe der Gasanalysenmessstrecke (Gaskühler, CO_2-Analysator, O_2-Analysator).

Das thermogravimetrische Analysesystem wurde in einer modifizierten Fahrweise verwendet, bei der die zu untersuchende Brennstoffprobe in den aufgeheizten Ofen der Thermowaage eingebracht wurde. Dadurch wird die Aufheizgeschwindigkeit in der Laborapparatur den realen Bedingungen in der Zykloidfeuerung angepasst. Zur Anwendbarkeit und Überprüfung der Vorgehensweise wurde ein Standardversuch definiert, in dem alle übrigen Pa-

rameter und Randbedingungen der Versuchsdurchführung festgelegt wurden, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erreichen [141]. Dabei wurden die Tiegelgröße, die Verwendung des Tiegeldeckels, die Füllhöhe, die Reaktionsgasmenge und der automatische Einfahrvorgang mittels Probenteller festgelegt bzw. der Einfluss auf die Versuchsdurchführung bewertet.

Der Aufbau der eigentlichen Thermowaage gewährleistet auf Grund der horizontalen Ausrichtung eine durch die Strömungsbedingungen störungsfreie Messung. Die Messdatenaufzeichnung der Gewichtsabnahme und der Temperaturmessung unterhalb des Messkörbchens erfolgte mittels PC. Während der Versuchsdurchführung wurden die entsprechenden Messwerte für Kontrollfunktionen angezeigt.

4.1.2 0,5 MW_{th}-Technikumanlage Zykloidfeuerung

Die wesentlichen Bestandteile der Anlage sind die Zykloidbrennkammer (125 kW bis 500 kW) mit Brennstoffeintragssystem und Verbrennungsluftgebläsen, der Heißwassererzeuger mit Luftkühler und Umlaufpumpe und das Entstaubungsfilter mit Saugzug und Kamin (Bild 4.2). Die Betriebsweise der Zykloidfeuerung ist generell in zwei Betriebsarten möglich, dem Betrieb ohne Rauchgasrezirkulation (Frischluftbetrieb) und dem Betrieb mit Rauchgasrezirkulation (Rauchgasbetrieb). Wird die Verbrennung im Rauchgasbetrieb realisiert, beträgt der Rauchgasanteil an der Verbrennungsluft max. 60 Ma.-% und der Sauerstoffgehalt des Verbrennungsluftgemisches ca. 11,5 Vol.-%. Das Rauchgas wird nach der Abkühlung und Entstaubung zurückgeführt und gleichmäßig mit der Frischluft vermischt. Bei dieser Art der Verbrennungsführung findet eine flammenlose Verbrennung der Trockenbraunkohle statt.

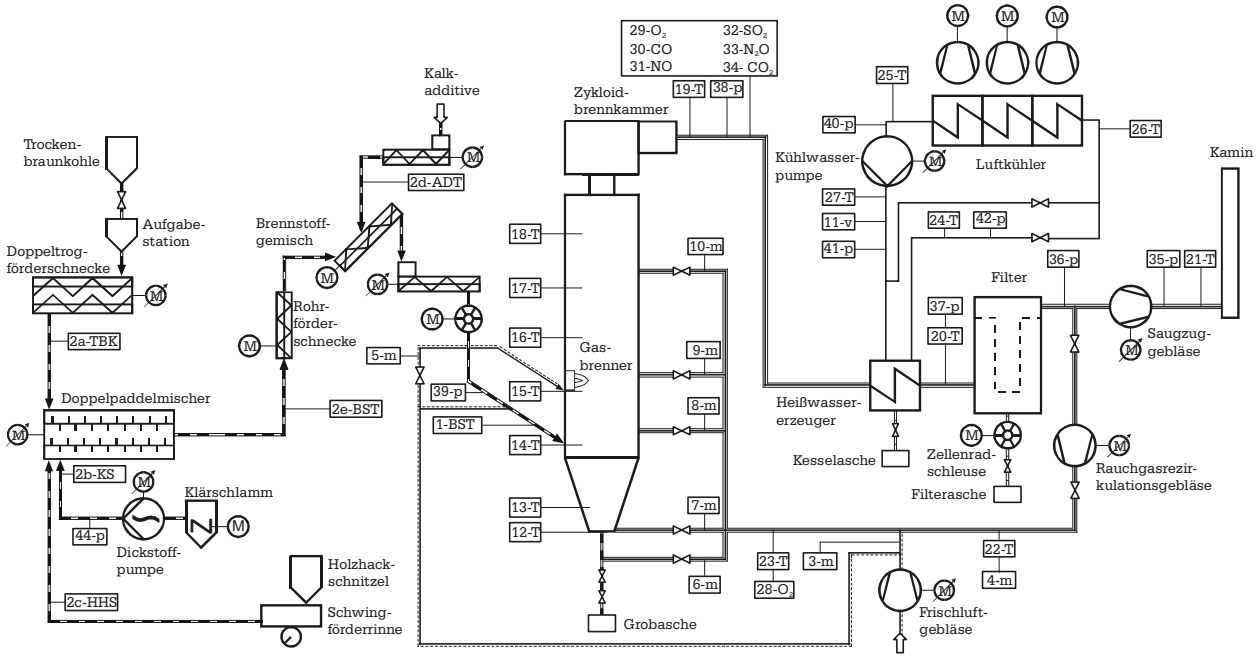


Bild 4.2: R+I-Fließschema der atmosphärischen 0,5 MW_{th}-Zykloidfeuerung

Die Brennkammer und der als Zwei-Zug-Rauchrohrkessel ausgebildete Heißwassererzeuger sind vertikal stehend angeordnet (Bild 4.3). Unmittelbar vor der Brennkammer (links im Bild 4.3) befindet sich das universelle Eintrags- und Mischsystem für Braunkohle, Klärschlamm

und Holzhackschnitzel. Die volumetrische Dosierung der jeweiligen Brennstoffanteile zum Doppelpaddelmischer erfolgt mittels Excenterschneckenpumpe (mechanisch entwässerter Klärschlamm), Schwingförderrinne (Holzhackschnitzel) und Doppeltrogförderschnecke (Trockenbraunkohle). Im Doppelpaddelmischer wird eine homogene Brennstoffmischung hergestellt und anschließend den beiden Rohrförderschnecken aufgegeben und zum Brennstoffdosierer abtransportiert. Die Aufgabe des Brennstoffs in die Brennkammer erfolgt über eine Zellenradschleuse (Flammenrückschlag- und Druckstoßsicherung bis 10 bar) und ein sich anschließendes Fallrohr. Für den Einsatz von Trockenbraunkohle und Klärschlamm kann die Excenterschneckenpumpe direkt an einen Brennkammerstutzen angeschlossen und der Klärschlamm mittels Eintragslanze der Brennkammer separat zugeführt werden. Die Additive können einerseits, wie im gezeigten Fließbild, zur Rohrförderschnecke zudosiert oder andererseits separat mittels Eindüsungslanze über einen Brennkammerstutzen in Richtung Rauchgasaustritt aufgegeben werden.

Bild 4.3: Adiabate Zykloidbrennkammer mit Eintrags- und Mischsystem und Heißwassererzeuger

Als Verbrennungsluft wird der Brennkammer über ein Gebläse Umgebungsluft, die mit abgekühltem und entstaubtem Rauchgas vermischt werden kann, zugeführt. Es erfolgt eine gestufte Luftzugabe über die Primärluft und drei Ausbrandluftebenen (als Sekundärluft bezeichnet). Mit der tangentialen Luftzuführung wird die typische Zykloidströmung erzeugt, in der der aufgegebene Brennstoff homogen mit der Verbrennungsluft vermischt und in Schwebe gehalten wird. In dieser stark verdrallten und hochturbulenten Strömung bewegen sich die Brennstoffpartikel resultierend aufwärts gerichtet und zwar so lange, bis durch den Abbrand der Grenzkorndurchmesser für den Austrag mit dem Gasstrom erreicht wird. Die bestimmenden Einflussfaktoren sind neben der Partikelgröße die Brennkammergeometrie und die Umfangsgeschwindigkeit. Grobe Brennstoffpartikel und Inertpartikel sinken auf den Brennkammerboden ab und werden entweder mit der Grobentaschung ausgetragen oder mittels einer zentral zudosierten Wirbelluft in die Brennkammer zurückgefördert. Auf den

Einsatz der Wirbelluft konnte im Rahmen der Untersuchungen weitestgehend verzichtet werden.

Nach der Durchströmung der Brennkammer, Nachbrennkammer und Umlenkung verlässt das heiße Rauchgas mit einer Temperatur von max. 1.000 °C die Brennkammer und wird dem Heißwassererzeuger zugeführt. Im Heißwassererzeuger erfolgt eine Rauchgasabkühlung auf filterverträgliche Temperaturen von 130 °C bis 190 °C. In der Umlenkung vom ersten zum zweiten Rauchgaskesselzug erfolgt eine Grobabscheidung mittels Prallblech, um Filterbrände durch vorzeitig ausgetragene noch reagierende Partikel insbesondere bei der Biomasse-Mitverbrennung auszuschließen. Die anfallende Asche wird in einer Aschetonne gesammelt. Zur Rauchgasreinigung dient ein Entstaubungsfilter (Bauart Schlauchfilter mit Zellenradschleuse und Schüttgutcontainer zur Aschesammlung), so dass anschließend das abgekühlte und entstaubte Rauchgas mittels Saugzug und Kamin an die Umgebung abgegeben wird. Die Rauchgasentnahme für das Rauchgasrezirkulationsgebläse befindet sich zwischen Entstaubungsfilter und Saugzug.

Die Anlage besitzt ein modernes Mess- und Leittechniksystem, mit dem sämtliche Betriebseinstellungen und Messwertaufzeichnungen erfolgen. Die Messwarte ist in die zwei Bereiche Niederspannungsversorgung und Steuerungs- und Leittechnik unterteilt. Zur Bedienung der Anlage sind zwei Personalcomputer installiert. Kernstück der Leittechnikarchitektur ist eine speicherprogrammierbare Steuerung (Siemens S7-400), die durch eine direkte E/A-Anbindung an eine fehlersichere Steuerung FS 95F gekoppelt ist. Von sämtlichen Eingangsgrößen der speicherprogrammierbaren Steuerung wird ein Protokoll erzeugt und mittels Profibus-Kopplung und APPLIKOM-Treiber auf den Leittechnikrechner weitergegeben. Die Verarbeitung und Visualisierung der Betriebs- und Messgrößen erfolgt über eine Visualisierungssoftware (zum Zeitpunkt der Untersuchungen „Siemens Intellution FIX 6.12“). Auf der Zykloidbrennkammer ist in Richtung Brennkammerboden zur Flammenbildüberwachung und Beurteilung des Flammenbildes eine Videokamera angebracht. Das übertragene Bild wird auf dem zweiten PC mittels Videokonferenzkarte dargestellt.

Eine ausführliche detaillierte Beschreibung der Gesamtanlage und einzelner Hauptkomponenten sowie deren Funktions- und Betriebsweise ist in [8] enthalten. Im Jahr 2006 wurde ein Anlagenumbau bzw. eine Ertüchtigung zum Oxyfuel-Prozess durchgeführt. Der neue Anlagenaufbau ist in [20, 21, 142] dokumentiert.

4.1.3 Messtechnik

Eine vollständige Messstellenübersicht der stationär installierten Betriebsmesstechnik der Zykloidfeuerung ist im R+I-Fließbild enthalten (Bild 4.2). Für die Messung der Gastemperaturen in vertikaler Brennkammerrichtung werden NiCr-Ni Thermoelemente und für die Wassertemperaturen Widerstandsthermometer (Pt 100) eingesetzt. Die Messung der gasseitigen Massenströme erfolgt mittels Durchflussblenden. Der Wasservolumenstrom wird mit einem Schwebekörper-Durchflussmessgerät ermittelt.

Die Zykloidfeuerung verfügt über ein Mehrkomponenten-Analysensystem der Fa. Hartmann & Braun. Es werden die Gaskomponenten CO, CO_2, NO, SO_2 und O_2 kontinuierlich erfasst.

Die elektrisch beheizte Entnahmesonde befindet sich im Einströmbereich des ersten Kesselzugs des Rauchrohrkessels. Ein weiteres fest installiertes Gasanalysensystem ist für die Messung der Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungsluftleitung integriert. Die Sauerstoffkonzentration wird mittels Paramagnetismus bestimmt und die übrigen Gaskomponenten auf der Basis der Infrarotabsorption.

Zur Erfassung der lokalen Gaskonzentrationen in der Brennkammer wurde eine Entnahmesonde aus hochtemperaturbeständigem Stahl 1.4841 verwendet. Die Sonde konnte in die über der Brennkammerhöhe verteilten Messstutzen eingebracht und in radialer Richtung verschoben werden. Als Sondenkopf wurde ein Filterkopf aus hochtemperaturbeständigem Sintermetall eingesetzt. Es wurde ein Messsystem aus Entnahmesonde, beheiztem Filter und Entnahmeleitung, Gaskühler und den zusätzlichen Gasanalysatoren für die Komponenten CO, NO, SO_2 und O_2 aufgebaut. Die Messwerterfassung der zusätzlich installierten Messtechnik erfolgte über einen Datenlogger.

Für die Messung der Verweilzeitverteilung und lokaler Sauerstoffkonzentrationen wurden zwei Zirkondioxidsonden, die speziell für die Zykloidfeuerung konzipiert und gefertigt wurden [143], der Fa. ZIROX GmbH verwendet. Von der Bauform her sind es ungeheizte Sonden mit Referenzgasspülung, die in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 1.300 °C eingesetzt werden können. Die Sonden bestehen im Wesentlichen aus dem Sondenkopf, in dem die O_2-Feststoffelektrolytmesszelle untergebracht ist, dem Stützrohr aus temperaturbeständigem Stahl 1.4841, einem Anschlusskopf für die elektrischen Anschlüsse und der Auswerteelektronik mit integrierter Referenzgas-Membranpumpe. Die Sonden können in radialer Richtung verschoben und in den vertikal angeordneten Messstutzen eingebracht werden. Für die Verzögerungszeit t_{90} wird ein Wert von < 1 s angegeben. Auf eine vergleichsweise kurze Ansprechzeit wurde geachtet, da die Sonden für die Verweilzeitmessungen dienten. Für diesen Anwendungsfall wurde die Eigencharakteristik im Hinblick auf das Verweilzeitverhalten des gesamten Messaufbaus der Zirkondioxidsonden einschließlich Auswerteelektronik in einem separaten Versuchsaufbau bestimmt (Kap 4.2).

4.1.4 Lausitzer Trockenbraunkohle

Als Einsatzbrennstoff für die experimentellen Untersuchungen wurde die Lausitzer Trockenbraunkohle mit einem Körnungsband von 0 – 6,3 mm eingesetzt (Bild 4.4), die mit der Wirbelschichtkohle vergleichbar ist. Die vergleichsweise geringen Mengen der Kohle für die Versuchsdurchführungen stammten aus dem Veredlungsbereich Brikettierung der Brikettfabrik Schwarze Pumpe. Die Kohle wurde dort unmittelbar vor Versuchsbeginn in luftdichte 2 m^3-Schüttgutbehälter verladen und antransportiert. In der Tabelle 4.1 sind die Brennstoff- und Ascheoxidanalysenwerte als Mittelwerte für die Lausitzer Wirbelschichtkohle und für die eingesetzte Trockenbraunkohle zusammengefasst. Es wurden über den gesamten Versuchszeitraum einschließlich des Forschungsvorhabens zur Entwicklung der Zykloidfeuerung (Kap. 1.2) eigene Brennstoffproben entnommen und im Brennstoff- und Aschelabor des Lehrstuhls Kraftwerkstechnik der BTU Cottbus analysiert. Dabei wurden in der Regel von jedem Schüttgutcontainer mindestens drei Brennstoffproben entnommen bzw. auch eine höhere Anzahl, falls dies die Versuchsauswertung erforderte. Zur Auswertung bzw. Bilanzierung der einzelnen stationären Versuchspunkte wurden die jeweiligen Brennstoffproben zugeord-

net. Es erfolgte ebenfalls eine Beprobung und Analyse der im Prozess angefallenen Grob-/Kessel- und Filterasche.

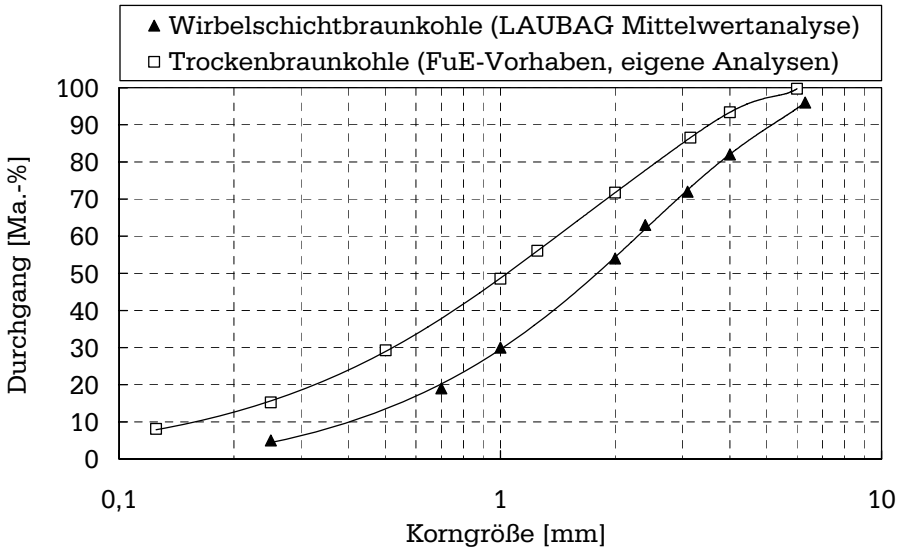


Bild 4.4: Mittlere Körnungsanalysen der Lausitzer Wirbelschichtbraunkohle und Trockenbraunkohle im Versuchszeitraum [8, 144]

		WS-Kohle (Lausitzer Braunkohle AG)	TB-Kohle (Forschungsvorhaben)
Immediatanalyse			
Wassergehalt	[Ma.-%]	19,0	21,37
Aschegehalt	[Ma.-%]	5,5	4,47
Flüchtige Bestandteile	[Ma.-%]	41,0	50,75
Fixer Kohlenstoff	[Ma.-%]	34,5	24,69
Heizwert	[MJ/kg]	19,0	18,68
Elementaranalyse			
Kohlenstoff	[Ma.-%]	51,5	50,28
Wasserstoff	[Ma.-%]	3,5	4,97
Sauerstoff	[Ma.-%]	19,0	17,67
Stickstoff	[Ma.-%]	0,7	0,55
Schwefel	[Ma.-%]	0,8	0,63
Oxidanalyse der Asche			
SiO_2	[Ma.-%]	12,0	10,65
Fe_2O_3	[Ma.-%]	26,0	25,39
Al_2O_3	[Ma.-%]	4,5	11,09
SO_3	[Ma.-%]	22,0	19,07
CaO	[Ma.-%]	29,0	25,90
MgO	[Ma.-%]	5,0	7,27
Na_2O+K_2O+Rest	[Ma.-%]	1,5	0,54

Tabelle 4.1: Brennstoffkennwerte der Lausitzer Trockenbraunkohle [8, 144]

Im Anlieferungszustand besaß die Trockenbraunkohle nach der Veredlung einen mittleren Heizwert von 18,7 MJ/kg bei einem Wassergehalt von 21,4 Ma.-%. Der Schwefelgehalt liegt im Mittel unterhalb des von der LAUBAG angegebenen Grenzwertes bei 0,63 Ma.-% und der Brennstoffstickstoffgehalt betrug im Mittel 0,55 Ma.-%. Die mittleren Körnungsanalysen der LAUBAG-Wirbelschichtkohle und der im Versuchsbetrieb eingesetzten Trockenbraunkohle sind in Bild 4.4 gezeigt. Die Schüttgutdichte dieser Kohle kann mit Werten zwischen 570 und

620 kg/m^3 angegeben werden. Weitere Analysenwerte oder Brennstoffinformationen können aus [8, 141] entnommen werden.

4.2 Verweilzeitverhalten der Zykloidfeuerung

4.2.1 Tracermessungen an der Technikumanlage

Zur mathematischen Modellierung der Zykloidbrennkammer mit Hilfe der Reaktormodelle der Verfahrenstechnik ist es erforderlich, das Verweilzeitverhalten experimentell mittels Tracermessungen zu bestimmen. In Kapitel 3.1 wurden die Modellvorstellungen zum Reaktortyp erläutert und nachfolgend ein Gesamtmodell der Zykloidbrennkammer entwickelt. Als Reaktormodell wurde eine Rührkesselkaskade, bestehend aus sechs in Reihe geschalteten Rührkesselreaktoren verwendet. Mit den Verweilzeituntersuchungen soll das makroskopische Strömungsverhalten in der Brennkammer insbesondere bei ablaufender Verbrennungsreaktion charakterisiert werden.

Die Verweilzeitverteilung ist der gemessene Kurvenverlauf der Konzentration des Tracers am Ausgang des betrachteten Reaktors, also die Antwortfunktion auf eine Signalbefragung. Der Tracer wird in den Volumenstrom am Eingang des stationär betriebenen Reaktors injiziert und darf nicht an der Reaktion teilnehmen. In der experimentellen Verfahrenstechnik werden verschiedene Tracer wie Elektrolyte, Farbstoffe oder Radionuklide eingesetzt. Die Zeitfunktion der Konzentration des Tracers, mit dem der zu untersuchende Volumenstrom markiert wurde, muss mit einer geeigneten Messmethode am Reaktoraustritt aufgezeichnet werden. Der verwendete Tracer (Indikator oder Markierungssubstanz) muss sich im Volumenstrom des Reaktors möglichst gleichmäßig verteilen, da die Forderung nach ähnlichen Stoffeigenschaften besteht. Damit wird sichergestellt, dass die Vermischung und das Verweilzeitverhalten der realen Volumenelemente repräsentativ abgebildet wird. Die Aufgabe des Tracers sollte senkrecht zur Hauptströmungsrichtung und, so weit wie möglich, über den Reaktorquerschnitt gleichverteilt erfolgen. Weiterhin darf sich keine erhebliche Störung der vorhandenen stationären Strömung und der Stoffeigenschaften ausbilden, die zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen würde. Eine Übersicht zu Untersuchungen des Verweilzeitverhaltens und der experimentellen Methoden ist beispielsweise in [145, 146, 147] zu finden.

Unter den aufgeführten Vorüberlegungen und der Berücksichtigung der Literaturrecherche wurde für die vorliegende Messaufgabe als inerter Tracer Wasserdampf gewählt. Ausgehend von den physikalischen Eigenschaften findet keine Teilnahme an der ablaufenden Verbrennungsreaktion statt, und da es sich um ein Gas handelt, werden die stationäre Strömung des Verbrennungs- bzw. Rauchgases sowie die Stoffeigenschaften nicht wesentlich beeinflusst. Es ist zu berücksichtigen, dass die Aufgabemenge in einem geeigneten Verhältnis zum Rauchgasvolumenstrom gewählt werden muss. Wird die Verbrennungsreaktion verzögert, entsteht eine ungewünschte Störung der Strömung und das Messergebnis wird verfälscht.

Um eine ausreichende Gleichverteilung über den Querschnitt zu erreichen, wurde Wasser über eine Einstoffdüse in eine Gaskammer des Primärdrallerzeugers am Boden der Brennkammer eingedüst. Auf Grund der vorhandenen Tropfenverteilung, der hohen Gaseintrittsgeschwindigkeit und der Drallerzeugung wird eine optimale gleichmäßige Verteilung über

den Brennkammerquerschnitt erreicht. Das Wasser verdampft nahezu unverzögert in der Gasphase bei Umgebungstemperaturen von 950 °C, so dass sich im Rauchgas ein erhöhter Wasserdampfanteil einstellt und entsprechend der vorherrschenden aufgeprägten Drallströmung durch die Brennkammer in Richtung Brennkammeraustritt strömt. Eine weitere Aufgabestelle war auf Grund der Anforderungen an die Messdurchführung nicht möglich.

Es bestehen mehrere Möglichkeiten, die Signalaufgabe des Tracers zu realisieren. Die hier angewendete Methode lässt sich den sogenannten aktiven Verfahren mit determinierten Signalen zuordnen. Es wird mit dem inerten Tracer Wasserdampf ein aperiodisches Eingangssignal erzeugt, dessen zeitlicher Verlauf am Austritt des betrachteten Bilanzelements gemessen wird. Als aperiodische Signale zählen die Sprung-, Schritt-, DIRAC-Impuls-, Rechteck-Impuls-, Dreieck-Impuls-, Trapez-Impuls- oder Halbsinus-Impulsfunktionen. Nicht determinierte (stochastische) Signale werden bei den passiven Verfahren der Verweilzeitanalyse angewendet und resultieren aus Schwankungen der Eingangsgröße [145, 146, 147, 148, 149, 150]. Eine Übersicht ist in Bild 4.5 gezeigt.

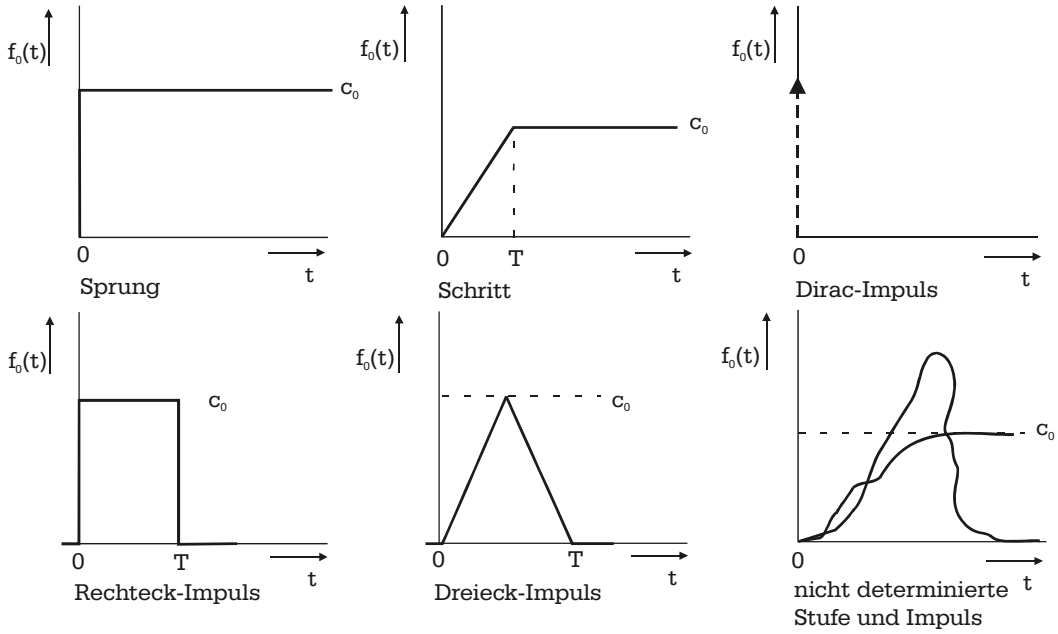


Bild 4.5: Signalfunktionen in der Verweilzeitanalyse [148]

Häufig werden als Signalfunktionen der DIRAC-Impuls und der Sprung verwendet, da sie in der experimentellen Anwendung verhältnismäßig einfach realisierbar sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der genaue Kurvenverlauf (Bild 4.5) nicht exakt in der Form umgesetzt werden kann. Durch die technische Realisierung der Traceraufgabe bedingt, können die Kurvenverläufe mehr oder weniger der Idealform angenähert werden [148, 151]. Für die experimentellen Untersuchungen wurde als Signalfunktion der DIRAC-Impuls bzw. die Stoßmarkierung gewählt.

Zur messtechnischen Aufzeichnung der Antwortfunktion wurden ungeheizte Zirkondioxidsonden mit Referenzgasspülung eingesetzt (Kap. 4.1.3). Die Sonden ermöglichen eine Insitu-Messung und erfassen den Sauerstoffpartialdruck, der durch den erhöhten Wasserdampfanteil vermindert wird. Trotz der geringen Ansprechzeit der Sonden von $T_{90} < 1$ s muss das Zeitverhalten der gesamten Messeinrichtung bis hin zur Messwertaufzeichnung bestimmt

werden. Die Vorgehensweise der Verweilzeituntersuchungen und der Auswertung werden im Folgenden erläutert.

4.2.2 Experimentelle Durchführung und Auswertemethode

Die Messungen zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens der Zykloidfeuerung wurden im stationären Betrieb bei vier verschiedenen Brennstoffwärmeleistungen durchgeführt. Zusätzlich wurde bei jeder Brennstoffwärmeleistung die Zusammensetzung der Verbrennungsluft variiert (Tabelle 4.2).

Brennstoffwärmeleistung 200 kW / 350 kW / 425 kW / 500 kW	
Anteil Frischluft [Ma.-%]	Anteil Rauchgas [Ma.-%]
100	0
70	30
60	40
50	50
45	55
Messorte MS_1 / MS_2 / MS_3 / MS_5 / MS_6 / MS_{nBK}	

Tabelle 4.2: Versuchsparameter der Verweilzeituntersuchungen

Aus den oben aufgeführten Versuchsparametern Brennstoffwärmeleistung und Zusammensetzung der Verbrennungsluft ergaben sich 20 Betriebseinstellungen, bei denen die Tracermessungen in jedem der sechs verfügbaren Brennkammer-Messstutzen durchgeführt wurden. Durch die Variation des Messortes wurde als weiterer Parameter die zurückgelegte Weglänge des Tracers innerhalb der Brennkammer variiert. Ziel der Variation der Messorte war, die Anzahl der Rührkessel innerhalb der dadurch definierten Volumenelemente experimentell zu ermitteln. Insgesamt ergaben sich aus der Versuchsmatrix 120 Messungen. Für alle Betriebseinstellungen wurde eine konstante Verbrennungstemperatur von 950 °C gewählt und das vertikale Temperaturprofil mit Hilfe der Betriebsmesstechnik der Anlage aufgezeichnet. Die Auswahl der Betriebsparameter erfolgte in Anlehnung an die Ergebnisse des Forschungsvorhabens zur Entwicklung der Zykloidfeuerung [8]. Die Messungen der lokalen Gaskonzentrationen (Kap. 4.4.4) wurden ebenfalls mit den genannten Einstellungen durchgeführt.

Für die Messungen konnten zwei Zirkondioxidsonden eingesetzt werden, die stets gleichzeitig in den jeweiligen Brennkammer-Messstutzen (Bild 3.13) eingebracht waren. Der Messstutzen MS_4 konnte nicht verwendet werden, da das Einschieben der langen Messsonden auf Grund von in der Nähe befindlichen Stützträgern nicht möglich war. Im Rahmen von Voruntersuchungen wurde eine geeignete repräsentative Einschubtiefe gewählt, die eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ermöglichte und für alle Messkampagnen beibehalten wurde. Die Messdurchführungen, also die Aufgabe der Stoßmarkierung am Brennkammerboden, wurden anfänglich fünfmal (500 kW) und im späteren Verlauf dreimal wiederholt (425 kW, 350 kW und 200 kW). Die Messsonden konnten nur im kalten Betriebszustand der Brennkammer gewechselt werden, um Schäden durch Thermoschockeinwirkungen zu verhindern, so dass durch die dreimalige Wiederholung der Messdurchführungen bei gleich-

zeitiger Reproduzierbarkeit der Messverläufe bzw. -werte Versuchszeit eingespart werden konnte. Ebenfalls wurde in den Voruntersuchungen eine definierte Eindüsmenge an Wasser ermittelt, die einerseits unter Berücksichtigung der Signalfunktion eine erforderliche Messwertveränderung verursachte und andererseits nicht wesentlich die Verbrennungsreaktion beeinträchtigte. Durch kurzzeitiges Öffnen und Schließen des Absperrventils erfolgte die Aufgabe bzw. das Eindüsen der Wassermenge.

Um das Zeitverhalten der Zirkondioxidsonden einschließlich der gesamten Messwerterfassung zu ermitteln, wurde ein separater Versuchsaufbau verwendet. Die Sonden waren in einen von außen auf 750 °C beheizten Rohrreaktor, in den Stickstoff als inerter Tracer in unmittelbarer Nähe des Sondenkopfes (Feststoffelektrolytmesszelle) aufgegeben wurde, eingebracht. Dadurch wird lediglich das Zeitverhalten des Messaufbaus erfasst. Durch kurzzeitiges Öffnen und Schließen (realisiertes Zeitintervall 1,0 s) eines Elektromagnetventils wurde als Signalfunktion eine Stoßmarkierung aufgegeben und der zeitliche O_2-Konzentrationsverlauf aufgezeichnet. Der beheizte Rohrreaktor wurde während der Messdurchführung von einem konstanten Gasvolumenstrom durchströmt. Die Ergebnisse zum Zeitverhalten der Messsonden werden für die Auswertemethode der Verweilzeitmessungen an der Zykloidfeuerung benötigt, was im Folgenden erläutert wird.

Die Stoßmarkierung verursacht eine zeitliche Änderung der Sauerstoffkonzentration an der jeweiligen Messstelle. Das daraus entstandene Verweilzeitsignal charakterisiert das Vermischungsverhalten der aufgegebenen Tracerteilchen in der innerhalb der Brennkammer (Reaktor) vorhandenen Reaktionsmasse, die der Reaktorgrundströmung unterliegt. Die Reaktorgrundströmung wiederum wird durch die Art der Strömungsführung erzeugt, woraus eine turbulente, molekulardiffuse Bewegung entsteht. In der Zykloidbrennkammer wird die Grundströmung durch die tangentiale Zuführung der Verbrennungsluft aufgeprägt. Aus der Erfassung des charakteristischen Verweilzeitsignals kann auf das Verweilzeitverhalten des Strömungssystems geschlussfolgert werden. Es interessieren weniger die hydrodynamischen detaillierten Prozesse, sondern die durch das Strömungssystem erzeugte makroskopische Vermischung. Die gemessene Konzentration des Sauerstoffs ist die Verteilungsfunktion der vorhandenen Mischvorgänge innerhalb der Brennkammer zwischen der Aufgabestelle des Tracers und der Messstelle der Zirkondioxidsonde.

Die ermittelte Sauerstoffkonzentration kann mit Hilfe einer entsprechenden Auswertemethodik als Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion mathematisch beschrieben werden. Hierzu werden die charakterisierenden Parameter der Verteilungsfunktion ermittelt (z. B. Mittelwert, Streuwert, Momente), aus denen eine Interpretation des Strömungsverhalten in Bezug auf die Reaktortypen (Rohrreaktor, Rührkessel oder verschiedene Schaltungen und Kombinationen) möglich ist.

Zur Auswertung der Verweilzeitverteilung wurden die charakteristischen Parameter nach der Momentenmethode bestimmt. Hierzu wurde in Anlehnung an Pippel [146, 147] ein Rechenprogramm in MATLAB umgesetzt. Es wird zunächst aus dem gemessenen zeitlichen Konzentrationsverlauf eine Zeitnormierung berechnet, wozu die dimensionslose Zeit θ gemäß der Definition in Gleichung (3.13) verwendet wird. Für alle Zeitwerte t_i des Messverlaufs ergibt sich die Gleichung (4.1). Des Weiteren wird eine Normierung entsprechend der

Gleichung (3.11) berechnet, die besagt, dass die gemessene Austrittskonzentration proportional zur gesamten Tracermenge ist. Die gesamte Tracermenge entspricht der Fläche unter der gemessenen zeitlichen Konzentrationsfunktion. Mit Hilfe der dimensionslosen Zeit werden die Verweilzeitdichtefunktion $E(\theta)$, die Verweilzeitsummenfunktion $F(\theta)$, die innere Altersverteilungsfunktion $I(\theta)$ und die Intensitätsfunktion $\lambda(\theta)$ berechnet. Die folgenden Definitionen wurden benutzt.

$$\theta_i = \frac{t_i}{\bar{\tau}} \quad (4.1) \qquad \bar{\tau} = \int_0^\infty t \cdot E(t)\,dt \quad (4.2)$$

$$E(\theta) = \bar{\tau} \cdot E(t) \quad (4.3) \qquad F(\theta) = \int_0^\theta E(\theta)\,d\theta \quad (4.4)$$

$$I(\theta) = 1 - F(\theta) \quad (4.5) \qquad \lambda(\theta) = \frac{E(\theta)}{I(\theta)} \quad (4.6)$$

Die Berechnung der Integralwerte im Nenner der Gleichung (3.11), also die Flächenberechnung, erfolgte mit Hilfe der Trapezregel. Die Funktion $E(\theta)$ besagt, dass ein Teilchen den betrachteten Reaktor zum Zeitpunkt θ_1 verlassen hat. Dagegen stellt die innere Altersverteilungsfunktion $I(\theta)$ die Wahrscheinlichkeit dar, dass sich das Teilchen noch im Reaktor befindet. Wird am Reaktoraustritt die Konzentrationsmessung unendlich lange durchgeführt, muss der Wahrscheinlichkeitswert der Verteilungssummenfunktion $F(\theta)$ den Wert 1,0 erreichen, d. h. alle Teilchen haben den Reaktor verlassen. Hierbei kann überprüft werden, ob die gesamte Tracermenge am Austritt der Messstelle registriert wird und nicht an der Reaktion teilgenommen hat. In diesem Fall würde der Wert 1,0 nicht erreicht werden. Die Intensitätsfunktion $\lambda(\theta)$ wird als Kenngröße zur Ermittlung von Strömungsanomalien eingesetzt [145, 146, 151]. Beim Auftreten eines lokalen Maximalwerts der Funktion $\lambda(\theta)$ vor der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\bar{\tau}$ treten Kurzschlussströmungen bzw. Bypassströmungen auf. Wird ein deutlicher Maximalwert nach $\bar{\tau}$ erreicht, liegen Toträume in dem betrachteten Reaktor vor, die nicht durchströmt bzw. nicht als Reaktionsvolumen genutzt werden. Totzonen werden auf eine unzureichende Durchmischung zurückgeführt.

Als weitere charakteristische Kenngrößen wurden die allgemeinen, normierten und gewichteten Anfangsmomente (bezogen auf den Nullpunkt) und Zentralmomente (bezüglich des Mittelwertes) bis 4. Ordnung berechnet. Auf die Definitionsgleichungen wird nicht näher eingegangen und zur Vertiefung auf die entsprechende Literatur [145, 146, 147, 152] verwiesen. Das Anfangsmoment 1. Ordnung μ_1 entspricht der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\bar{\tau}$ und die Größe σ^2 (Maß für die Streuung um den Mittelpunkt) dem normierten Zentralmoment 2. Ordnung ν_2. Es ist ebenfalls möglich die Gleichung (4.7) zur Ermittlung von σ^2 anzuwenden, in der zusätzlich das Anfangsmoment 2. Ordnung enthalten ist. Zusätzlich werden der Asymmetriefaktor β_1 (Gleichung (4.8)) als Maß für die Abweichung der Kurve von der Normalverteilung nach GAUß und der Exzeß ε (Gleichung (4.9)) als Ausdruck der Überhöhung hinsichtlich der Normalverteilung berechnet [145, 146, 148, 149, 150, 152, 153].

$$\nu_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (4.7) \qquad \beta_1 = \frac{\nu_3}{\nu_2^{3/2}} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon = \frac{\nu_4}{\nu_2^2} - 3 \quad (4.9) \qquad \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{\tau}^2} \quad (4.10)$$

Um das Strömungsverhalten der Zykloidbrennkammer zu charakterisieren, wird die Gleichung (4.10) benötigt, mit deren Hilfe die Gesamtanzahl der Rührkessel K einer Rührkesselkaskade berechnet werden kann [134, 153]. Nach dem Umformen der Gleichung (3.43) erhält man für K

$$K = \frac{1}{\sigma_\theta^2}. \tag{4.11}$$

Mit Hilfe der vorgestellten Auswertemethode können die interessierenden Größen bzw. charakteristischen Parameter aus den experimentellen Ergebnissen der Verweilzeitmessungen der Zykloidfeuerung und des Sondenmesssystems ermittelt werden.

4.2.3 Bestimmung charakteristischer Parameter und Ergebnisse

Wird das Zeitverhalten der Messsondensysteme einschließlich der Auswerteelektronik und Messwerterfassung experimentell bestimmt, erhält man zunächst die in Bild 4.6 dargestellten zeitlichen Messwertverläufe der Sauerstoffkonzentration als Rohmessdaten. Neben der Konzentration von Sauerstoff wurden die Gastemperatur im Rohrreaktor und die Einschaltimpulse des elektromagnetischen Ventils der Tracergaszuführung aufgezeichnet. Der Rohrreaktor wurde von einem konstanten Gasvolumenstrom mit einer Sauerstoffkonzentration von 19,0 Vol.-% durchströmt. Nach dem das Tracergas (Stickstoff) als Stoßmarkierung aufgegeben wurde, fiel die Sauerstoffkonzentration auf einen Wert von 15,0 Vol.-% und stieg im Anschluss auf den anfänglichen Wert von 19,0 Vol.-%.

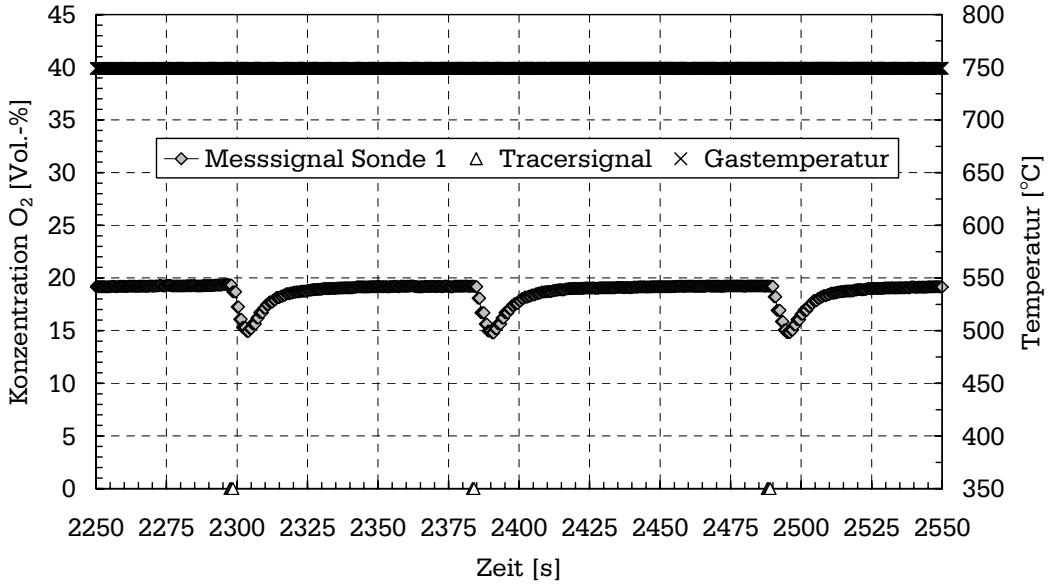


Bild 4.6: Untersuchungen des Zeitverhaltens der Messsondensysteme, Rohmessdaten der Messsonde 1

Für die Untersuchungen des Verweilzeitverhaltens der Zykloidfeuerung wurde als Tracergas Wasserdampf eingesetzt, der ebenfalls eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration in der Brennkammer bewirkte. Typische Messwertverläufe bei einem stationären Betriebspunkt von 350 kW Brennstoffwärmeleistung sind in Bild 4.7 gezeigt. Die Messergebnisse von allen Messstutzen des gewählten Betriebsbeispiels sind an unterschiedlichen Betriebstagen entstanden und in dem Diagramm zur Veranschaulichung zusammengefasst worden. Die

Anordnung auf der Abszissenachse wurde so gewählt, dass der konstante Betriebsverlauf vor der Messdurchführung und der anschließende Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf den ursprünglichen Wert zu erkennen ist.

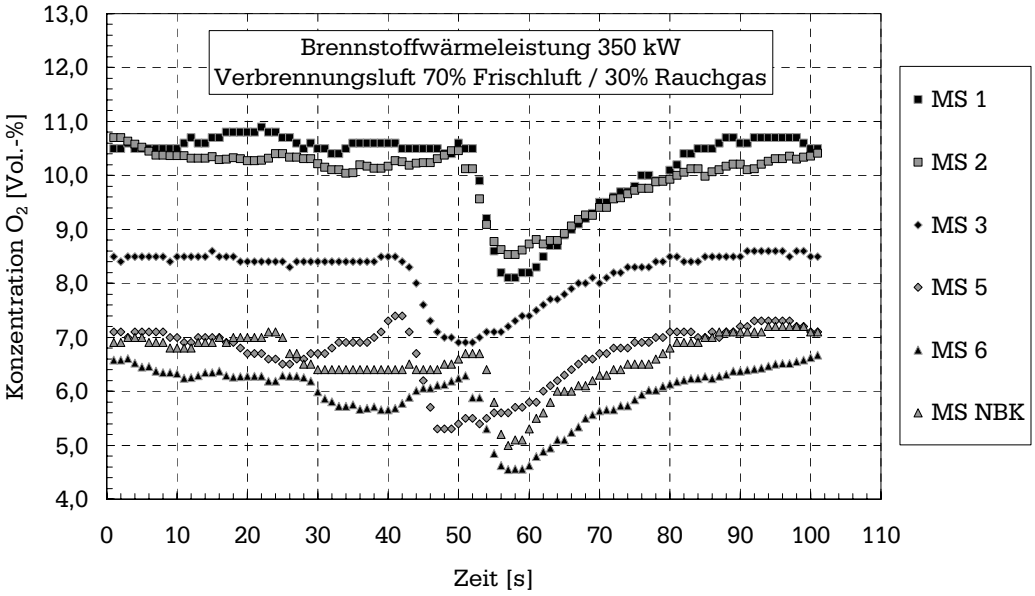


Bild 4.7: Messwertverläufe von Tracermessungen an unterschiedlichen Messorten in der Zykloidfeuerung bei dem angegebenen Betriebspunkt

Die Höhe der Sauerstoffkonzentration, die in den verschiedenen Messstutzen gemessen wurde, ergab sich in Abhängigkeit des gewählten Betriebspunktes und der daraus resultierenden Luftstufung. Die Betriebsweise der Zykloidfeuerung und die Ergebnisse der Messungen vertikaler lokaler Gaskonzentrationen werden in Kap. 4.4.4 näher erläutert. Die zeitlichen Schwankungen der Sauerstoffkonzentration bei stationärem Anlagenbetrieb resultieren hauptsächlich aus der Art der Brennstoffdosierung. Es befindet sich eine Zellenradschleuse als Flammenrückschlag- und Druckstoßsicherung zwischen dem volumetrischen Brennstoffdosierer und dem Brennstofffallrohr. Bereits während der Messdurchführung wurde darauf geachtet, dass die Messwertverläufe reproduzierbar sind und Abweichungen durch betriebsbedingte Schwankungen nicht erfasst werden. Gegebenenfalls erfolgte eine Wiederholung der Messung.

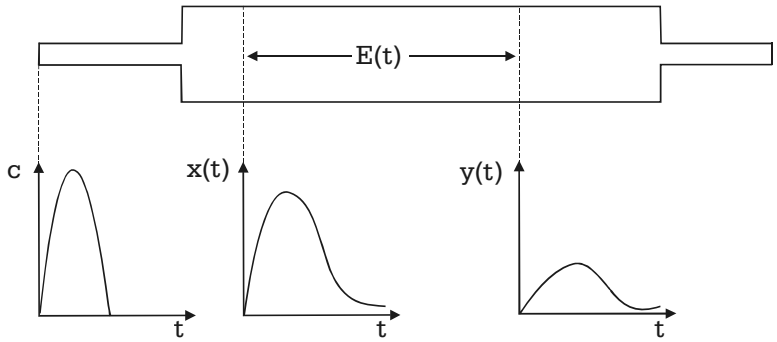


Bild 4.8: Gleichzeitige Messung von Ein- und Ausgangssignal bei der Verwendung einer Pulsfunktion als Tracerfunktion [153]

In [153] wird eine Methode zur Ermittlung der Kesselanzahl für eine beliebige Eingangsfunktion mit Hilfe einer Messung der Antwortfunktion an zwei Stellen im Reaktor beschrieben.

Die Vorgehensweise und die theoretischen Zusammenhänge wurden in [154, 155, 156] vorgestellt. In Bild 4.8 ist die gleichzeitige Messung von Ein- und Ausgangssignal schematisch dargestellt [153]. Es werden das Eingangssignal x(t) an der ersten Messstelle und das Ausgangssignal y(t) an der zweiten Messstelle betrachtet, die durch Gleichung (4.12) miteinander verknüpft sind.

$$\int_0^\infty x(t)\,dt = \int_0^\infty y(t)\,dt = 1 \qquad (4.12)$$

Die Eingangsfunktion wird in eine bestimmte Anzahl von Einzelelementen aufgeteilt, die alle durch die Verweilzeitdichtefunktion E(t) innerhalb des Messvolumens beeinflusst werden. Jedes Element B des Kurvenverlaufs des Ausgangssignals, das zum Zeitpunkt t' an der zweiten Messstelle erfasst wird, wird aus den gekennzeichneten Teilelementen von B des Eingangssignals gebildet, Bild 4.9. Unter Berücksichtigung, dass der zu untersuchende Reaktor ein offenes System (beidseitig offener Reaktor mit konstanter Dispersion) darstellt, können die Gleichungen (4.13) für die hydrodynamische Verweilzeit und (4.14) für die Varianzen der Eingangs- und Ausgangsfunktion (x(t) und y(t)) aufgestellt werden [153, 154, 155, 156].

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_y - \bar{\tau}_x \qquad (4.13) \qquad\qquad \sigma^2 = \sigma_y^2 - \sigma_x^2 \qquad (4.14)$$

In [153] wird diese Vorgehensweise für die Ermittlung der Anzahl K der zwischen den beiden Messstellen befindlichen Rührkessel anhand eines experimentellen Beispiels vorgestellt. Für eine Flüssigkeits-Feststoff-Wirbelschicht wird durch die gleichzeitige Messung von Eingangs- und Ausgangssignal für einen Längenabschnitt von 1,59 m und mittels der Gleichungen (4.10), (4.11), (4.13) und (4.14) die Rührkesselanzahl berechnet.

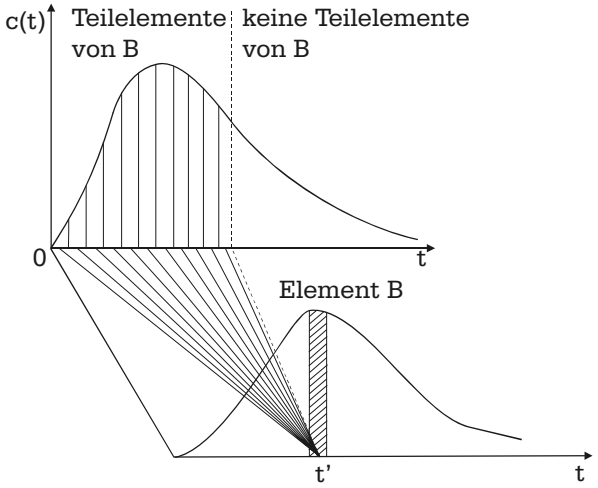


Bild 4.9: Zusammensetzung der Antwortfunktion bei Aufgabe einer beliebigen Eingangsfunktion [153]

Die Anwendung dieser Methode ist auch für den Fall möglich, wenn nur ein Messsystem zur Verfügung steht. Dabei wird zunächst das Eingangssignal reproduzierbarer Betriebs- und Messeinstellungen erfasst und im Anschluss daran eine Messung an der zweiten Messstelle (Ausgangssignal) durchgeführt. Des Weiteren kann die Mess- und Auswertemethode bei der Berücksichtigung der Eigencharakteristik der Messsonden verwendet werden. Das Verweilzeitverhalten des Messsondensystems ist dem eigentlich interessierenden Messsignal stets

vorgeschaltet. Das Messsignal an der jeweiligen Messstelle setzt sich aus der Reihenschaltung der Signale des Messsystems und des Reaktorverhaltens, hervorgerufen durch die Reaktorströmung, zusammen. Unter der Anwendung der Gleichungen (4.14) und (4.11) kann die Anzahl der Kessel in dem betrachteten Volumenabschnitt des Reaktors ermittelt werden. Das Signal des Messsondensystems entspricht hierbei dem Eingangssignal x(t) und das gemessene Signal im Reaktor dem Ausgangssignal y(t).

Auf der Grundlage der vorgestellten theoretischen Zusammenhänge und Betrachtungen sowie der Auswertemethode wurden die Verweilzeitmessungen an allen Messstutzen der Brennkammer und mit dem Messsondensystem in einem separaten Versuchsstand durchgeführt. Für beide Teilsysteme wurde die Anzahl K der Rührkessel ermittelt, aus deren Reihenschaltung sich die jeweiligen Systeme zusammensetzten. Mit Hilfe der definierten Versuchsparameter (Tabelle 4.2) wurden der Einfluss der Brennkammerlast und die Zusammensetzung der Verbrennungsluft als wesentliche, das Vermischungsverhalten der Zykloidbrennkammer beeinflussende Betriebsparameter in den Untersuchungen berücksichtigt.

Zum einen kann die Anzahl K der in Reihe geschalteten Rührkessel durch die zeitlich normierte Varianz mit Gleichung (4.11) berechnet werden und zum anderen können die theoretischen Kurvenverläufe der Verweilzeitsummen- oder Verweilzeitdichtefunktion einer durch die Anzahl K gekennzeichneten idealen Rührkesselkaskade mit den experimentellen Kurvenverläufen der Verweilzeitmessungen verglichen werden. Zur Veranschaulichung werden im Folgenden die Kurvenverläufe der Verweilzeitsummenfunktionen verwendet.

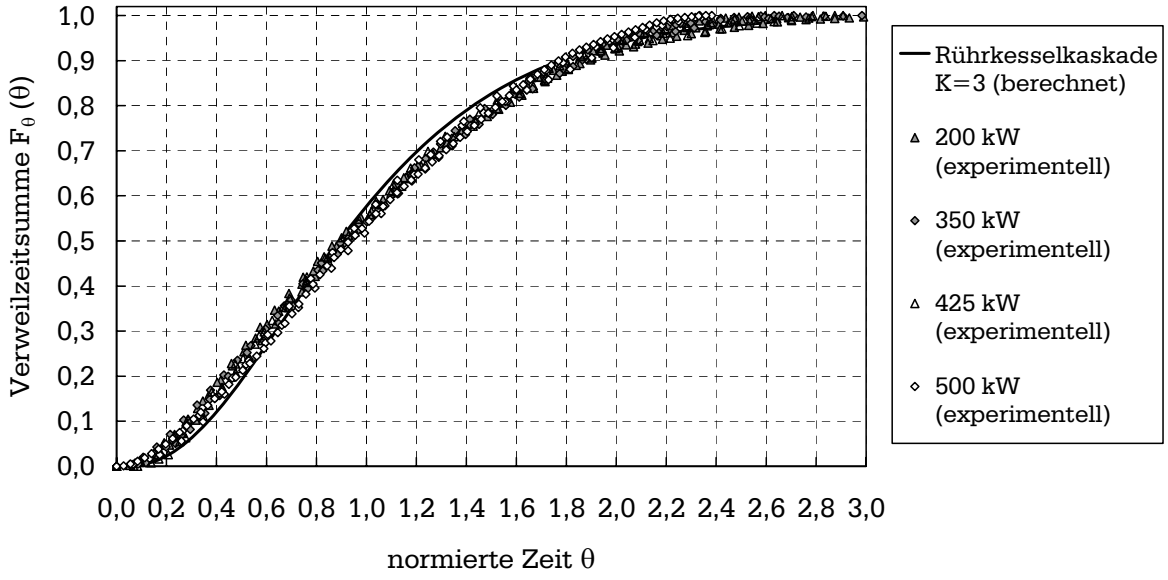


Bild 4.10: Experimentelle Verweilzeitsummenfunktionen (3 je Lastpunkt) unterschiedlicher Versuchsparameter im Vergleich mit einem theoretisch berechneten Kurvenverlauf (K = 3)

In Bild 4.10 sind für verschiedene Betriebseinstellungen (Brennstoffwärmeleistung und Zusammensetzung der Verbrennungsluft) der Zykloidfeuerung die experimentellen Verläufe der Verweilzeitsummenfunktion eingetragen. Dabei wurden die Funktionsverläufe für unterschiedliche Zusammensetzungen der Verbrennungsluft und Messorte zusammengefasst. Zusätzlich ist in Bild 4.10 der theoretisch berechnete Kurvenverlauf der Verweilzeitsummenfunktion für eine Kaskade von drei in Reihe geschalteten Rührkesseln eingezeichnet. Die

Ergebnisse zeigen, dass eine qualitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse mit dem theoretischen Kurvenverlauf (nur für ganze Zahlen K berechnet) möglich ist.

Unter Berücksichtigung der Auswertung aller Messungen an der Zykloidfeuerung kann zusammenfassend festgestellt werden, dass das Vermischungsverhalten durch die Zusammensetzung der Verbrennungsluft als Versuchsparameter nicht wesentlich beeinflusst wird. In Abhängigkeit des Messortes wurden ebenfalls qualitativ vergleichbare Kurvenverläufe bzw. Kesselanzahlen ermittelt, so dass die Ergebnisse für K in Abhängigkeit der Brennstoffwärmeleistung folgende tabellarische Übersicht (Tabelle 4.3) ergeben.

Lastpunkt	500 kW	425 kW	350 kW	200 kW
Messhöhe	Kesselanzahl K			
MS_1	3,39	3,29	2,98	2,37
MS_2	3,11	3,04	2,93	2,67
MS_3	3,86	2,49	3,06	3,22
MS_5	3,75	2,25	2,59	2,69
MS_6	3,43	3,06	2,63	2,51
MS_{nBK}	3,57	2,74	2,70	2,22
Mittelwert $\overline{K}$	3,52	2,81	2,82	2,62
Mittelwert $\overline{K}_{ges} = 2{,}94$				

Tabelle 4.3: Aus experimentellen Verweilzeituntersuchungen ermittelte Rührkesselanzahl aller Betriebseinstellungen

Es können für die jeweiligen Lastpunkte die Mittelwerte $\overline{K}$ gebildet werden. Für die Lastpunkte 425 kW und 350 kW sind die Ergebnisse vergleichbar. Zwischen dem Lastpunkt 500 kW und 200 kW ergibt sich eine Differenz von nahezu einem Kessel. Werden die Mittelwerte $\overline{K}$ zu einem Wert $\overline{K}_{ges}$ zusammengefasst, ergibt sich eine Kesselanzahl von 2,94.

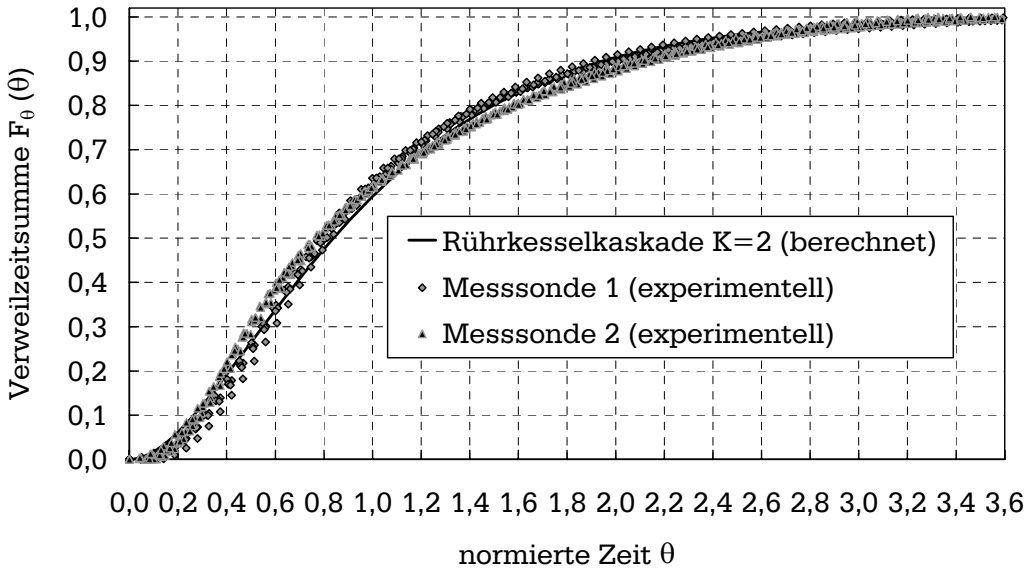


Bild 4.11: Zeitverhalten des Messsondensystems (experimentelle Verweilzeitsummenfunktionen im Vergleich mit theoretisch berechnetem Kurvenverlauf)

Um ein Gesamtergebnis zu erhalten, werden im Folgenden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Eigencharakteristik des Messsondensystems erläutert. In Bild 4.11

sind die experimentellen Verweilzeitsummenfunktionen $F(\theta)$ für beide Messsonden und ein theoretisch berechneter Kurvenverlauf von einer aus zwei Rührkesseln bestehenden Rührkesselkaskade eingetragen. Die experimentellen Kurvenverläufe können ebenfalls mit den theoretisch berechneten Werten dargestellt werden. Werden mit Hilfe der Verweilzeitauswertung und der Gleichung (4.11) die Werte für die Kesselanzahl berechnet, erhält man die Übersicht in Tabelle 4.4. Die mittlere Kesselanzahl $\overline{K}$ für die Messsonde 1 beträgt 2,05. Für die Messsonde 2 kann für $\overline{K}$ ein Wert von 1,89 ermittelt werden, so dass beide Mittelwerte einen Wert von $\overline{K}_{ges} = 1{,}97$ ergeben.

	Kesselanzahl K	
Messung	Messsonde 1	Messsonde 2
1	2,06	1,92
2	1,89	1,91
3	1,90	1,78
4	2,03	2,04
5	2,46	1,82
6	2,05	1,85
7	1,82	1,84
8	1,97	1,89
9	2,16	1,79
10	2,21	1,81
11	2,02	2,08
Mittelwert $\overline{K}$	2,05	1,89
Mittelwert $\overline{K}_{ges} = 1{,}97$		

Tabelle 4.4: Experimentell bestimmte Rührkesselanzahl des Messsondensystems unter Einsatz der Messsonde 1 und 2

Werden nun die Gleichungen (4.14) und (4.11) angewendet, kann für die Zykloidbrennkammer der Zusammenhang in Gleichung (4.15) aufgestellt werden.

$$\overline{K}_{ZBK} = \frac{1}{\overline{\sigma}^2_{\theta,y}} - \frac{1}{\overline{\sigma}^2_{\theta,x}} = \overline{K}_y - \overline{K}_x = 2{,}94 - 1{,}97 \cong 1{,}0 \qquad (4.15)$$

Aus den gezeigten Ergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ableiten, dass sich auf Grund der turbulenten Zyklonströmung und der lokalen Rückströmungsgebiete (Rückvermischung) ein nahezu ideales Vermischungsverhalten über das gesamte Brennkammervolumen einstellt, das annähernd mit dem Vermischungsverhalten eines idealen Rührkessels übereinstimmt. Dadurch können auch die vergleichbaren Ergebnisse an unterschiedlichen Messstutzen begründet werden. In einem Rührkesselreaktor wird an jeder beliebigen Stelle im Reaktorvolumen, also unabhängig von der Messhöhe des jeweiligen Messstutzens, eine homogene, einheitliche Vermischungsintensität erreicht. Die Kurvenverläufe der Verweilzeitsummenverteilung sind qualitativ vergleichbar und die Kesselanzahl ist ebenfalls annähernd gleich groß. In jedem Fall muss die Eigencharakteristik bzw. das Zeitverhalten des Messsondensystems experimentell bestimmt und, wie gezeigt, berücksichtigt werden.

Abschließend sei angemerkt, dass alle Kurvenverläufe der Intensitätsfunktionen bewertet wurden. In den Bildern 4.12 und 4.13 sind je ein Beispiel der Intensitätsfunktion $\lambda(\theta)$ von Verweilzeitmessungen an der Zykloidbrennkammer und des Messsondensystems gezeigt.

Die konstanten Anstiege der Kurven zeigen, dass keine Strömungsanomalien wie Totzonen oder Kurzschlussströmungen auftraten (siehe Kap. 4.2.2).

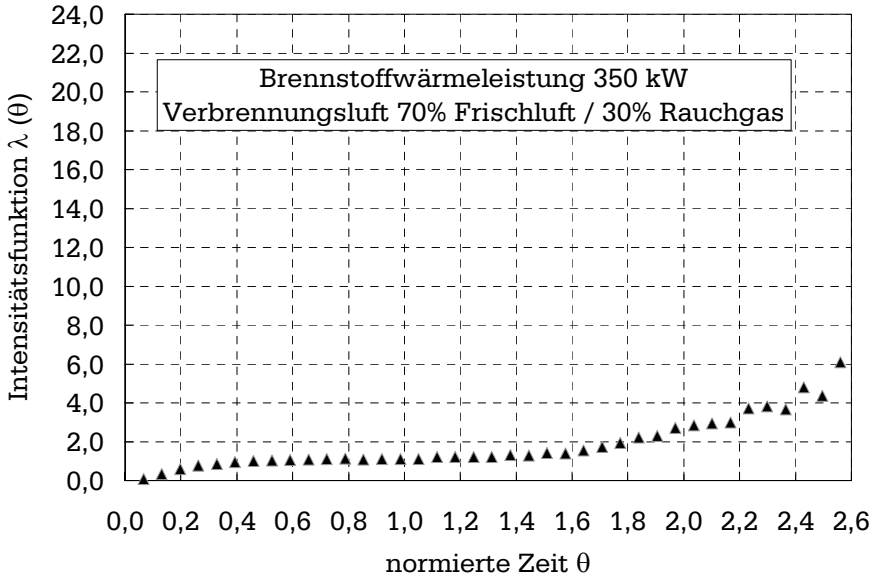


Bild 4.12: Intensitätsfunktion der Verweilzeitmessung an der Zykloidbrennkammer

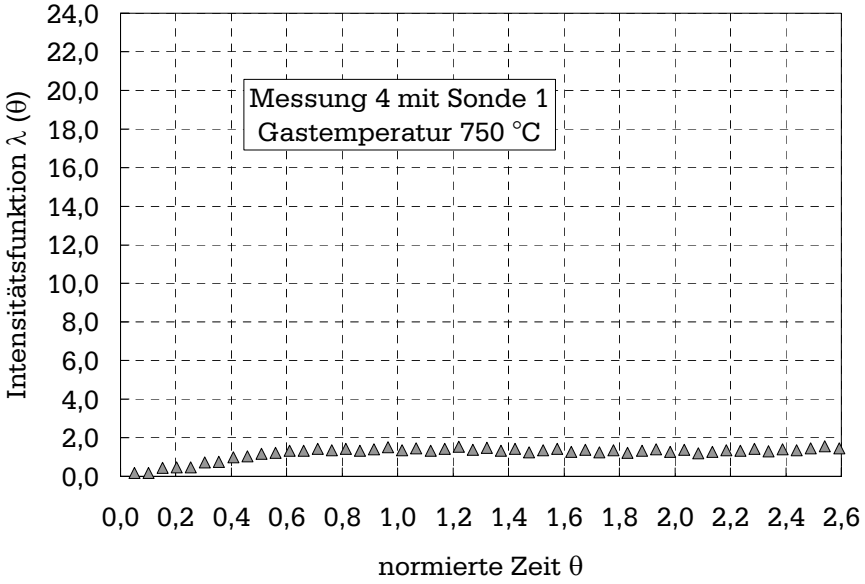


Bild 4.13: Intensitätsfunktion der Verweilzeitmessung des Messsondensystems

4.2.4 Schlussfolgerungen und Auswahl des Reaktortyps für den Modellansatz

Mit den experimentellen Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der Zykloidbrennkammer war der Nachweis zu führen, ob die in Kapitel 3.1 aufgestellten Modellvorstellungen zum Reaktortyp zutreffend sind. Es wurde ein Modellansatz auf der Grundlage einer Reihenschaltung einer bestimmten Anzahl K idealisierter Rührkessel angenommen. Mit Hilfe von Tracermessungen an der Zykloidbrennkammer konnte das Verweilzeitverhalten experimentell bestimmt werden. Die Auswertung der Untersuchungen lässt die Aussage zu, dass die Zykloidbrennkammer hinsichtlich des Strömungs- bzw. Vermischungsverhaltens insgesamt

als ein Rührkessel abgebildet werden kann. Unter diesen Voraussetzungen ist der Modellansatz zulässig.

Ziel der Modellierung ist die mathematische Beschreibung der ablaufenden Verbrennungsreaktion einschließlich der Schadstoffkomponenten SO_2, NO_X und CO unter Berücksichtigung der charakteristischen Betriebsparameter und -bedingungen. Das gesamte Brennkammervolumen ist aus Sicht des Strömungs- und Vermischungsverhaltens mit einem Rührkessel vergleichbar. Um die Brennkammergeometrie und die verfahrenstechnische Auslegung zu berücksichtigen, muss eine geeignete Aufteilung des Reaktorvolumens durchgeführt werden. Hinsichtlich der gestuften Verbrennungsführung erfolgt daher eine Orientierung an der Stoffstromzuführung. Das Reaktor- bzw. Brennkammervolumen wird in unterschiedlich große Zellen aufgeteilt, die sich wiederum vom Vermischungs- und Strömungsverhalten mit dem des Rührkessels abbilden lassen. Somit können die zeitlich ablaufenden Reaktionen mit den entsprechenden Betriebs- und Reaktionsbedingungen erfasst werden. Der Modellansatz konnte mit Hilfe experimenteller Untersuchungen bestätigt werden (Kap. 4.2.3). Die gesamte Modellstruktur einschließlich der Modellannahmen wurden in den Kap. 3.2.1 und 3.2.2 ausführlich beschrieben.

4.3 Bestimmung reaktionskinetischer Parameter

4.3.1 Messungen mit dem thermogravimetrischen Analysesystem

Die Erfordernis eigener reaktionskinetischer Untersuchungen wurde in Kap. 2.1.4 aus den Ergebnissen des Literaturstudiums abgeleitet. Die Versuchsplanung dieser Untersuchungen richtete sich nach den Betriebs- und Feuerungsparametern der Zykloidbrennkammer und dem Brennkammergesamtmodell. Als wesentliche Parameter wurden der Sauerstoffpartialdruck, die Temperatur und die Partikelgröße variiert. Die Aufteilung der Partikelgrößenklassen wurde im Kap. 3.6.1 in Tabelle 3.1 erläutert.

Der mögliche Betriebstemperaturbereich der Zykloidbrennkammer (Brennkammeraustrittstemperatur) liegt zwischen 850 °C und 1.000 °C. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen zur Entwicklung der Zykloidfeuerung [8] wurden mit Hilfe der Betriebsmesstechnik vertikale Temperaturverläufe gemessen und lokale Temperaturspitzen bis zu 1.100 °C ermittelt. Der für die Untersuchungen an dem thermogravimetrischen Analysesystem relevante Temperaturbereich wurde auf 850 °C bis 1.100 °C festgelegt. Die Variation der Temperatur erfolgte mit einer Schrittweite von 50 K.

Partikelgrößenklassen 0 – 0,125 mm / 0,125 – 0,5 mm / 0,5 – 1,25 mm / 1,25 – 2,0 mm / 2,0 – 4,0 mm / 4,0 – 6,3 mm							
Gaszusammensetzung des Reaktionsgases in [Vol.-%]							
Sauerstoff (O_2)	20,9	17,5	14,0	10,5	7,0	3,5	1,5
Kohlendioxid (CO_2)	0	2,9	6,1	9,1	12,2	15,3	17,0
Stickstoff (N_2)	79,1	79,6	79,9	80,4	80,8	81,2	81,5
Temperaturbereich 850 °C / 900 °C / 950 °C / 1.000 °C / 1.050 °C / 1.100 °C							

Tabelle 4.5: Versuchsparameter der reaktionskinetischen Untersuchungen

Um die Reaktionsordnung der Gaskomponente Sauerstoff experimentell zu bestimmen, wurde die Volumenkonzentration zwischen 20,9 Vol.-% und 1,5 Vol.-% variiert. Das Reaktionsgas setzte sich aus den drei Komponenten Sauerstoff, Kohlendioxid und Stickstoff zusammen. Entsprechend der Verbrennungsrechnung und der experimentellen Ergebnisse an der 0,5 MW_{th}-Zykloidbrennkammer wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgases bestimmt. In der Tabelle 4.5 ist ein Überblick zu den gewählten Versuchsparametern der reaktionskinetischen Untersuchungen gegeben.

Aus den definierten Parametervariationen ergab sich eine Versuchsmatrix von insgesamt 252 erforderlichen Messungen, die im Rahmen einer Studienarbeit durchgeführt und ausgewertet wurden [141]. Eine weiterführende Bewertung und Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter als Eingabegrößen für das Einzelkornabbrandmodell erfolgte im Rahmen dieser Arbeit (Kap. 4.3.2 und 4.3.3).

Unter Berücksichtigung der gewählten Betriebsweise des TGA-Systems (hohe Aufheizrate) und der möglichen Randbedingungen bzw. Betriebsparameter wurde ein Standardversuch definiert. Dabei musste ein vergleichbares Messergebnis hinsichtlich des zeitlichen Masseverlustes der Probenmasse bei einer Messwiederholung, also die Reproduzierbarkeit bei denselben Betriebsparametern, erreichbar sein. In den Bildern 4.14 und 4.15 sind zwei Beispiele des Masseverlustes über der Zeit im TGA-System gezeigt. Als konstante Parameter wurden eine Ofentemperatur von 900 °C, ein Reaktionsgasdurchfluss von insgesamt 100 ml/min und eine Partikelgröße der Lausitzer Trockenbraunkohle im Bereich 0,25 – 1,0 mm ausgewählt. Die Tiegelgröße, die Füllhöhe und die Verwendung des Tiegeldeckels wurden variiert. Ausgehend von den gesamten Ergebnissen zur Bestimmung des Standardversuches wurden die folgenden optimalen Betriebsparameter, bei denen ein reproduzierbarer Messverlauf erreichbar war (Bild 4.15), ermittelt [141]:

- 100 ml/min Reaktionsgasdurchfluss,
- 900 µl-Tiegelgröße (ohne handelsüblichen Deckel verwendet) und
- Füllmenge ca. 100 mg (mit separater Laborwaage abgewogen).

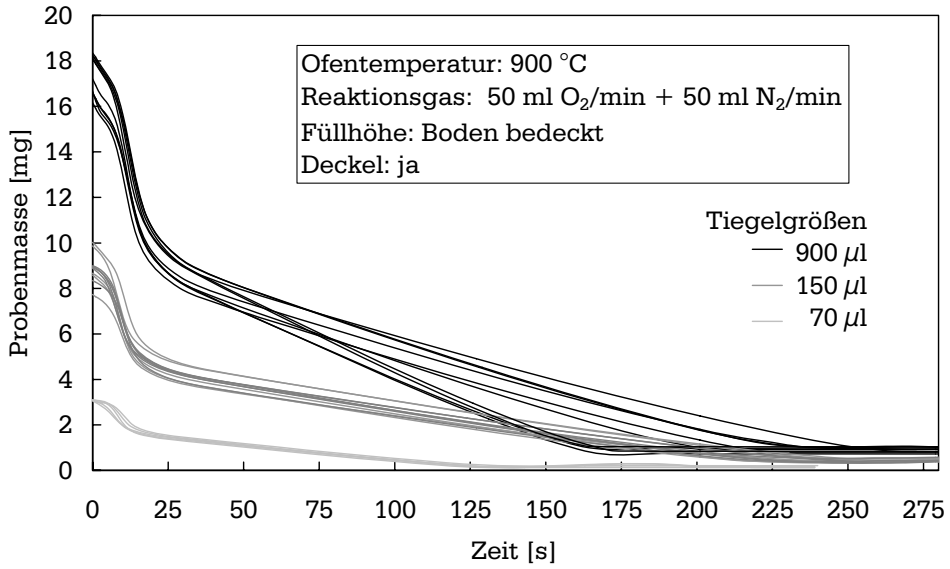


Bild 4.14: Nicht reproduzierbare Ergebnisse des Masseverlustes für Lausitzer Trockenbraunkohle mit der Korngröße 0,25 – 1,0 mm (Definition Standardversuch) [141]

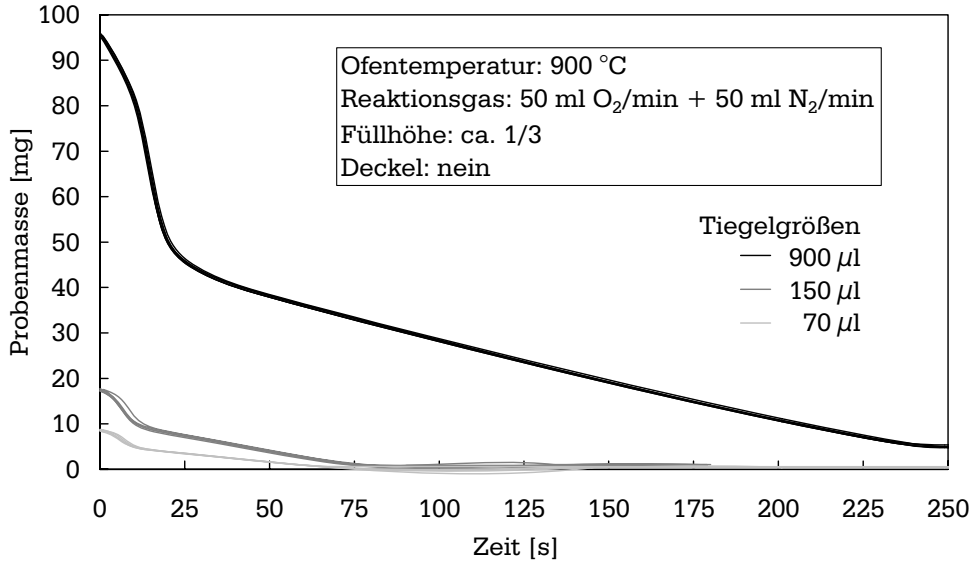


Bild 4.15: Reproduzierbare Ergebnisse des Masseverlustes für Lausitzer Trockenbraunkohle mit der Korngröße 0,25 – 1,0 mm (Definition Standardversuch) [141]

4.3.2 Auswertung und Ermittlung reaktionskinetischer Parameter

Aus den gewonnenen Rohmessdaten des zeitlichen Masseverlustes können nach der im Folgenden beschriebenen Auswertemethode die Aktivierungsenergie E_A, der Frequenzfaktor k_0 und die Reaktionsordnung ν bezüglich des Sauerstoffs bestimmt werden. Hinsichtlich der Reaktionsordnung sind in der Literatur unterschiedliche Vorgehensweisen zu finden. Einerseits werden Annahmen über die Größenordnung in Abhängigkeit der zu untersuchenden Brennstoffart getroffen [26, 35, 55, 77 u. v. a.], die sich auf Ergebnisse verschiedener Autoren beziehen und andererseits wird die Reaktionsordnung aus den Rohmesswerten kinetischer Untersuchungen bestimmt [52, 56] (Kap. 3.3.3).
Bei der Auswertung kinetischer Daten im Arrhenius-Diagramm werden jedoch die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor bestimmt, bei der die Kenntnis der Reaktionsordnung erforderlich ist. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass sich durch die Veränderung der Sauerstoffkonzentration unterschiedliche Partikeltemperaturen einstellen. Wiederum wird die Temperaturabhängigkeit der Brennstoffreaktivität durch die Aktivierungsenergie beschrieben, die bei der Bestimmung der kinetischen Parameter durch die Reaktionsordnung beeinflusst wird [52]. Liegen eigene experimentelle Daten aus kinetischen Untersuchungen vor, besteht die Möglichkeit, zumindest die Annahmen zu überprüfen oder gegebenenfalls die Werte für die Reaktionsordnung zu konkretisieren.

Ausgehend von Gleichung (3.50), die den zeitlichen Verlauf der Massenabnahme eines Einzelpartikels beschreibt, kann die Auswertung wie folgt vorgenommen werden. Unter der Voraussetzung einer isothermen Versuchsdurchführung folgt für die Gleichung (3.50)

$$\frac{d\,m_{P,C}}{d\,t} \approx \frac{\Delta\,m_C}{\Delta\,t} = -k_{eff} \cdot A_{PO} \cdot p_{O_2}^{\nu}, \tag{4.16}$$

woraus sich die Werte für k_{eff} bei der Kenntnis der Reaktionsordnung ν nach Umformen aus der Gleichung (4.17) ergeben.

$$k_{eff} = -\frac{\Delta m_C}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A_{PO} \cdot p_{O_2}^{\nu}} \tag{4.17}$$

Folgend können die logarithmierten Werte ln (k_{eff}) über der reziproken Temperatur 1/T im Arrhenius-Diagramm aufgetragen werden. Bei den sich ergebenden Funktionsverläufen entspricht der Anstieg der Gerade der Aktivierungsenergie und der jeweilige Schnittpunkt mit der y-Achse dem Frequenzfaktor [19]. Die Werte für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor können ausgehend vom Arrheniusansatz, Gleichung (3.53), demzufolge aus den Gleichungen (4.18) und (4.19) berechnet werden.

$$E_A = R_G \cdot \frac{\ln(k_{eff,2}) - \ln(k_{eff,1})}{1/T_1 - 1/T_2} \tag{4.18}$$

$$k_0 = k_{eff} \cdot \left(\exp\left(-\frac{E_A}{R_G \cdot T} \right) \right)^{-1} \tag{4.19}$$

Die Reaktionsordnung ν für die Berechnung der Werte k_{eff} wurde für die Lausitzer Trockenbraunkohle für alle Partikelgrößenklassen mit einem Wert von 0,37 zuvor bestimmt, was im nachfolgenden Kapitel 4.3.3 erläutert wird. Die jeweiligen Arrhenius-Diagramme sind in den Bildern 4.16 bis 4.21 dargestellt. Für die Partikelgrößenklassen 1 bis 5 zeichnen sich zwei Bereiche mit unterschiedlichem Kurvenanstieg ab (Bilder 4.16 bis 4.20). Dagegen kann beim Arrhenius-Diagramm der Partikelgrößenklasse 6 (Bild 4.21) nur ein Kurvenbereich dargestellt werden. Werden formal mit den Gleichungen (4.18) und (4.19) die Werte für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor für beide Temperaturbereiche berechnet, ergibt sich die Übersicht in Tabelle 4.6.

Partikelgrößenklasse in [mm]	Aktivierungsenergie E_A in [kJ/mol]		Frequenzfaktor k_0 in [kg/m²sPa^{0,37}]	
	Temperaturbereich		Temperaturbereich	
	850 °C – 950 °C	1.000 °C – 1.100 °C	850 °C – 950 °C	1.000 °C – 1.100 °C
0 – 0,125	40,527	9,027	8,07382	0,36562
0,125 – 0,5	42,234	8,690	0,35514	0,01311
0,5 – 1,25	46,742	11,657	0,06782	0,00214
1,25 – 2,0	45,774	18,028	0,01698	0,00107
2,0 – 4,0	45,708	16,480	0,00463	0,00027
4,0 – 6,3	33,590	33,590	0,00035	0,00035

Tabelle 4.6: Experimentell ermittelte Werte für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor für alle Partikelgrößenklassen und beide Temperaturbereiche

In Kapitel 2.1.3 wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beim Einzelkornabbrand und in diesem Zusammenhang die auftretenden drei charakteristischen Bereiche für den Reaktionsmechanismus erläutert (Bild 2.2). Für die Partikelgrößenklassen 1 bis 5 der untersuchten Lausitzer Trockenbraunkohle ergaben sich aus den gemessenen Abbrandverläufen zwei der charakteristischen Bereiche. Bezüglich der Bilder 4.16 bis 4.20 liegt folglich im linken Diagrammbereich (1.373 K bis 1.273 K) der Reaktionsmechanismus der Grenzfilmdiffusion und im rechten Diagrammbereich (1.223 K bis 1.123 K) Porendiffusion vor. Für den Übergang von Grenzfilmdiffusion auf Porendiffusion findet man in der Literatur Temperaturen zwischen 1.250 K bis 1.200 K [22, 25, 32, 45], die in Bild 2.2 angegeben sind.

Innerhalb dieses Übergangsbereiches überlagern sich beide Mechanismen und eine eindeutige lineare Abhängigkeit tritt nicht auf. Im Bereich II ist die Porendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Verbrennungsreaktion. Der erforderliche Sauerstoff muss in die Porenstruktur der Braunkohlepartikel diffundieren und in entgegengesetzter Richtung verlassen die Reaktionsprodukte die Reaktionszone in die Partikelumgebung. Die Aktivierungsenergien liegen für die Partikelgrößenklassen 1 bis 5 im Bereich zwischen 40,5 kJ/mol und 45,7 kJ/mol. Wird dagegen die ablaufende Verbrennungsreaktion geschwindigkeitsbestimmend durch die Grenzfilmdiffusion beeinflusst, fällt die Aktivierungsenergie auf Werte von 9,0 kJ/mol bis 18,0 kJ/mol. Im Bereich der Grenzfilmdiffusion ist auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit die Sauerstoffkonzentration im Porensystem der Partikel gegen Null abgefallen und es müssen die Edukte und Produkte der Verbrennungsreaktion in die das Partikel umgebende Grenzschicht diffundieren.

Bei der Auswertung und Bewertung der vorgestellten Ergebnisse ist zu beachten, dass die Porenstruktur und die zur Verfügung stehende Partikeloberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Verbrennungsreaktion und den sich ausbildenden Reaktionsmechanismus besitzen. Im realen Verbrennungsprozess nimmt die Partikeloberfläche einschließlich der Porenstruktur mit zunehmender Zeit ab. In der Modellvorstellung zum Einzelkornabbrand und im Rahmen der Auswertung der reaktionskinetischen Untersuchungen wurden die Braunkohlepartikel idealisiert als kugelförmig betrachtet. Die Partikeloberfläche ergibt sich daher aus der Partikeloberfläche der Kugel mit dem mittleren Partikeldurchmesser der jeweiligen Partikelgrößenklasse.

Des Weiteren erfolgte für die reaktionskinetischen Untersuchungen der Einsatz der Lausitzer Trockenbraunkohle im Anlieferungszustand. Die Brennstoffproben wurden vor den Messungen nicht pyrolysiert, so dass Veränderungen der Porenstruktur durch das Verdampfen des Wassergehaltes und das Austreiben sowie Abbrennen der flüchtigen Bestandteile in den Ergebnissen enthalten sind.

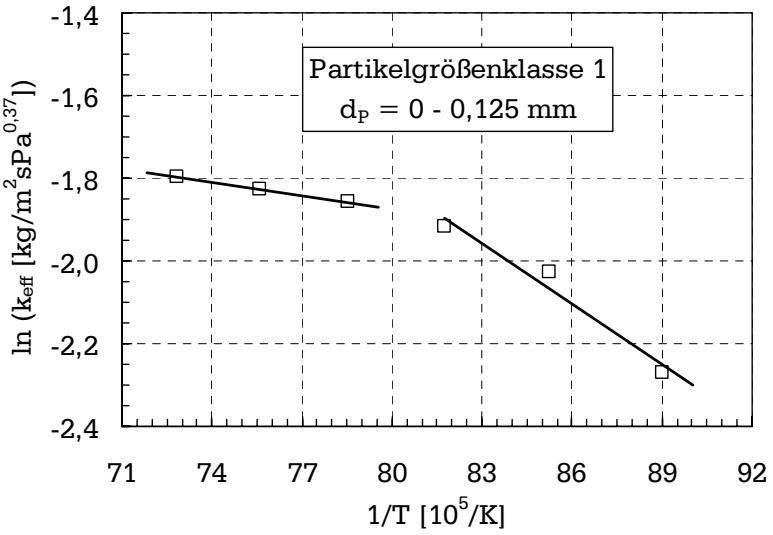


Bild 4.16: Arrhenius-Diagramm für die Partikelgrößenklasse 1

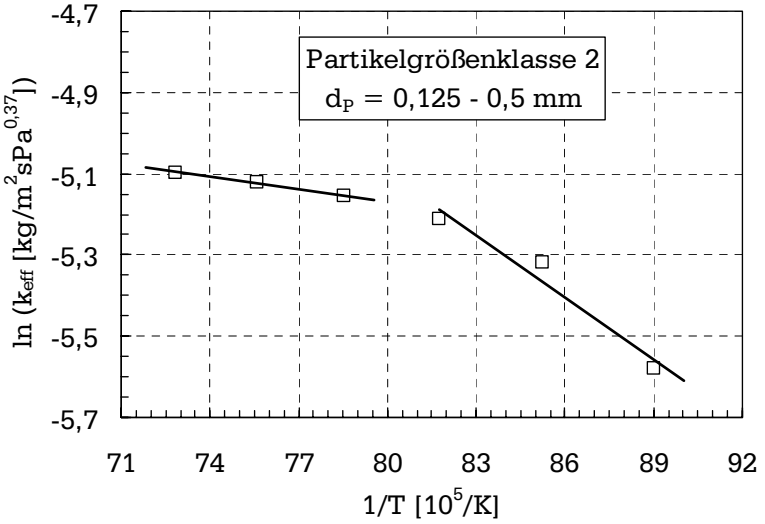


Bild 4.17: Arrhenius-Diagramm für die Partikelgrößenklasse 2

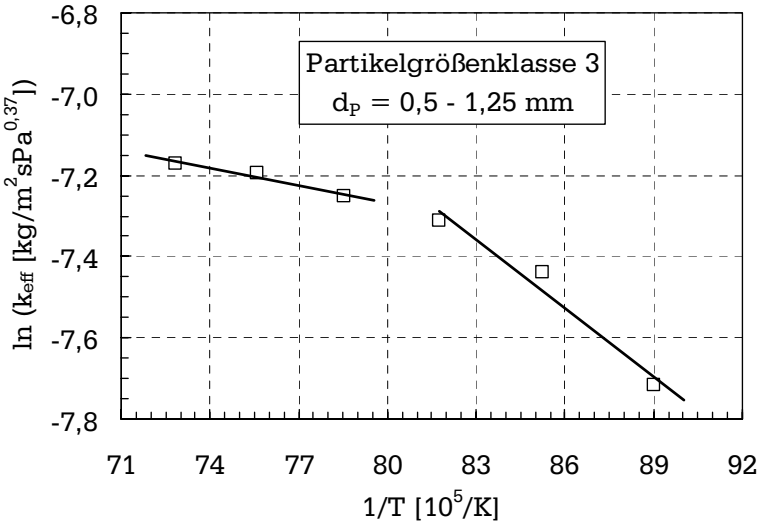


Bild 4.18: Arrhenius-Diagramm für die Partikelgrößenklasse 3

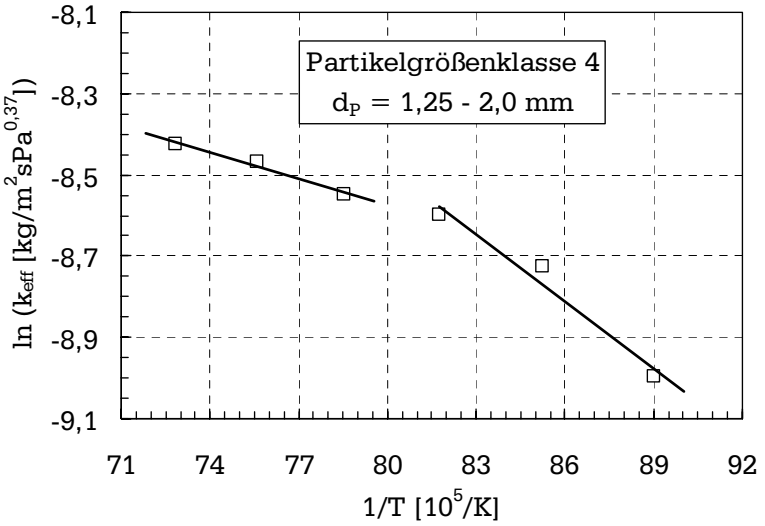


Bild 4.19: Arrhenius-Diagramm für die Partikelgrößenklasse 4

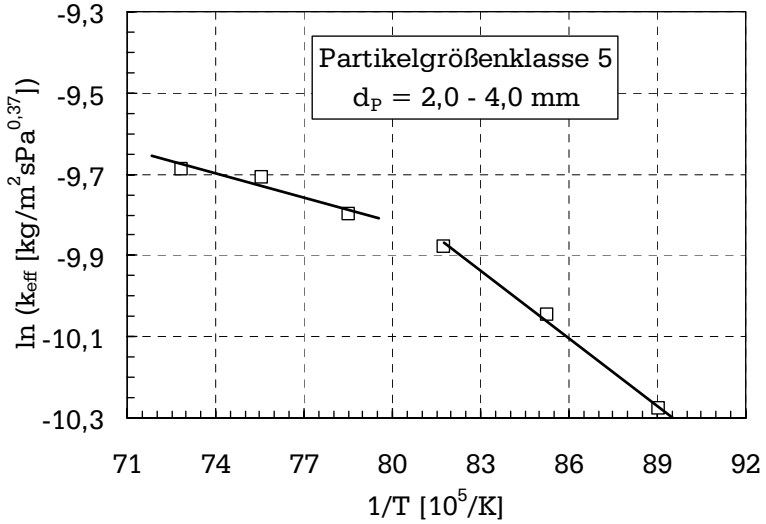


Bild 4.20: Arrhenius-Diagramm für die Partikelgrößenklasse 5

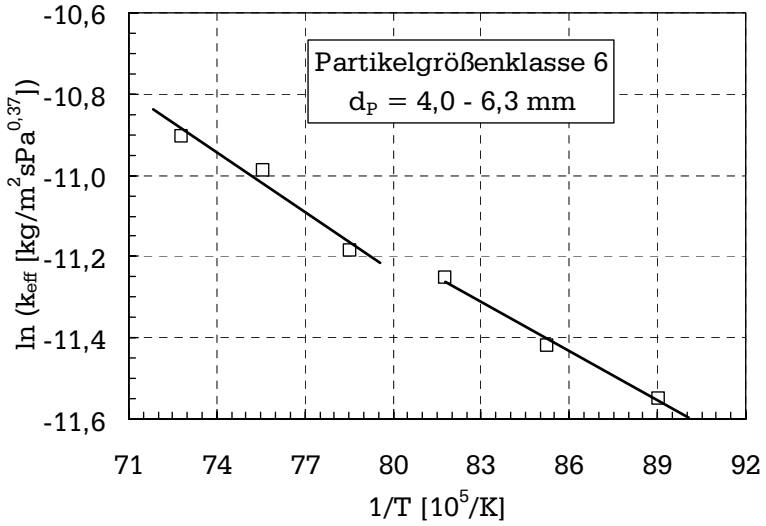


Bild 4.21: Arrhenius-Diagramm für die Partikelgrößenklasse 6

Für die Partikelgrößenklasse 6 existiert nur ein charakteristischer Bereich in Bezug auf den geschwindigkeitslimitierenden Reaktionsmechanismus (Bild 4.21). Es wurde eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 33,6 kJ/mol ermittelt, die den Reaktionsmechanismus der Porendiffusion kennzeichnet. Mit zunehmenden Partikelgrößen steigen die Transportwege für die Edukte und Produkte der Verbrennungsreaktion. Im Vergleich zu den kleineren Partikelgrößen liegt der Einfluss der Diffusion bereits bei niedrigeren Temperaturen vor. In den ermittelten Ergebnissen ist der Bereich der Porendiffusion zwischen 1.373 K und 1.123 K ausgeprägt. Die Aktivierungsenergie liegt unterhalb der Größenordnung für die Partikelgrößenklassen 1 bis 5. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass sich zwei Einflussgrößen überlagern. Zum einen lassen die heterogenen Braunkohlepartikel mit zunehmender Partikelgröße eine ebenfalls zunehmende Porengrößen erwarten, in der sich ein geringerer Widerstand für die Porendiffusionsvorgänge äußert und zum anderen nimmt die Ascheschicht mit fortschreitender Reaktion zu. Die Ascheschicht bildet für den Bereich der höheren Temperaturen ab ca. 1.250 K einen höheren Transportwiderstand für die Diffusionsprozesse. Für die Partikelgrößenklassen 1 bis 5 kann jedoch der Einfluss der Ascheschicht ebenfalls

nicht ausgeschlossen werden. Eine abschließende Beurteilung bzw. Aufklärung der erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Partikelgrößenklasse kann in der zur Entwicklung vorgeschlagenen Laboranlage für reaktionskinetische Untersuchungen erfolgen (Kap. 2.1.4). Bei experimentellen Messungen in der konzipierten Anlage, die dem Feuerungsprinzip der Zykloidbrennkammer entspricht und damit nahezu ein ideales Rührkesselverhalten möglich ist, wird die sich bildende Ascheschicht auf Grund der hohen Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Gas abgetragen. Dadurch wird der Reaktionsablauf für die reaktionskinetischen Untersuchungen den realen Feuerungsbedingungen angenähert. In der thermogravimetrischen Untersuchungsmethodik reagieren die im Ofen befindlichen Brennstoffpartikel mit dem Reaktionsgas in einer ruhenden Feststoffschüttung. Zu beachten ist weiterhin, dass – wie bereits erwähnt – das Austreiben und die Verbrennung der flüchtigen Bestandteile im Reaktionstiegel stattfindet. Dadurch werden die kleineren Partikel durch die freigesetzte thermische Energie rascher aufgewärmt als größere Partikel, was den Reaktionsablauf der Restkoksverbrennung beeinflusst.

Abschließend kann festgehalten werden, dass eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit mit den ermittelten reaktionskinetischen Parametern für die Partikelgrößenklassen 1 bis 5 möglich ist. Anhand der erzielten Ergebnisse konnten die temperaturabhängigen Reaktionsmechanismen aufgezeigt werden. Die Ergebnisse für die Partikelgrößenklasse 6 müssen differenzierter betrachtet und gegebenenfalls für die Modellrechnungen angepasst werden. Die gewählte Untersuchungsmethodik ist für die Ermittlung reaktionskinetischer Parameter als Eingangsgrößen für ein Einzelkornabbrandmodell prinzipiell sehr gut geeignet.

4.3.3 Bestimmung der Reaktionsordnung

Der Einzelkornabbrand eines Brennstoffpartikels ist von der Partikeloberfläche, der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und vom Sauerstoffpartialdruck abhängig (Gleichung (3.50)). Weiterhin tritt bezüglich der Gaskomponente Sauerstoff die Reaktionsordnung ν auf. Auf Grund von Literaturangaben kann für die Verbrennung von Braunkohle allgemein ein Wert von 0,5 erwartet werden [18, 33, 37, 52, 157].

Liegen experimentelle Ergebnisse von reaktionskinetischen Untersuchungen vor, kann mit Hilfe des Zusammenhangs in Gleichung (4.16) die Reaktionsordnung bestimmt werden. Hierzu ist es zunächst erforderlich, die Gleichung (4.16) zu logarithmieren, so dass die Gleichung (4.20) folgt.

$$\ln\left(\frac{\Delta m_C}{\Delta t}\right) = \nu \cdot \ln\left(p_{O_2}\right) + \ln\left(-k_{eff} \cdot A_{PO}\right) \tag{4.20}$$

Durch Auftragen der Werte der linken Seite der Gleichung (4.20) über der logarithmierten Sauerstoffkonzentration erhält man die Reaktionsordnung ν als Anstieg der linearen Kurvenfunktion. Es wurden die experimentell ermittelten Daten für mehrere Sauerstoffkonzentrationen einer bestimmten Temperatur verwendet, um einen repräsentativen Kurvenverlauf zu erhalten. Die Ergebnisdiagramme sind in den Bildern 4.22 bis 4.27 für alle untersuchten Temperaturen im Bereich zwischen 1.123 K und 1.373 K gezeigt. Es sind die Mittelwerte für die Reaktionsordnung ν aller sechs Partikelgrößenklassen eingetragen, die im Bereich von 0,47 bei 1.123 K bis 0,32 bei 1.373 K mit abfallender Tendenz variieren.

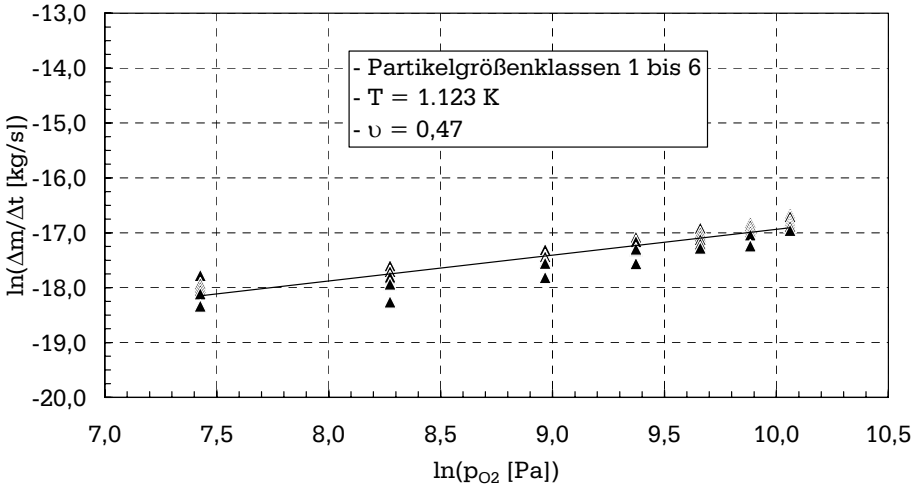


Bild 4.22: Bestimmung der Reaktionsordnung ν für die Temperatur 1.123 K

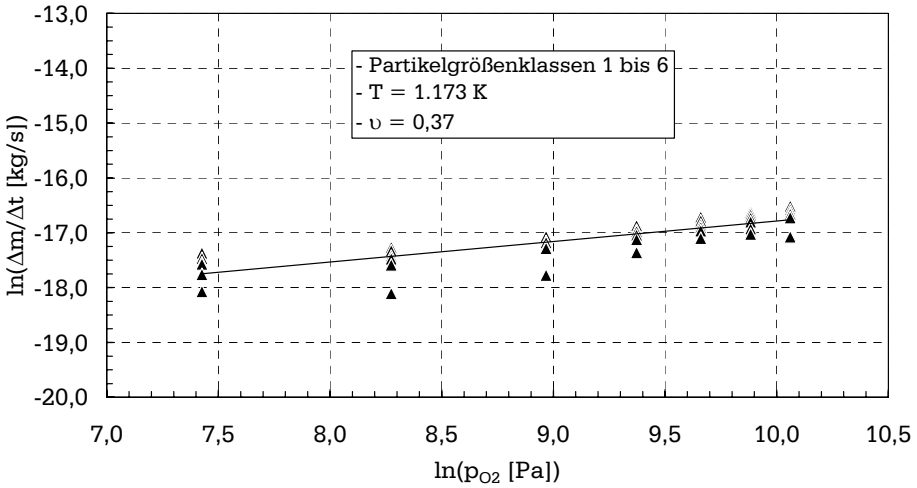


Bild 4.23: Bestimmung der Reaktionsordnung ν für die Temperatur 1.173 K

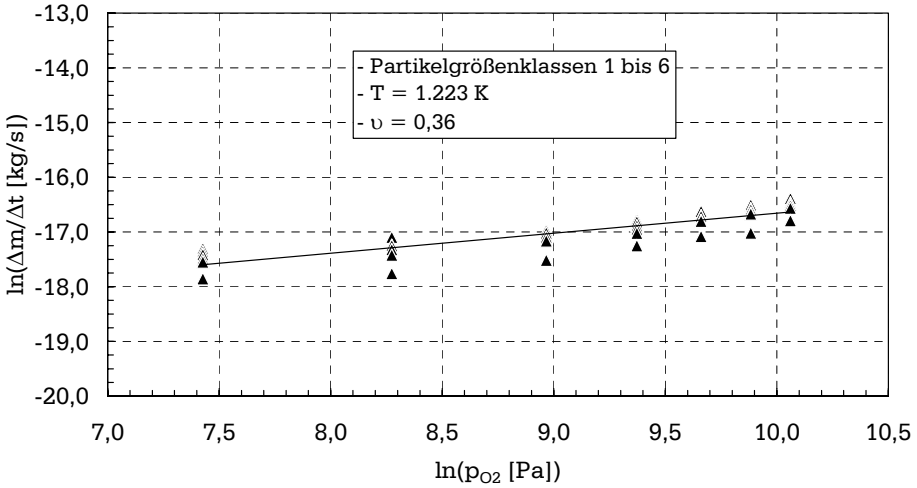


Bild 4.24: Bestimmung der Reaktionsordnung ν für die Temperatur 1.223 K

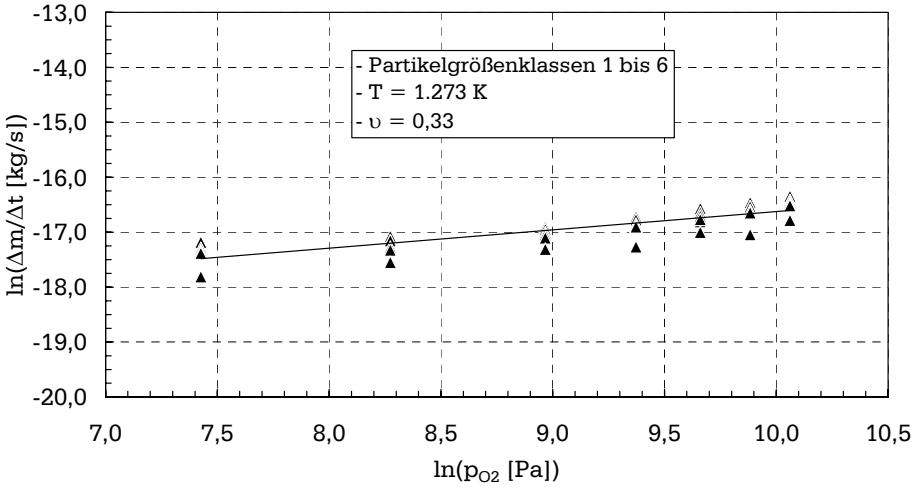


Bild 4.25: Bestimmung der Reaktionsordnung ν für die Temperatur 1.273 K

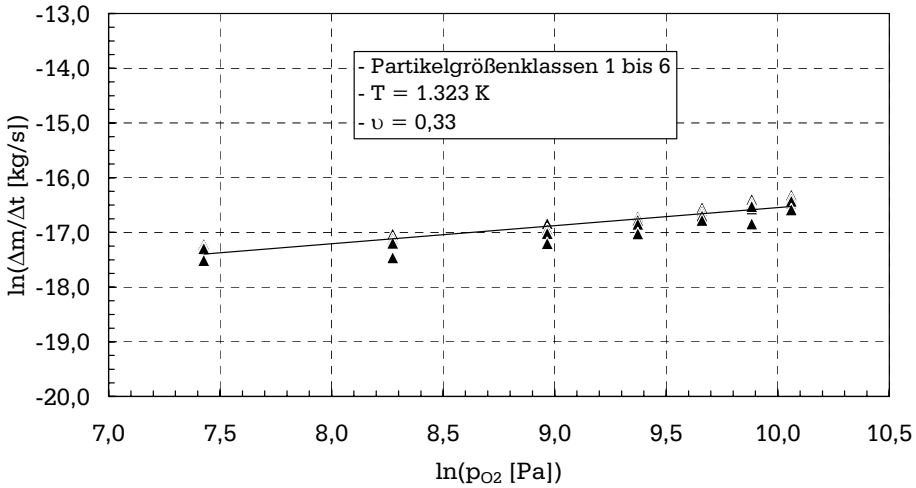


Bild 4.26: Bestimmung der Reaktionsordnung ν für die Temperatur 1.323 K

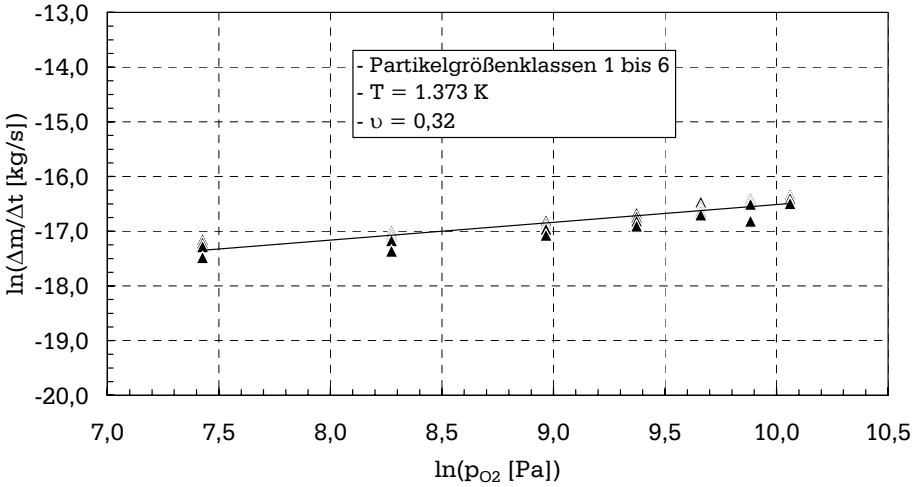


Bild 4.27: Bestimmung der Reaktionsordnung ν für die Temperatur 1.373 K

Die mittlere Reaktionsordnung von 0,47 für die Temperatur von 1.123 K entspricht in der Größenordnung dem aus der Literatur bekannten Wert von 0,5. Unter Berücksichtigung aller experimentell berechneten 36 Werte wird der arithmetische Mittelwert von 0,37 für ν in der vorliegenden Arbeit verwendet.

4.3.4 Vergleich mit Daten aus der Literatur

In der Literatur existieren eine Reihe von Arbeiten, die sich mit reaktionskinetischen Untersuchungen zur Charakterisierung der Abbrandgeschwindigkeit von Festbrennstoffen auseinandersetzen. Unter der Berücksichtigung der für die Zykloidfeuerung verwendeten Lausitzer Trockenbraunkohle und der bisher vorgestellten Ergebnisse zu den kinetischen Parametern erfolgt anhand der Werte aus der Literaturrecherche im Folgenden ein Vergleich bzw. eine Einordnung. Es muss in jedem Fall beachtet werden, dass auf Grund verschiedener Ausgangsparameter (Brennstoffzusammensetzung, Brennstoffaufbereitung, Partikelgröße, Porosität) und unterschiedlicher experimenteller Untersuchungsmethoden eine deutliche Schwankungsbreite bei den Ergebnissen zu erwarten ist. Eine allgemeine Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird erschwert, da für die Auswertung z. T. unterschiedliche Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffumsatzes verwendet werden.

Umfangreiche Literaturübersichten zu reaktionskinetischen Parametern und vergleichende Bewertungen hinsichtlich eigener Untersuchungsergebnisse werden beispielsweise in [26, 32, 33, 37, 45, 52] vorgestellt und diskutiert. Zur weiteren Vertiefung dieser umfangreichen Thematik wird auf die genannten Literaturstellen verwiesen. Zur Einordnung der eigenen Untersuchungsergebnisse zur Brennstoffkinetik wird der Schwerpunkt auf die Aktivierungsenergie gelegt. Sofern weitere vergleichbar ausgewertete Daten vorliegen, werden Ergebnisse zur Reaktionsordnung und zum Frequenzfaktor berücksichtigt (Tabelle 4.7).

Brennstoff-bezeichnung	Autor bzw. Quelle	E_A in [kJ/mol]	k_0 in [kg/m²sPa$^{\nu}$]	Reaktions-ordnung ν	Anmerkungen / Ergänzungen
Kohle allgemein	[34]	149,46	0,85961	1,0	Messung Parker / Hottel
Braunkohle allgemein	[18]	67,8	0,00093	0,5	Anhaltswerte
Niederlausitzer BK (11% Asche)	[52]	50,60	0,00106	0,5	experimentell ν = 0,41; $d_{P,m}$ = 79 – 212 µm
Niederlausitzer BK-Koks (11% Asche)	[52]	38,20	0,00115	/	experimentell ν = 0,51; $d_{P,m}$ = 55 – 159 µm
Braunkohle „Tagebau Brieske“	[51]	46,05	/	1,0	Untersuchungen im „Field“-Rohr
BK-Koks Tagebau „Brieske“	[158]	46,22 40,44	/	/	d_0 = 600 µm d_0 = 1.000 µm
BK Halle / Leipzig BK Hirschberg	[45]	13,0 – 19,9 14,5 – 21,5	/	1,0	Labor-WS, unterschiedliche Auswertemethoden
Braunkohle	[Hamor et al.]	68,18	0,00092	0,5	aus [37]
TBK-LAUBAG (11,6% Wasser)	[26]	20,65 21,98	/	1,0	d_P = 420 µm d_P = 1.800 µm
TBK-LAUBAG (11,6% Wasser)	[26]	9,54 8,24	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$ $3{,}6 \cdot 10^{-6}$	0,5	d_P = 420 µm d_P = 1.800 µm

Tabelle 4.7: Ausgewählte reaktionskinetische Parameter für Braunkohle aus der Literatur

In Bezug auf die Aktivierungsenergien ist eine gute Vergleichbarkeit mit den Werten von Liebscht [51], Koschack [52] und Karcz et al. [158] gegeben, die ebenfalls Lausitzer Braunkohle für ihre Untersuchungen eingesetzt haben. Auffallend sind die niedrigeren Aktivierungsenergien von Borghardt [26], der in seiner Ergebnisdiskussion für die Streuung der Messwerte u. a. den geringen Temperaturbereich der Untersuchungen von 150 K und die Untersuchungsmethode in einer Technikumanlage (geringere Reproduzierbarkeit) anführt.

4.4 Verbrennungsverhalten und Schadstoffemissionen der Zykloidfeuerung

4.4.1 Lastbereich und Betriebsweise

Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen mit der Verbrennung von Trockenbraunkohle in der Zykloidfeuerung wurden die Versuchsparameter für die experimentellen Untersuchungen festgelegt, in denen hauptsächlich die lokalen Gaskonzentrationen von O_2, CO, NO und SO_2 gemessen wurden. Für die Brennkammerlast wurden die Werte von 200 kW, 350 kW, 425 kW und 500 kW berücksichtigt, wobei auf Grund der hohen Zeitdauer für die Versuchsdurchführung die Lastfälle 350 kW und 500 kW vollständig in allen zur Verfügung stehenden Messebenen vermessen wurden. Für die beiden übrigen Betriebspunkte wurden Messungen in der Messebene MS_3 durchgeführt. Für den Nennlastbetriebspunkt 500 kW erfolgte für Vergleichszwecke (Änderung der Brennstoffcharakteristik) eine Messung in der Messebene MS_3 mit Referenzkohle aus der Betriebszeit des Forschungsvorhabens [8]. In vertikaler Richtung wurden 7 Einschubtiefen mit der Absaugsonde (Kap. 4.1.3) vermessen. Des Weiteren wurde für jeden Betriebspunkt die Zusammensetzung der Verbrennungsluft (5 Betriebseinstellungen) verändert. Eine Gesamtübersicht der Versuchsparameter zeigt Tabelle 4.8.
Bei der Versuchsdurchführung wurde für den jeweiligen Messstutzen bei konstanter Brennstoffwärmeleistung die Zusammensetzung der Verbrennungsluft in den 5 Stufen variiert und für die Messdauer von 10 Minuten die lokalen Gaskonzentrationen gemessen. Voraussetzung für die Durchführung der Messungen war ein stationärer Betriebspunkt der Anlage.

Brennkammerlast [kW]	Verbrennungsluft [Ma.-% FL / Ma.-% RG]	in radialer Richtung vermessene Messebene
200	100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 45/55	MS_3
350	100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 45/55	MS_1, MS_2, MS_3, MS_5, MS_6, MS_{nBK}
425	100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 45/55	MS_3
500	100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 45/55	MS_1, MS_2, MS_3, MS_5, MS_6, MS_{nBK}
Messungen an 7 radialen Einschubtiefen		
10 Minuten Messdauer bei stationärem Brennkammerbetrieb		

Tabelle 4.8: Versuchsparameter zur Ermittlung lokaler Gaskonzentrationen

Mit Hilfe der Betriebsmesstechnik können die Betriebspunkte anhand der vertikalen Temperaturprofile und der Emissionswerte im Rauchgas nach der Brennkammer bewertet werden. Weiterhin werden alle erforderlichen Stoffwerte mit der entsprechenden Betriebsmesstechnik erfasst (Kap. 4.1.3). Zur Bilanzierung der jeweiligen Betriebspunkte mit Hilfe des Brennkammermodells wurden Brennstoff- und Ascheproben entnommen und analysiert. Dadurch wurden detaillierte, die Betriebsbedingungen charakterisierende, Eingangsgrößen bestimmt.

Durch die Messungen vertikaler Temperaturverteilungen mittels der Betriebsmesstechnik wurden die Gastemperaturen für den jeweiligen Bilanzraum ermittelt. In horizontaler Richtung existieren vernachlässigbare Temperaturgradienten (Kap. 2.4.1), so dass für den Bilanzraum der entsprechende Messwert des Thermoelements der Messstutzenhöhe als Eingangsgröße verwendet wurde. In den Bildern 4.28 und 4.29 sind vertikale Temperaturverteilungen für die Betriebspunkte 350 kW und 500 kW gezeigt. Es sind die Kurvenverläufe für

alle Verbrennungsluftzusammensetzungen enthalten, die sich aus den Werten aller Messungen (Mittelung) ergeben. Durch die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung wurden die Betriebspunkte wiederholend für jede Messebene angefahren.

Die Zykloidbrennkammer kann grundsätzlich im Frischluft- und Rauchgasbetrieb gefahren werden. Um im Frischluftbetrieb Brennkammertemperaturen im Bereich von 850 °C bis 1.000 °C einzustellen, ist ein Luftüberschuss entsprechend der adiabaten Verbrennungstemperatur zwischen 2,64 und 2,21 erforderlich. Durch die Rauchgasbetriebsweise kann der hohe Luftüberschuss bei gleichbleibender Brennkammertemperatur vermindert werden. Die Verbrennungsluft kann sich aus 40 Ma.-% Frischluft und maximal 60 Ma.-% Rauchgas zusammensetzen. Bei einem abgesenkten Sauerstoffgehalt von ca. 11,5 Vol.-% wird ein Luftüberschuss von 1,16 erzielt. Bei dieser Betriebsweise findet eine flammenlose Verbrennung der Braunkohle statt. Es werden die Partikelübertemperaturen vermindert (Kap. 2.2.3 und 2.4.1), was zu einer ausgeglichenen vertikalen Temperaturverteilung über der Brennkammerhöhe führt.

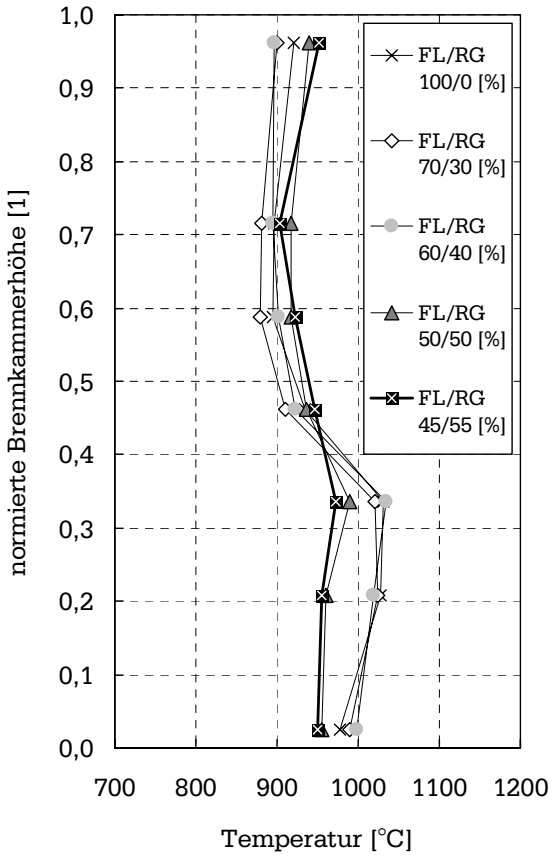


Bild 4.28: Vertikale Temperaturprofile für den Lastfall 500 kW

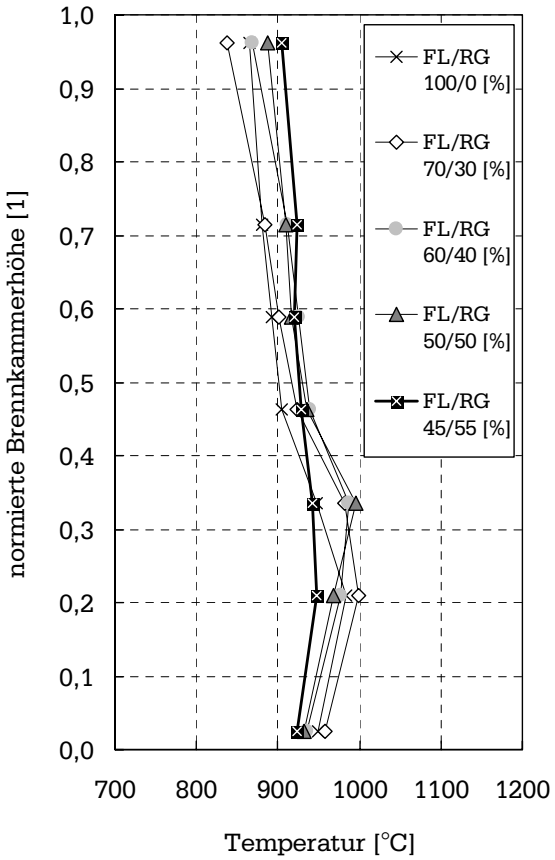


Bild 4.29: Vertikale Temperaturprofile für den Lastfall 350 kW

In den Bildern 4.28 und 4.29 sind die Kurvenverläufe für den Rauchgasbetrieb mit einem Rauchgasanteil in der Verbrennungsluft von 55 Ma.-% durch eine stärkere Linie hervorgehoben. Im Vergleich zum Frischluftbetrieb bildet sich unter Berücksichtigung der gewählten Luftstufung ein gleichmäßiges vertikales Temperaturprofil für die Verbrennungstemperatur

von 950 °C aus. Für die übrigen Betriebspunkte existiert im unteren Brennkammerbereich eine um max. 100 K höhere lokale Brennkammertemperatur.

Als Ausgangssituation hinsichtlich der zu erwartenden Emissionen an CO, NO und SO_2 nach der Brennkammer wird die Frischluftbetriebsweise betrachtet. Hierbei treten die höchsten zu erwartenden Konzentrationen an NO und SO_2 auf. Als Nebeneffekt der Rauchgasbetriebsweise werden mit zunehmendem Rauchgasanteil die Emissionswerte vermindert (Kap. 4.4.2 und 4.4.3). In Bild 4.30 sind die Konzentrationen der relevanten Gaskomponenten über der Brennkammerlast aufgetragen. Hinsichtlich des Gasverweilzeiteinflusses durch die Laständerung können keine signifikanten Tendenzen abgeleitet werden. Die mittleren Konzentrationen liegen für NO bei einem Wert von 455 mg/Nm^3 und SO_2 von 1.294 mg/Nm^3. Hinsichtlich der Emissionsgrenzwerte der TA-Luft wurden die Abgasemissionen auf einen Sauerstoffgehalt von 7,0 Vol.-% bezogen. Der Grenzwert für NO beträgt 400 mg/Nm^3 und für SO_2 1.000 mg/Nm^3. Daraus leitet sich die Forderung einer optimierten Fahrweise der Brennkammer ab, um durch feuerungstechnische Maßnahmen eine Grenzwertunterschreitung zu erreichen.

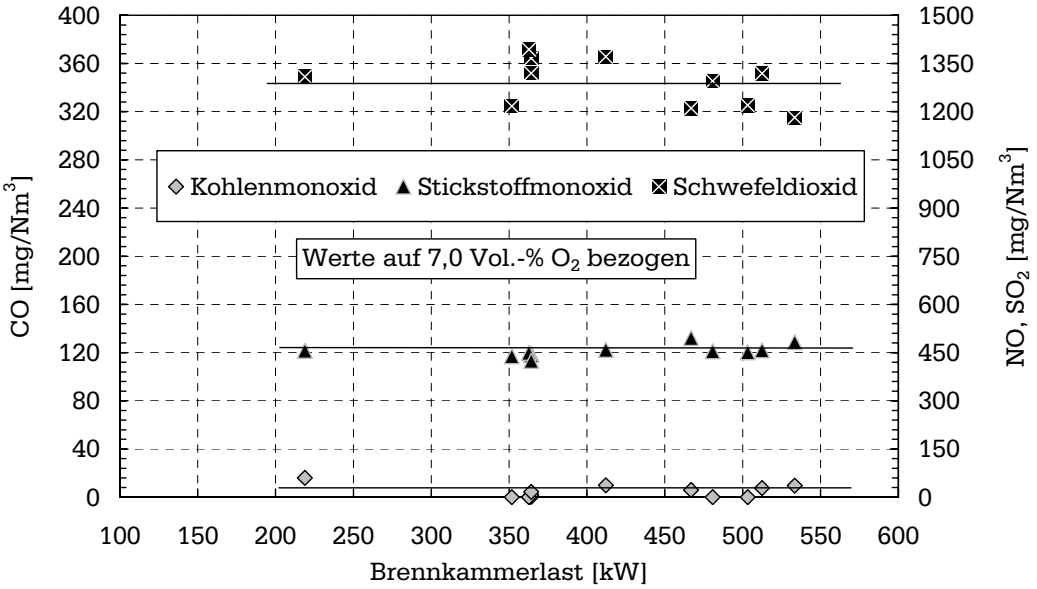


Bild 4.30: Emissionen der Zykloidfeuerung bei Frischluftbetrieb

Die Konzentrationen an CO betragen auf Grund der intensiven Vermischung von Gas und Feststoff und der optimalen Temperaturverteilung sowie des daraus resultierenden hohen Ausbrandgrades im Mittel ca. 5 mg/Nm^3. Der aus der Brennstoffascheanalyse bestimmte Feuerungswirkungsgrad lag bei allen Proben unabhängig von der Betriebsweise der Brennkammer und innerhalb der gesamten Betriebszeit der Technikumanlage, beginnend betrachtet mit dem Forschungsvorhaben zur Entwicklung der Zykloidfeuerung [8], im Bereich zwischen 99,85% und 99,97%.

4.4.2 Emissionsverhalten von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid

Die Zykloidbrennkammer wird generell mit einer Luftstufung betrieben, bei der die Aufgabe über eine Primärluftebene (Drallerzeuger am Brennkammerboden) und über 3 Sekundärluftebenen im Bereich des zylindrischen Brennkammerteils erfolgen kann. Die Aufteilung der

Sekundärluft erfolgt in Abhängigkeit der Brennkammerlast und der Betriebsweise (Frischluft- und Rauchgasbetrieb) der Brennkammer. Für eine detaillierte Erläuterung wird auf [8] verwiesen.

Werden feuerungstechnische Maßnahmen zur Stickoxidminderung angewendet, müssen die beiden Komponenten CO und NO stets gemeinsam betrachtet werden. Durch eine gestufte Luftzugabe oder eine Brennstoffstufung werden bewusst abwechselnd reduzierende und oxidierende Betriebsbedingungen eingestellt. Es besteht die Möglichkeit, dass die erforderliche Oxidation von Kohlenmonoxid, welches verstärkt in einem anfänglich reduzierenden Bereich gebildet wird, in der eigentlichen Ausbrandzone nicht ausreichend verläuft. Daraus resultieren erhöhte CO-Konzentrationen, die in einem nachfolgenden Brennkammerbereich vermindert werden müssen. Hierzu bietet sich zunächst das Rührkesselverhalten auf Grund der optimalen Vermischung der Reaktionspartner an, was jedoch eine im Vergleich zum Rohrreaktor höhere Verweilzeit erfordert [78, 125].

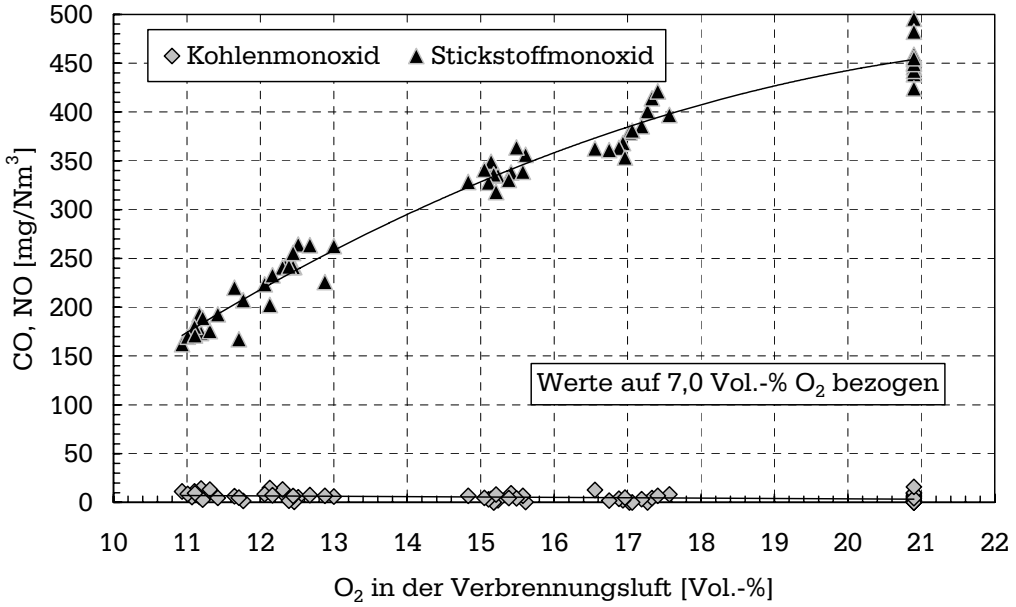


Bild 4.31: Emissionen von CO und NO in Abhängigkeit von der Sauerstoffvolumenkonzentration der Verbrennungsluft

Trotz gestufter Luftzuführung wurden im Frischluftbetrieb der Zykloidfeuerung inakzeptabel hohe NO-Konzentrationen gemessen (Bild 4.30). Die erforderliche Verbrennungsluft wurde im Wesentlichen über die Primärluft und die Sekundärluft 1 verteilt aufgegeben. Durch den Rauchgasbetrieb erfolgte in Abhängigkeit vom Rauchgasanteil und der Brennkammerlast eine weitere Abstufung der Sekundärluft auf die Sekundärluftebenen 2 und 3. Durch die daraus resultierende Luftstufung wurde eine feuerungstechnische Minderung von Stickstoffmonoxid im Rauchgas erreicht. In Bild 4.31 sind die Emissionsdaten für CO und NO unabhängig von der Brennkammerlast über der Sauerstoffvolumenkonzentration der Verbrennungsluft aufgetragen. Hierbei wurden ebenfalls alle Messwerte verwendet, die sich aus den wiederholenden Betriebspunkten für die Messungen in allen Messstutzen ergaben. Die anfängliche mittlere Konzentration von 455 mg/Nm^3 für NO wurde auf Werte von 183 mg/Nm^3 vermindert. Der Funktionsverlauf wurde mit einer polynomischen Funktion 2. Grades approximiert. Die grundlegenden theoretischen Zusammenhänge und die ablaufen-

den Reaktionen, die zur Stickoxidminderung beitragen, wurden in den Kap. 2.2.2 und 2.3.3 detailliert erläutert.

Mit zunehmendem Rauchgasanteil bzw. abnehmender Sauerstoffvolumenkonzentration in der Verbrennungsluft bleiben die Konzentrationen an CO nahezu konstant. Einzelne Messwerte betragen auch im Frischluftbetrieb max. 16 mg/Nm^3, die auf Grund des Teillastbetriebs bei 200 kW auftreten. Die Oxidation von CO und der Ausbrand werden durch die Stickoxidminderung mittels Luftstufung bei abgesenkter Sauerstoffvolumenkonzentration nicht beeinflusst. Durch die hohe Vermischungsintensität des Rührkesselverhaltens der Zykloidbrennkammer wird das während der Restkoksverbrennung erzeugte Kohlenmonoxid bei den mittleren Gasverweilzeiten und optimalen Gastemperaturen (Bilder 4.28 und 4.29) mit Sauerstoff zu Kohlendioxid nahezu vollständig umgesetzt. Die für den jeweiligen Betriebspunkt der Verbrennungsluftzusammensetzung erhaltenen Messwerte sind in der Tabelle 4.9 zusammengefasst. Anhand der Messergebnisse zeigt sich, dass die Grenzwerte nach TA-Luft mit dem Rauchgasbetrieb eingehalten werden.

Betriebspkt. FL / RG [Ma.-%]	O_2 in VL [Vol.-%]	O_2 nach BK [Vol.-%]	λ [1]	CO (7% O_2) [mg/Nm^3]	NO (7% O_2) [mg/Nm^3]
100/0	20,90	12,63	2,53	4,6	454,5
70/30	17,08	8,62	1,71	4,0	382,2
60/40	15,26	6,85	1,49	4,2	338,6
50/50	12,45	4,04	1,24	7,0	241,3
45/55	11,28	3,15	1,18	7,7	182,8

Tabelle 4.9: Ergebnisübersicht zu den gefahrenen Betriebspunkten von 200 kW bis 500 kW (Mittelwerte)

Durch die Erhöhung des Rauchgasmassenanteils in der Verbrennungsluft auf 55 Ma.-% wird die Sauerstoffvolumenkonzentration auf 11,28 Vol.-% vermindert. Das erforderliche Verbrennungsluftverhältnis sinkt dadurch von 2,52 auf 1,18. Die Sauerstoffvolumenkonzentration im Rauchgas nach der Brennkammer beträgt dann 3,15 Vol.-%.

Eine detaillierte Analyse der ablaufenden Reaktionsvorgänge in Abhängigkeit der gewählten Betriebsparameter soll mit Hilfe des Brennkammergesamtmodells in Kap. 5.1 erfolgen. Hierbei wird die Gesamtheit der ablaufenden Reaktionen mit den beeinflussenden Parametern Gastemperatur, mittlere Gasverweilzeit und Konzentrationen relevanter weiterer Gaskomponenten berücksichtigt. Insbesondere können zusätzliche Optimierungspotentiale durch die Modellrechnungen aufgezeigt werden (z. B. Luftverhältnis in den Bilanzräumen), die in der experimentellen Versuchsdurchführung noch nicht berücksichtigt wurden. Derzeit wird u. a. die Luftstufung an einer gleichmäßigen vertikalen Temperaturverteilung orientiert, um lokale Temperaturspitzen oberhalb der Ascheerweichungsgrenzen sicher zu vermeiden. Gerade bei einer Zyklonströmung wird ein Partikel-Wand-Kontakt innerhalb des Verbrennungsvorganges erzeugt (Kap. 2.4.2), woraus eine höhere Verschlackungsneigung entstehen kann.

Mit Hilfe von Modellrechnungen besteht die Möglichkeit, die einzustellenden Betriebsdaten vorher zu berechnen, die im Anschluss im Rahmen von Verbrennungsversuchen gezielt getestet werden können. Dadurch wird der Aufwand an experimentellen Untersuchungen für Optimierungen oder Testläufe deutlich vermindert.

4.4.3 Schwefeldioxidemissionen und Selbstentschwefelung

Bei der Verbrennung von Lausitzer Trockenbraunkohle in der Zykloidfeuerung erfolgt in Abhängigkeit der Sauerstoffvolumenkonzentration der Verbrennungsluft eine Selbstentschwefelung des Rauchgases durch den Kalziumoxidanteil in der Brennstoffasche (Kap. 2.2.3). Im Rahmen der Modellierung der Zykloidbrennkammer wurde ein Teilmodell mit den entsprechenden Bilanzgleichungen aufgestellt, wodurch die Selbstentschwefelung unter der Berücksichtigung der wesentlichen Parameter Ca/S-Verhältnis, Gastemperatur und Molkonzentration von Schwefeldioxid berechnet werden kann (Kap. 2.3.4, 3.5 und 3.6.4).

Werden für alle gefahrenen Betriebspunkte die Schwefeldioxidkonzentrationen im Rauchgas in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungsluft bei annähernd gleicher Gastemperatur aufgetragen, ergibt sich der Diagrammverlauf in Bild 4.32. Darin sind die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Braunkohlezusammensetzungen enthalten.

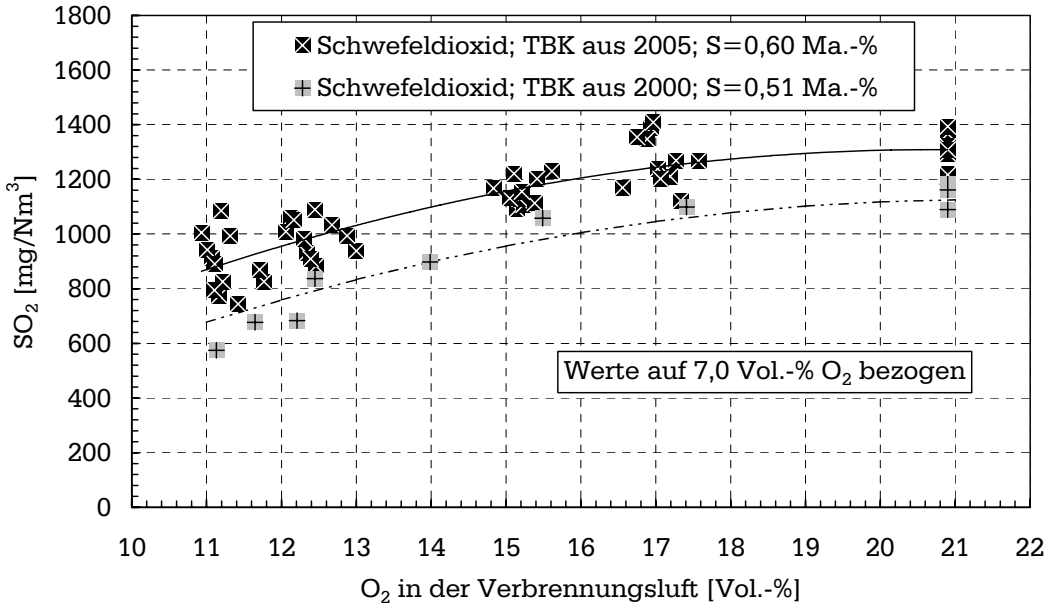


Bild 4.32: Schwefeldioxidemissionen in Abhängigkeit von der Sauerstoffvolumenkonzentration der Verbrennungsluft (Vergleich von Werten mit unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzung)

Für beide Kurvenverläufe ergibt sich mit der Verringerung der Sauerstoffvolumenkonzentration, entsprechend der eingetragenen Korrelation, eine abnehmende SO_2-Konzentration im Rauchgas. Die Braunkohle aus dem Jahr 2000 besitzt einen geringeren Schwefelgehalt im Brennstoff von 0,51 Ma.-% (im Anlieferungszustand). Die anfängliche SO_2-Konzentration beträgt für diese Braunkohle im Frischluftbetrieb im Mittel 1.182 mg/Nm^3 (im trockenen Rauchgas), die durch die Absenkung der O_2-Konzentration auf Werte von 677 mg/Nm^3 verringert wird. Vergleichend liegt die mittlere SO_2-Konzentration für die Braunkohle aus dem Jahr 2005 bei den höheren Werten von 1.304 mg/Nm^3 bzw. 889 mg/Nm^3. Durch die Verringerung der Partikeloberflächentemperatur bei der Verbrennung mit abgesenkter O_2-Konzentration (Kap. 2.2.3) wird die Versinterung der freien reaktiven Oberfläche vermindert und gleichzeitig die Einbindung von SO_2 zu $CaSO_4$ erhöht. Es werden niedrigere Abgaskonzentrationen an SO_2 auf Grund der Selbstentschwefelung erreicht.

Als weiterer wesentlicher Parameter kann der Einfluss des Molverhältnisses von Ca/S der Braunkohle anhand der Ergebnisse beurteilt werden. Aus dem Schwefelgehalt im Brennstoff ergibt sich die theoretisch maximale Schwefeldioxidkonzentration im Rauchgas, die ohne Selbstentschwefelung und der Voraussetzung der vollständigen Freisetzung des Brennstoffschwefels zu SO_2 erreicht werden würde. Der Entschwefelungsgrad der Selbstentschwefelung kann aus der maximalen und gemessenen Schwefeldioxidkonzentration nach der Gleichung (4.21) berechnet werden.

$$\eta_{SO_2} = \frac{c_{SO_2,\max imal} - c_{SO_2,gemessen}}{c_{SO_2,\max imal}} \tag{4.21}$$

Die erhaltenen Ergebnisse sind für beide Braunkohlen in Abhängigkeit der O_2-Konzentration in der Verbrennungsluft in Bild 4.33 dargestellt. Im Ca/S-Verhältnis wird zusätzlich der Brennstoffaschegehalt berücksichtigt und es zeigt sich, dass tendenziell bei der Braunkohle mit dem höheren Wert von 1,43 der Entschwefelungsgrad mit sinkender O_2-Konzentration stärker zunimmt. Die erreichten mittleren Entschwefelungsgrade von maximal 57,9% bei 11,1 Vol.-% O_2 wurden auch im Rahmen der experimentellen Untersuchungen des Forschungsvorhabens im Zeitraum von 1998 bis 2001 erzielt [8]. Für die Trockenbraunkohle aus dem Jahr 2005 liegt der maximale mittlere Entschwefelungsgrad bei 45,9%. Als Einzelwerte werden jedoch auch Größenordnungen von 54% erreicht, was auf den schwankenden Aschegehalt im Brennstoff zurückgeführt werden kann. Durch die hohen Partikeloberflächentemperaturen im Frischluftbetrieb bzw. auch bei geringeren Rauchgasmassenanteilen in der Verbrennungsluft wird offensichtlich der Effekt der höheren Schwefeleinbindung durch die Versinterung freier Poren vermindert. Beide Braunkohlen erreichen vergleichbare Entschwefelungsgrade. Eine abschließende Klärung der Zusammenhänge der Einflussparameter auf die Selbstentschwefelung ist jedoch allein anhand der aufgezeigten bzw. verwendeten Größen nicht möglich und erfordert ebenfalls eine weitere Beurteilung mittels der Modellrechnungen.

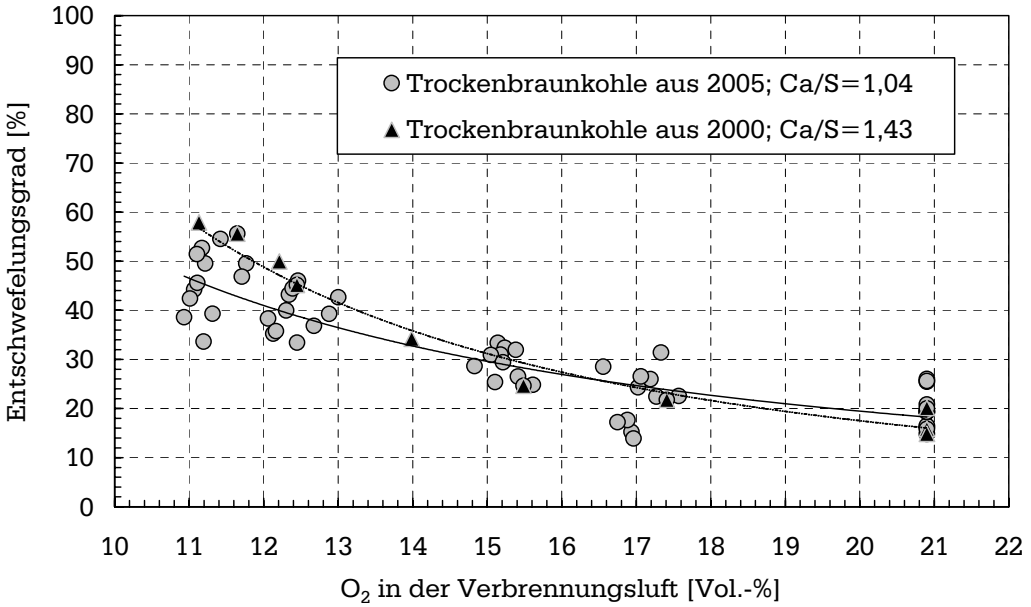


Bild 4.33: Entschwefelungsgrad in Abhängigkeit von der Sauerstoffvolumenkonzentration der Verbrennungsluft (Vergleich von Werten mit unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzung)

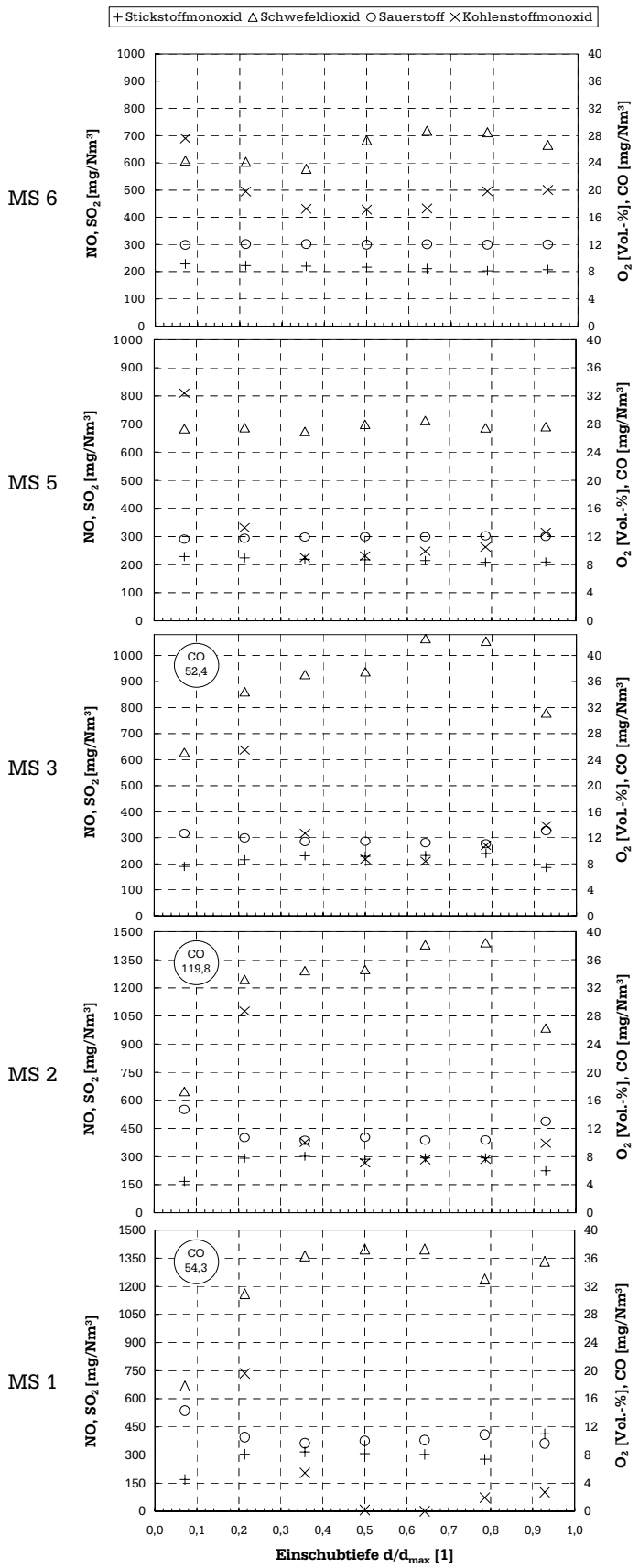
4.4.4 Messungen radialer und vertikaler Gaskonzentrationen

Die Messergebnisse der lokalen Gaskonzentrationen in radialer und vertikaler Richtung werden zum einen als Datenbasis für die Validierung des Brennkammermodells benötigt und können zum anderen zunächst zur Beurteilung der ablaufenden Reaktionen hinsichtlich der Emissionsbildung und -minderung herangezogen werden. Insbesondere treten in Abhängigkeit von der Brennkammerhöhe durch die gestufte Verbrennungsführung unterschiedliche Konzentrationen der interessierenden Gaskomponenten CO, NO und SO_2 sowie von O_2 auf. Durch die Variation des Messortes in radialer Richtung sollte festgestellt werden, ob ausgeprägte Profilierungen auf Grund der Zyklonströmung existieren oder der Ansatz des Rührkessels verwendet werden kann. Für den letzteren Fall kann eine Mittelung der 7 Ergebnisse pro Messhöhe in radialer Richtung erfolgen, da als Voraussetzung in einem Rührkesselvolumenelement an jedem Ort gleiche Konzentrationen vorliegen.

Die Messergebnisse für die Betriebsfälle 500 kW (100 Ma.-% FL / 0 Ma.-% RG und 50 Ma.-% FL / 50 Ma.-% RG) und 350 kW (100 Ma.-% FL / 0 Ma.-% RG und 50 Ma.-% FL / 50 Ma.-% RG) sind mit weiteren Kenndaten (Brennstoffwärmeleistung, Brennstoffmassenstrom, Luftaufteilung und Rauchgasanalyse nach Brennkammer) in den Bildern 4.34 bis 4.37 zusammengefasst. Es ist ebenfalls das vertikale Temperaturprofil für den jeweiligen Betriebspunkt enthalten. Die Messebenen der Messstutzen entsprechen den Bilanzräumen gemäß Bild 3.13. Da Messungen mit der langen Messgasabsaugsonde in der Ebene 4 nicht möglich waren (Kap. 4.2.2), repräsentieren die Ergebnisse der Ebene 5 den Bilanzraum 4. Für den Bilanzraum 6 liegen keine Profilmessungen vor, da in diesem Brennkammerbereich eine intensive Vermischung durch die Querschnittseinengung und anschließende Querschnittserweiterung sowie die Strömungsumlenkung in den Rauchgasquerzug stattfindet. Für den Bilanzraum 6 gelten demzufolge die Messwerte der stationären Rauchgasanalytik, da eine Strähnenbildung im oberen Brennkammerbereich und im Querzug durch die Strömungsführung ausgeschlossen werden kann.

Es ist zu beachten, dass in den einzelnen Diagrammen der jeweiligen Messstutzen die Konzentrationswerte je nach der maximalen Höhe auf die primäre und sekundäre y-Achse aufgetragen wurden, um alle vier Komponenten in einem Diagramm darzustellen. Insbesondere wechseln die Werte für CO von der primären auf die sekundäre y-Achse in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration, da insbesondere beim Rauchgasbetrieb im unteren Brennkammerbereich deutlich höhere Werte vorliegen.

Insgesamt zeigen alle Messverläufe keine in radialer Richtung stark ausgeprägte Profilierung, die auf eventuelle Rückströmungsgebiete über die gesamte Brennkammerhöhe hinweisen. Ausgenommen sind die Messwerte der beiden wandnahen Messorte, die durch lokale Einströmungsvorgänge der Verbrennungsluft von den übrigen Werten abweichen. Tendenziell richtig werden in der Nähe der Brennkammerwand höhere Sauerstoffkonzentrationen und niedrigere Emissionen an NO und SO_2 gemessen. Durch die um den Brennkammerumfang verteilten vier lokalen Aufgabestellen für jede Sekundärluftstufe sind die Einmischvorgänge in unmittelbarer Wandnähe noch nicht abgeschlossen.



Mittlere Kennwerte des Betriebspunktes (Rauchgasanalyse als Rohmesswerte)

Betriebspunkt	490,9 kW
$\dot{m}_{TBK}$	92,1 kg/h
Verbrennungsluftaufteilung	
PL	48,8 Ma.-%
SPL	0,6 Ma.-%
SL1	43,8 Ma.-%
BL	4,8 Ma.-%
SL2	2,0 Ma.-%
SL3	0 Ma.-%
O_2 VL	20,9 Vol.-%
Rauchgasanalyse nach Brennkammer	
O_2	12,5 Vol.-%
CO_2	7,9 Vol.-%
CO	3,1 mg/Nm³
NO	284,0 mg/Nm³
SO_2	733,1 mg/Nm³

Vertikales Temperaturprofil der Brennkammer

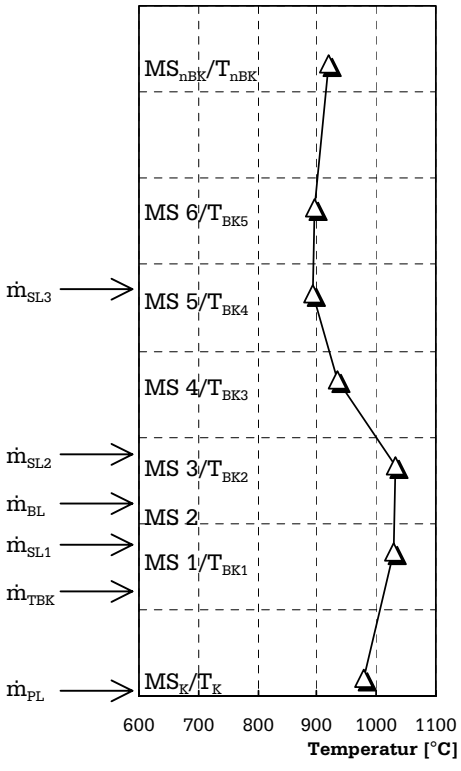
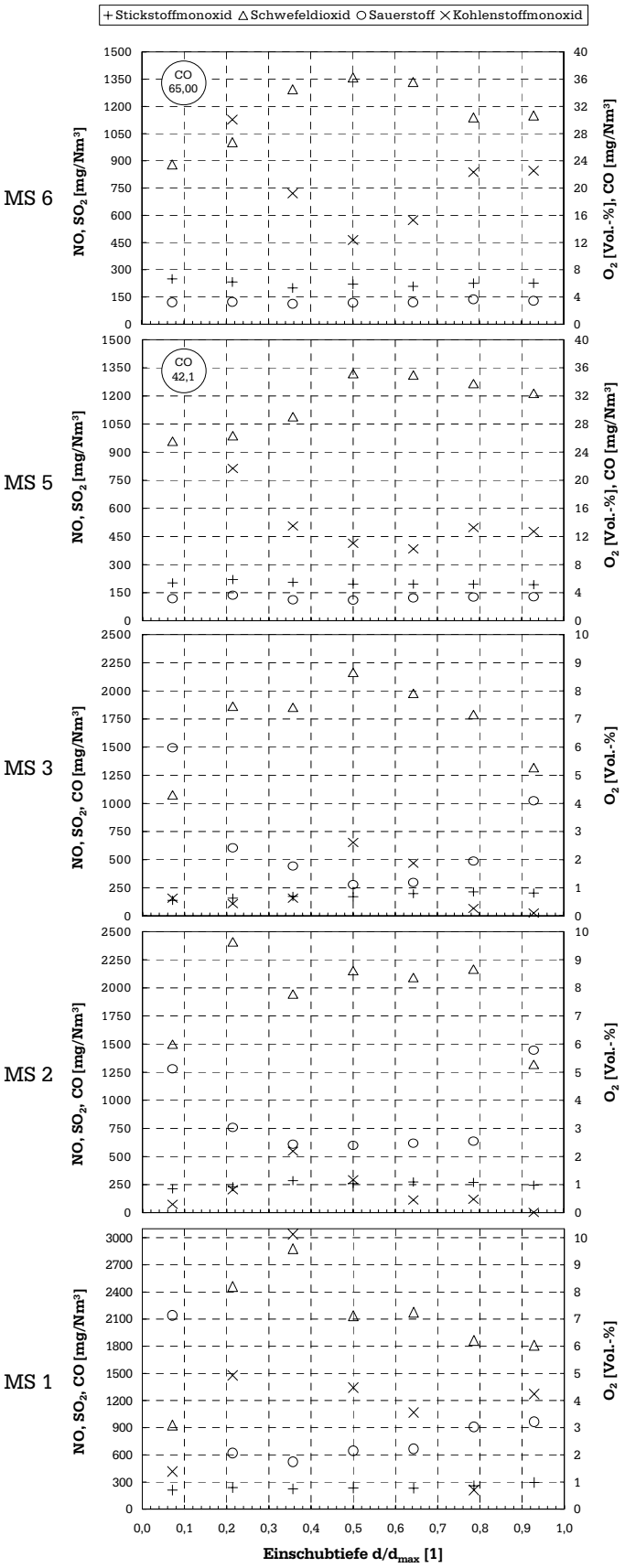


Bild 4.34: Vertikale und radiale Gaskonzentrationen für den Betriebspunkt 500 kW und die Verbrennungsluftzusammensetzung 100 Ma.-% FL / 0 Ma.-% RG (Rohmesswerte)



Mittlere Kennwerte des Betriebspunktes (Rauchgasanalyse als Rohmesswerte)

Betriebspunkt	506,9 kW
$\dot{m}_{TBK}$	95,1 kg/h
Verbrennungsluftaufteilung	
PL	47,9 Ma.-%
SPL	0,6 Ma.-%
SL1	32,3 Ma.-%
BL	4,3 Ma.-%
SL2	14,8 Ma.-%
SL3	0 Ma.-%
O_2 VL	12,3 Vol.-%
Rauchgasanalyse nach Brennkammer	
O_2	3,9 Vol.-%
CO_2	15,7 Vol.-%
CO	10,1 mg/Nm³
NO	291,4 mg/Nm³
SO_2	1129,6 mg/Nm³

Vertikales Temperaturprofil der Brennkammer

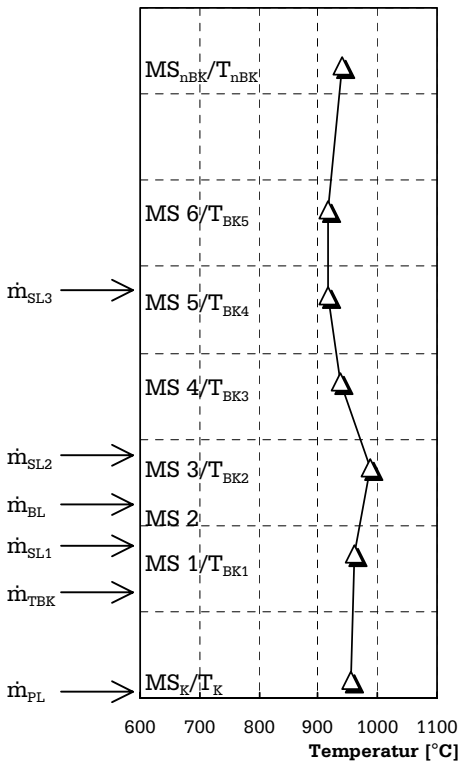
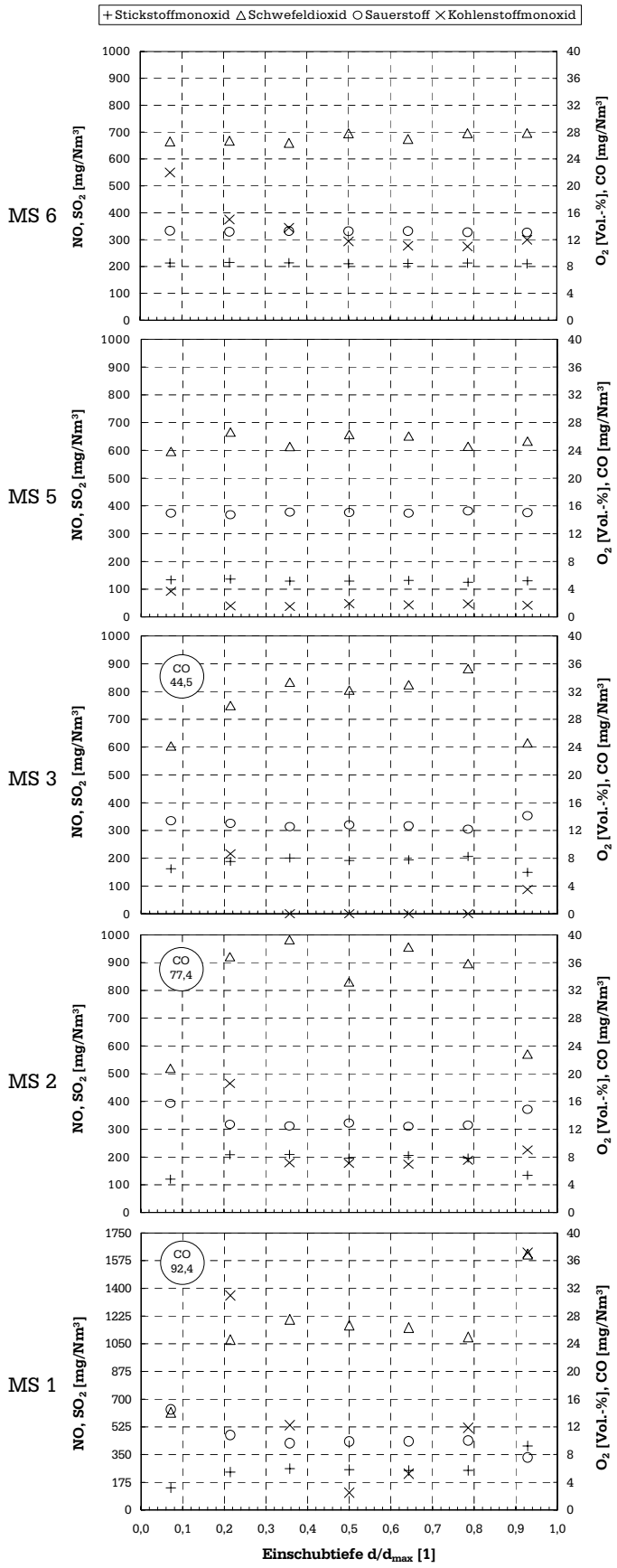


Bild 4.35: Vertikale und radiale Gaskonzentrationen für den Betriebspunkt 500 kW und die Verbrennungsluftzusammensetzung 50 Ma.-% FL / 50 Ma.-% RG (Rohmesswerte)



Mittlere Kennwerte des Betriebspunktes (Rauchgasanalyse als Rohmesswerte)

Betriebspunkt	356,6 kW
$\dot{m}_{TBK}$	66,9 kg/h
Verbrennungsluftaufteilung	
PL	53,7 Ma.-%
SPL	0,8 Ma.-%
SL1	38,9 Ma.-%
BL	5,1 Ma.-%
SL2	1,5 Ma.-%
SL3	0 Ma.-%
O_2 VL	20,9 Vol.-%
Rauchgasanalyse nach Brennkammer	
O_2	12,7 Vol.-%
CO_2	7,7 Vol.-%
CO	10,1 mg/Nm³
NO	259,9 mg/Nm³
SO_2	781,7 mg/Nm³

Vertikales Temperaturprofil der Brennkammer

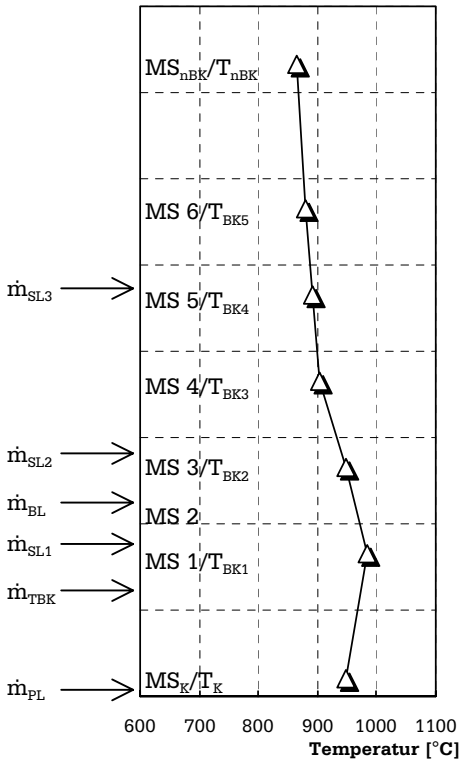
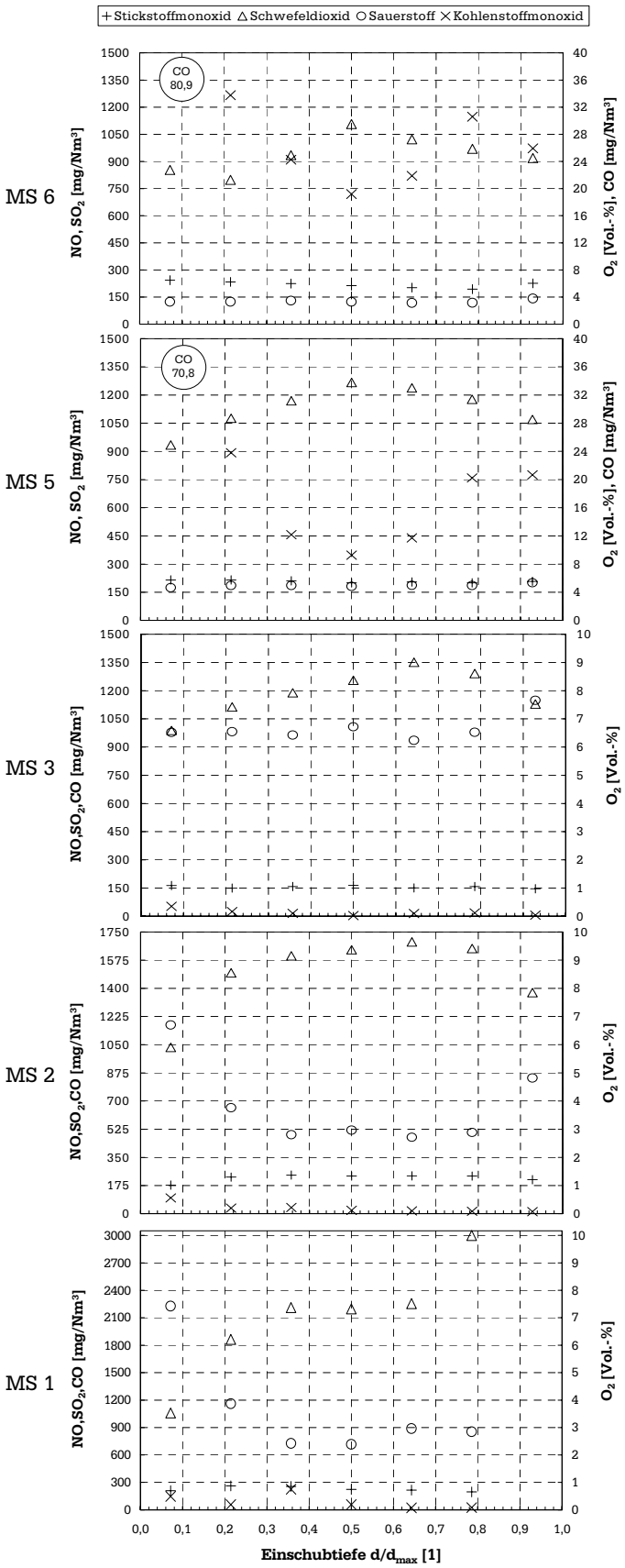


Bild 4.36: Vertikale und radiale Gaskonzentrationen für den Betriebspunkt 350 kW und die Verbrennungsluftzusammensetzung 100 Ma.-% FL / 0 Ma.-% RG (Rohmesswerte)



Mittlere Kennwerte des Betriebspunktes (Rauchgasanalyse als Rohmesswerte)

Betriebspunkt	347,5 kW
$\dot{m}_{TBK}$	65,2 kg/h
Verbrennungsluftaufteilung	
PL	55,1 Ma.-%
SPL	0,8 Ma.-%
SL1	30,1 Ma.-%
BL	5,3 Ma.-%
SL2	8,6 Ma.-%
SL3	0 Ma.-%
O_2 VL	12,3 Vol.-%
Rauchgasanalyse nach Brennkammer	
O_2	3,9 Vol.-%
CO_2	15,9 Vol.-%
CO	7,7 mg/Nm³
NO	297,0 mg/Nm³
SO_2	1126,3 mg/Nm³

Vertikales Temperaturprofil der Brennkammer

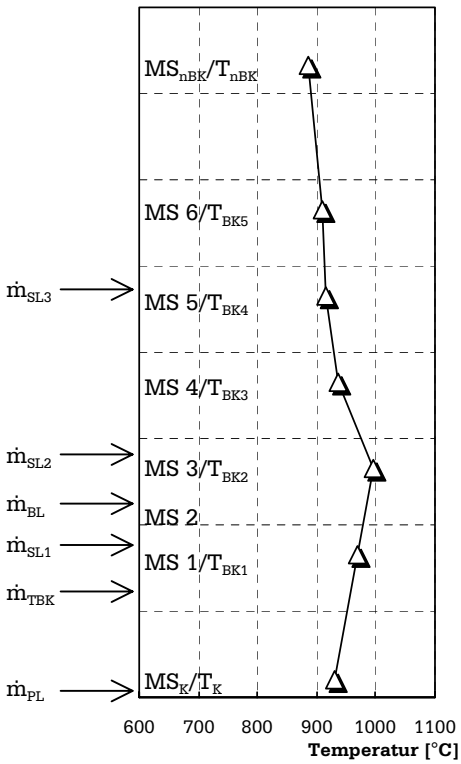


Bild 4.37: Vertikale und radiale Gaskonzentrationen für den Betriebspunkt 350 kW und die Verbrennungsluftzusammensetzung 50 Ma.-% FL / 50 Ma.-% RG (Rohmesswerte)

In den höheren Messebenen ab Messstutzen 3 werden in radialer Richtung nahezu gleiche Konzentrationswerte für alle 7 Einschubtiefen gemessen. Dies erklärt sich durch die intensive Vermischung in einem Rührkessel. Selbst in den Messebenen 1 und 2 verzeichnete niedrigere bzw. höhere Randwerte werden mit zunehmender Brennkammerhöhe ausgeglichen. Ebenfalls treten höhere Konzentrationsunterschiede in den beiden unteren Messebenen zwischen den 5 Messorten im Brennkammerkern auf, die in Richtung Brennkammeraustritt ausgeglichen werden.

In diesem Zusammenhang ist die Aufgabe des Brennstoffmassenstroms in den Bilanzraum 1 zu berücksichtigen, bei der in der Messebene 1 lokale Messwertabweichungen auftreten. Die Einmischung und Vergleichmäßigung erfolgt über das gesamte Teilvolumen betrachtet. Die lokale Messwertabweichung erklärt sich dadurch, dass der unmittelbare Messort der Absaugsonde direkt in der noch vorhandenen ausgeprägten Brennstoffsträhne liegt. Beispielsweise war an einem Messort der Messebene 1 in Brennkammerwandnähe beim Betriebspunkt 350 kW (Bild 3.37) eine Messung auf Grund zeitlich hoher Messwertschwankungen nicht möglich bzw. nicht realistisch und wurde demzufolge nicht durchgeführt.

Die gesamten Messergebnisse zeigen, dass eine Mittelung der Werte in vertikaler Richtung zulässig ist, aber die Randbereiche bei zu hohen Abweichungen ausgeschlossen werden müssen. Hierzu wurden Mittelwerte und die Stichprobenvarianz für jede Messebene berechnet und die Messwerte mit einer definierten Betragabweichung zwischen Mittelwert und Messwert aus der Mittelwertberechnung eliminiert. Die so erhaltenen Messwertverläufe über der Brennkammerhöhe werden für die Vergleichsrechnungen in Kap. 5.1 gezeigt bzw. verwendet.

Des Weiteren ist bei der Bewertung der Messergebnisse in den Bildern 4.34 bis 4.36 zu erkennen, dass bereits in der unteren Messebene 1 vergleichsweise hohe Sauerstoffkonzentrationen vorliegen und mit zunehmender Brennkammerhöhe lediglich eine weitere Erhöhung eintritt. Das zeigt, dass beim Frischluftbetriebsfall und bei Betriebsfällen bis zu einem Rauchgasanteil von 40 Ma.-% in der Verbrennungsluft keine gestufte Verbrennung stattfindet. Im Bilanzraum 1 findet bereits die vollständige Umsetzung der zugegebenen Brennstoffmenge mit dem Primärluftmassenstrom statt. Die gewählte Luftstufung ergibt sich vielmehr aus der Forderung, die Verbrennungstemperatur von 1.000 °C nicht zu überschreiten. Damit können auch die lokal höheren Brennkammertemperaturen im unteren Bereich erklärt werden, da die gesamte Wärmefreisetzung hier stattfindet und eine erhöhte Luftaufgabe in der Sekundärluftebene 1 eingestellt wird. Erst mit höheren Rauchgasmassenanteilen erfolgt eine gestufte Verbrennung, wie in den Bildern 4.35 und 4.37 zu erkennen ist. Die Höhe der Sauerstoffkonzentration variiert in Abhängigkeit der Messhöhe, also entsprechend der Luftaufgabeorte und dem Sauerstoffverbrauch durch den Kohlenstoffumsatz (Bild 4.35 Messebenen 1 bis 6). Weiterhin kann festgehalten werden, dass im Bilanzraum 2 eine zusätzliche Absenkung der Verbrennungsluftmenge (Sekundärluft 1) möglich ist. Derzeit liegen Sauerstoffkonzentrationen zwischen 2,0 Vol.-% und 3,0 Vol.-% vor (Bilder 4.35 und 4.37), die für die Ausbildung einer reduzierenden Verbrennungszone weiter vermindert werden können.

Die Emissionen an SO_2 werden grundsätzlich über der Brennkammerhöhe reduziert. Bei allen gezeigten Diagrammen nehmen die anfänglichen Konzentrationen durch die Selbstent-

schwefelung ab, die erst stattfinden kann, wenn kalziumhaltige Brennstoffasche durch den Brennstoffumsatz freigesetzt wird. Bei den Rauchgasbetriebspunkten (Bilder 4.35 und 4.37) werden zunächst in den unteren Bilanzräumen höhere Absolutwerte im Vergleich zum Frischluftbetrieb (Bilder 4.34 und 4.36) gemessen, die mit zunehmender Brennkammerhöhe reduziert werden.

Die Höhe der NO-Emissionen wird bei den Frischluftbetriebsfällen über der Brennkammerhöhe nicht vermindert, da keine reduzierenden Brennkammerzonen durch die Luftstufung eingestellt werden. Die Konzentrationswerte resultieren aus dem bei der Verbrennung freigesetzten Brennstoffstickstoff. Die über der Brennkammerhöhe konstanten Konzentrationen an NO deuten darauf hin, dass bei den vorhandenen Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen NO-Bildung und NO-Minderung existiert. In einer reduzierenden Brennkammerzone besteht die Möglichkeit, bereits gebildetes NO durch noch vorhandenes HCN zu molekularem Stickstoff abzubauen (Kap. 2.2.2 und 2.3.3). Beim Rauchgasbetriebspunkt 500 kW (Bild 4.35) findet tendenziell eine Verminderung der NO-Konzentrationen über der Brennkammerhöhe statt. Dagegen bleiben die Absolutwerte für den Betriebspunkt 350 kW (Bild 4.37) ebenfalls nahezu konstant. Die Ausbildung von deutlich reduzierten Brennkammerbereichen würde eine weitere Stickstoffmonoxidminderung bewirken. In diesem Zusammenhang muss unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden CO-Konzentrationen beachtet werden, dass eine ausreichende Ausbrandzone für CO im oberen Brennkammerbereich ausgebildet wird.

Bei der Bewertung der präsentierten Ergebnisse zeigt sich, dass ein weiteres Optimierungspotential hinsichtlich der Emissionsminderung vorhanden ist. Unter Berücksichtigung des enormen Zeit- und Finanzaufwandes der experimentellen Messungen bietet sich der Einsatz des eigenen Brennkammermodells an. Durch Trendrechnungen können gezielt die Betriebsbedingungen vorherberechnet werden, deren Ergebnisse ggf. durch eine geringere Anzahl an Versuchen experimentell überprüft werden können.

5 Ergebnisse der Simulationsrechnungen und Parameterstudien

5.1 Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Untersuchungen

5.1.1 Betrieb bei unterschiedlichen Lastzuständen

Die gewonnenen Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dienen der Datenvalidierung für das Brennkammermodell. Mit Hilfe der Betriebsdaten und der Brennstoffcharakteristika wurden die Lastfälle 500 kW, 425 kW, 350 kW und 200 kW nachgerechnet. In den folgenden vier Bildern 5.1 bis 5.4 sind die Konzentrationen von O_2 und CO_2 der Simulationsrechnungen mit den Messwerten der Gaskonzentrationen über den normierten Höhenverlauf der Brennkammer vergleichend abgebildet. Die jeweiligen Datenpunkte kennzeichnen in vertikaler Richtung den entsprechenden Bilanzraum (siehe Bild 3.13).

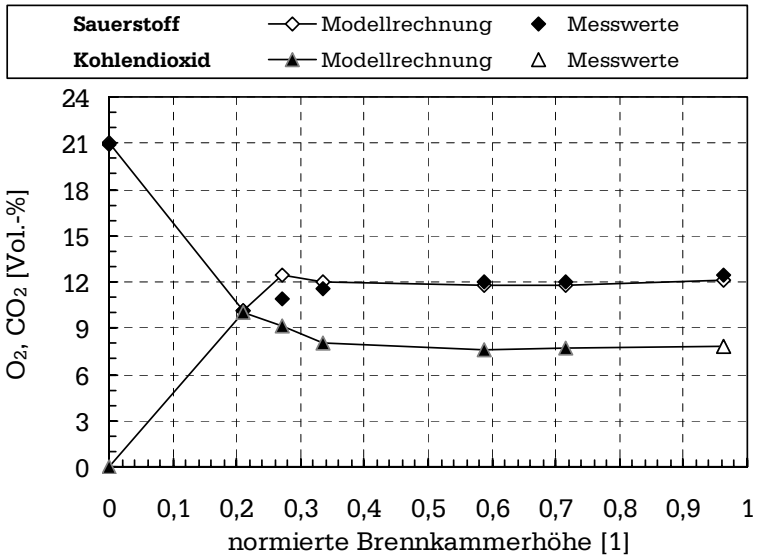


Bild 5.1: Konzentrationsverlauf von O_2 und CO_2 für den Betriebsfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung und einer Verbrennungsluftzusammensetzung von 100% FL / 0% RG

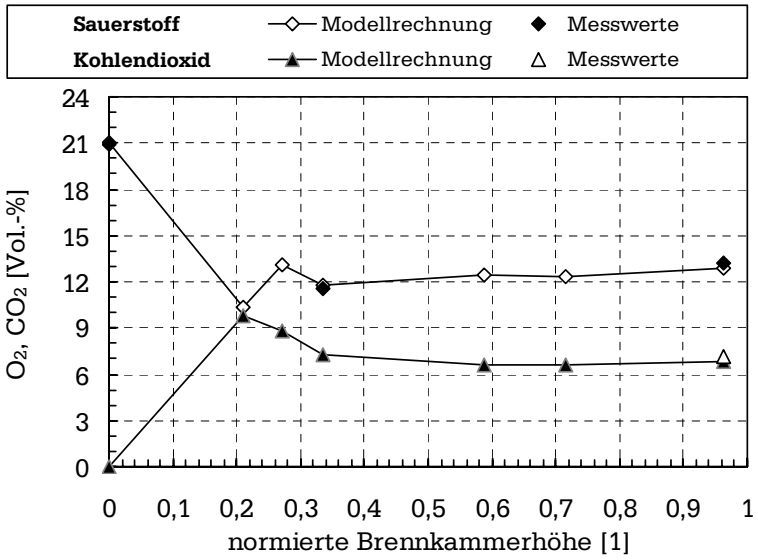


Bild 5.2: Konzentrationsverlauf von O_2 und CO_2 für den Betriebsfall 425 kW Brennstoffwärmeleistung und einer Verbrennungsluftzusammensetzung von 100% FL / 0% RG

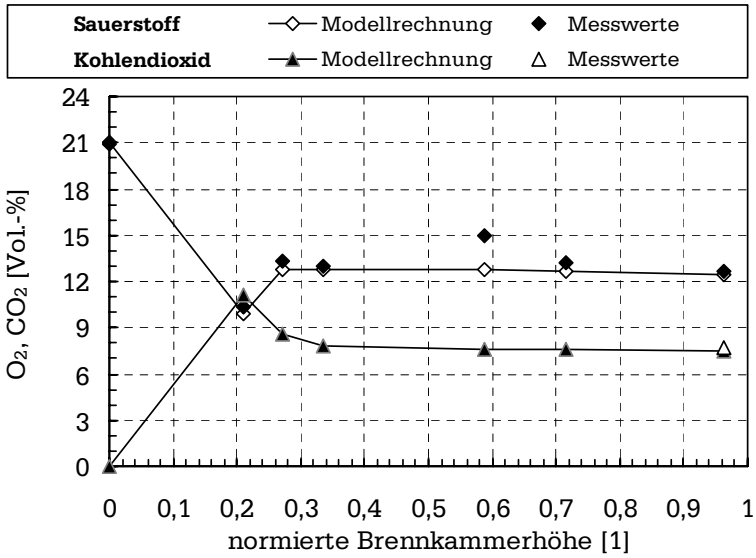


Bild 5.3: Konzentrationsverlauf von O_2 und CO_2 für den Betriebsfall 350 kW Brennstoffwärmeleistung und einer Verbrennungsluftzusammensetzung von 100% FL / 0% RG

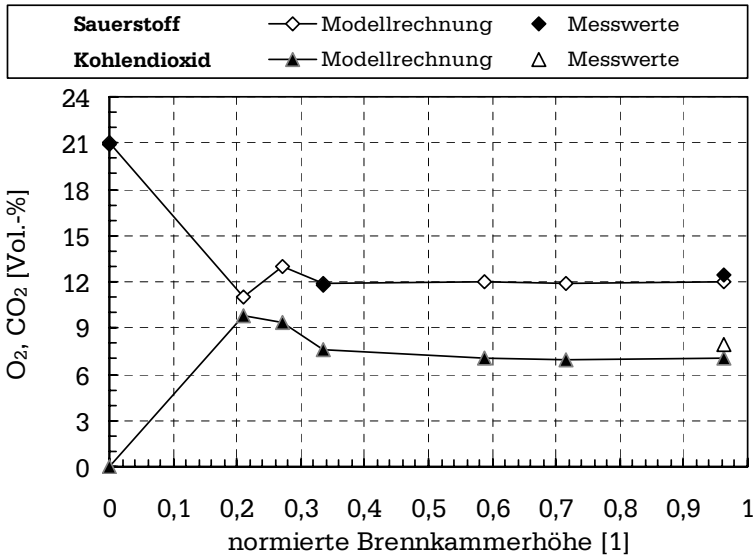


Bild 5.4: Konzentrationsverlauf von O_2 und CO_2 für den Betriebsfall 200 kW Brennstoffwärmeleistung und einer Verbrennungsluftzusammensetzung von 100% FL / 0% RG

Es wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Simulationsrechnungen und den gemessenen vertikalen Konzentrationsverläufen erreicht. Im unteren Bereich der Brennkammer findet hauptsächlich die Verbrennung des eingetragenen Brennstoffmassenstroms statt. Auf Grund des hohen Luftüberschusses beim Frischluftbetrieb der Brennkammer wird bereits über die Primärluftebene der dafür erforderliche Verbrennungsluftbedarf aufgegeben. Die hohen Reaktionsraten und die intensive Vermischung von Gas und Feststoffpartikeln im Rührkessel begünstigen die Verbrennung innerhalb der Bilanzräume 1 und 2. Daraus resultieren die vergleichsweise hohen Brennkammertemperaturen im unteren Brennkammerbereich (z. B. Bilder 4.28, 4.29 und 4.34). Oberhalb dieser ausgeprägten Hauptverbrennungszone, in den Bilanzräumen 3 bis 6, ist der Verbrennungsvorgang weitestgehend abgeschlossen. Es stellt sich ein nahezu konstanter Konzentrationsverlauf für O_2 und CO_2 ein.

Der berechnete Stoffumsatz an Kohlenstoff ist in Bild 5.5 über der normierten Brennkammerhöhe aufgetragen. Bei den Lastfällen 500 kW und 425 kW befindet sich ein Maximum im Bilanzraum 2. Mit abnehmender Brennstoffwärmeleistung nimmt der Stoffumsatz im Bilanzraum 1 zu und im Bilanzraum 2 ab. Grund hierfür sind die geringeren Rauchgasvolumenströme und die damit verbundene niedrigere Gasströmungsgeschwindigkeit. Dadurch erhöhen sich die mittleren Gasverweilzeiten (Bild 5.6) und Partikelverweilzeiten im Bilanzraum 1. Die Luftaufteilung erfolgt bei der geringeren Brennstoffwärmeleistung verstärkt durch die Primärluftebene. Es wurden einerseits 59% Primärluft bei 200 kW und andererseits 48% Primärluft bei 500 kW eingestellt.

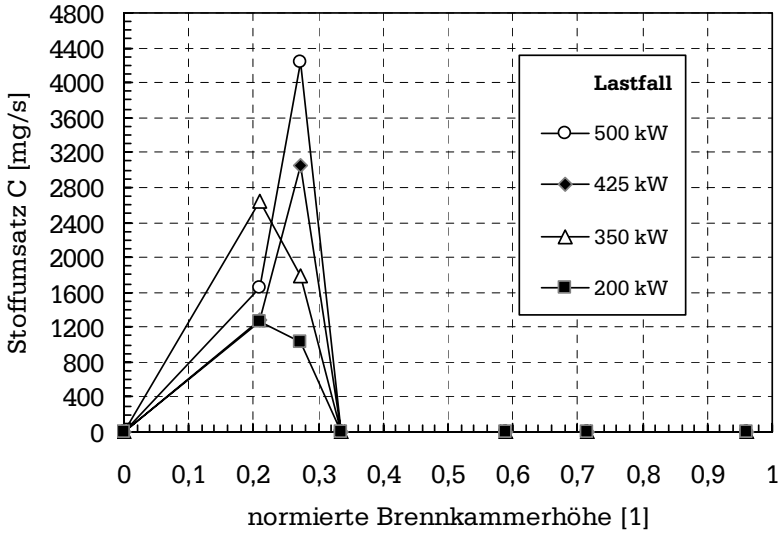


Bild 5.5: Berechnete Kohlenstoffumsätze in Abhängigkeit von der Brennkammerhöhe für verschiedene Brennstoffwärmeleistungen und die Verbrennungsluftzusammensetzung von 100% FL / 0% RG

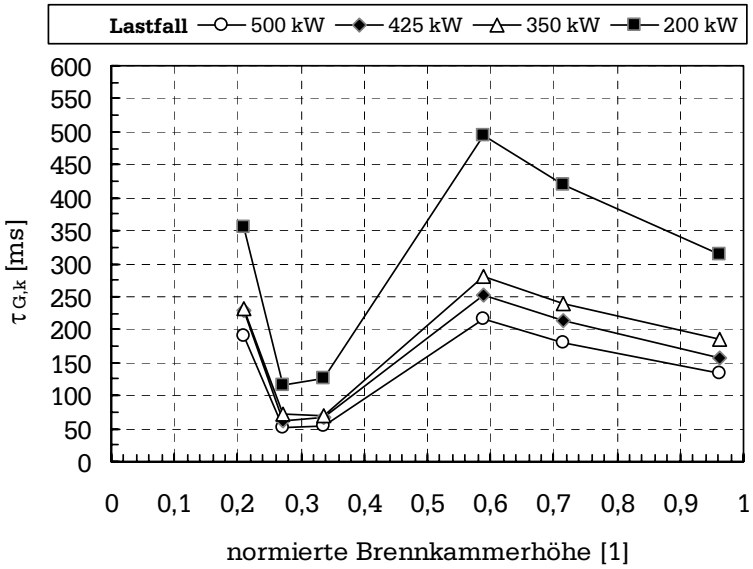


Bild 5.6: Berechnete Gasverweilzeiten in den jeweiligen Bilanzräumen für verschiedene Brennstoffwärmeleistungen und die Verbrennungsluftzusammensetzung von 100% FL / 0% RG

5.1.2 Einfluss der Verbrennungsluftzusammensetzung

Ein charakteristisches Merkmal der Zykloidfeuerung ist die flammenlose Verbrennung von Braunkohle mit einem Verbrennungsluftgemisch mit deutlich abgesenkter Sauerstoffvolumenkonzentration. Bei diesem Rauchgasbetrieb wird abgekühltes und entstaubtes Rauchgas der Frischluft zugemischt und das Verbrennungsluftgemisch über die jeweiligen Luftebenen der Brennkammer zugeführt. Dadurch wird der Luftüberschuss auf feuerungstechnisch übliche Werte vermindert (Kap. 4.4.1).

In Bild 5.7 sind berechnete und experimentelle O_2-Konzentrationsverläufe für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung dargestellt. Durch die Erhöhung des Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft auf 55 Ma.-% sinkt die Sauerstoffkonzentration auf 11,4 Vol.-%. Die sich einstellenden Konzentrationsverläufe in der Brennkammer fallen demzufolge auf ein niedrigeres Niveau ab. In den Bilanzräumen 1 und 2 wird ein Minimum erreicht. Entsprechend der gewählten Luftstufung und der sich einstellenden Verbrennungsreaktion steigen in Richtung Brennkammeraustritt die Konzentrationen auf einen konstanten Wert ab dem 4. Bilanzraum an. Die Verbrennung des Brennstoffmassenstroms ist in diesem Bereich weitestgehend abgeschlossen. Konzentrationsänderungen werden nur noch durch die Sekundärluftaufgabe in den höheren Luftebenen verursacht. Insgesamt werden die gemessenen vertikalen Konzentrationsverläufe durch die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sehr gut wiedergegeben.

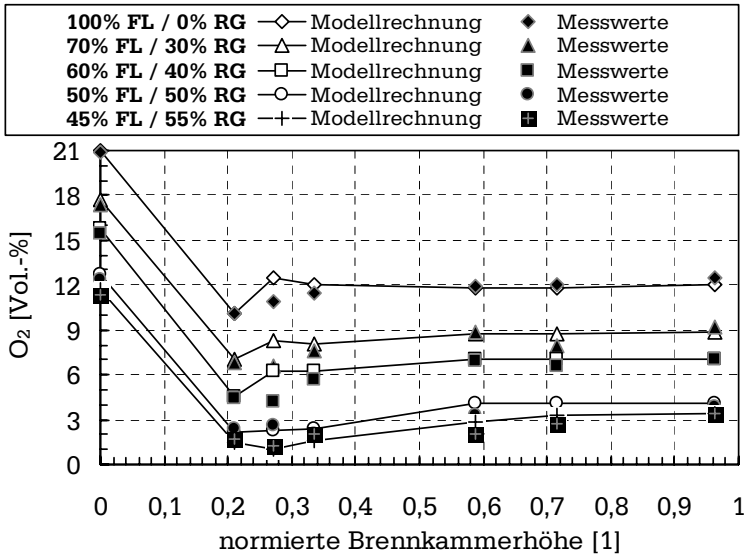


Bild 5.7: O_2-Konzentrationsverläufe für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung

Gleichzeitig wird mit zunehmendem Rauchgasanteil der Verbrennungsluft die Kohlendioxidkonzentration in der Brennkammer erhöht. Für Kohlendioxid wird ein umgekehrter bzw. gespiegelter vertikaler Konzentrationsverlauf mit einem Maximum im Bilanzraum 1 und 2 ausgewiesen (Bild 5.8). Anschließend sinken die Konzentrationen auf einen konstanten Wert in den oberen Bilanzräumen. Die mit der Abgasanalytik nach der Brennkammer gemessenen Werte stimmen gut mit den berechneten Konzentrationen für den Bilanzraum 6 überein. Lediglich beim Betriebsfall 45% FL / 55% RG ist eine höhere Differenz zwischen Messung und Rechnung zu verzeichnen.

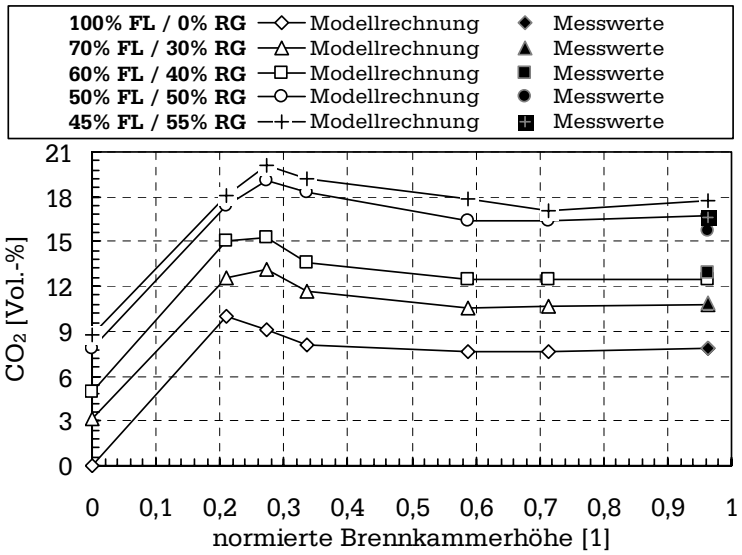


Bild 5.8: CO_2-Konzentrationsverläufe für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung

Mit zunehmendem Rauchgasanteil in der Verbrennungsluft und der sich verringernden Sauerstoffkonzentration wird die ablaufende Verbrennungsreaktion verzögert. Die Zusammensetzung der Verbrennungsluft wurde bei der experimentellen Ermittlung der Verbrennungskinetik berücksichtigt (Kap. 4.3), so dass bei den Simulationsrechnungen die Einflüsse durch die kinetischen Parameter mit erfasst werden. Die Berechnungen des Kohlenstoffumsatzes über der normierten Brennkammerhöhe bestätigen die Ergebnisse zum Verbrennungsablauf (Bild 5.9). Es wird verdeutlicht, dass sich im Bilanzraum 2 eine Hauptverbrennungszone mit dem höchsten Kohlenstoffumsatz ausbildet. Mit verringerter Sauerstoffkonzentration nimmt der Maximalwert tendenziell ab und es findet eine Verbrennung in den höheren Bilanzräumen statt. Für den Betriebsfall 45% FL / 55% RG beträgt der umgesetzte Kohlenstoffmassenstrom im Bilanzraum 4 ca. 940 mg/s. Dadurch werden die vertikalen Temperaturverteilungen ausgeglichen (siehe Bilder 4.28 und 4.35). Des Weiteren wird durch die gewählte Luftstufung ein Luftmangel erzeugt, so dass im Bilanzraum 3 nahezu kein Kohlenstoffumsatz stattfinden kann. Es stellt sich eine gestufte Verbrennungsführung ein.

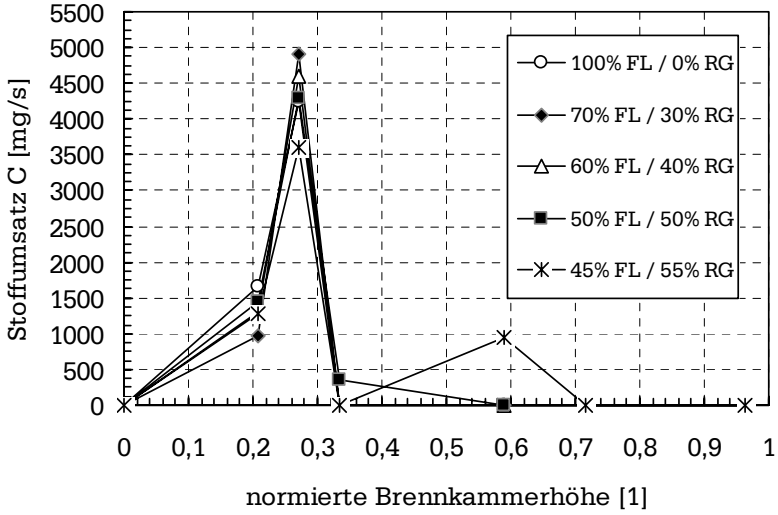
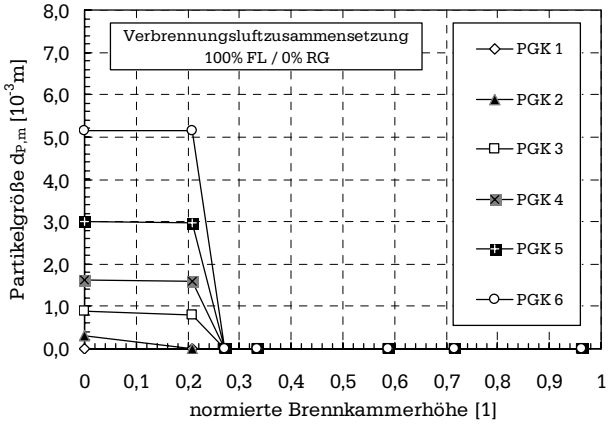
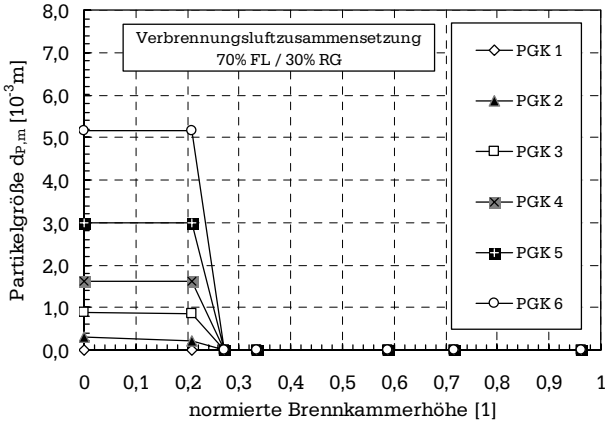


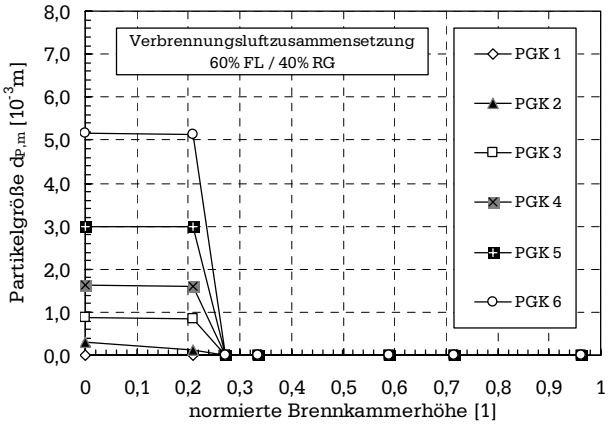
Bild 5.9: Berechnete Kohlenstoffumsätze für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung

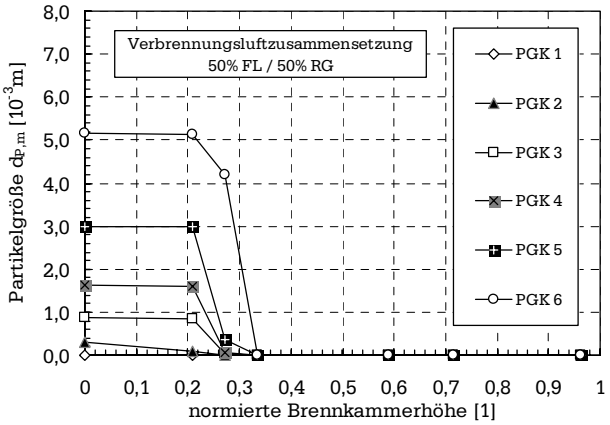
Die berechnete Partikelgrößenabnahme für die bilanzierten sechs Partikelgrößenklassen ist in den Bildern 5.10 bis 5.14 für die jeweiligen Betriebsfälle gezeigt. Die Brennzeit der Partikelgrößenklasse 1 ist für alle Betriebsfälle kleiner als die mittlere Gasverweilzeit im Bilanzraum 1, so dass der umgesetzte Massenstrom an Kohlenstoff im Wesentlichen dem Anteil dieser Partikelgrößenklasse entspricht. Des Weiteren wird im Bilanzraum 1 hauptsächlich der Anteil der flüchtigen Bestandteile verbrannt (Modellannahme).





Bilder 5.10 und 5.11: Berechnete Partikelgrößenabnahme für die Betriebsfälle 100% FL / 0% RG und 70% FL / 30% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung





Bilder 5.12 und 5.13: Berechnete Partikelgrößenabnahme für die Betriebsfälle 60% FL / 40% RG und 50% FL / 50% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

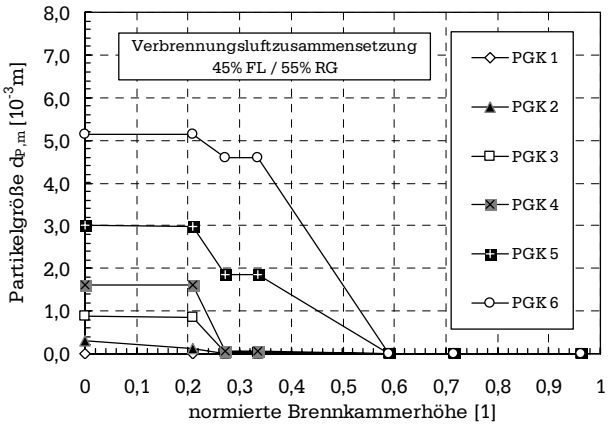


Bild 5.14: Berechnete Partikelgrößenabnahme für den Betriebsfall 45% FL / 55% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

5.1.3 Kohlenmonoxidkonzentration

Bei der Modellierung von Kohlenmonoxid wurde für das Gesamtmodell der Zykloidbrennkammer vereinbart, dass die Entstehung parallel zur Koksverbrennung stattfindet. Es wurde eine gleiche Elementarzusammensetzung für die flüchtigen Bestandteile und den Restkoks angenommen. Die zunächst gewählte Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile (Korrelationsgleichungen im Kap. 3.3.2) erwies sich bei Trendrechnungen als ungeeignet (Kap. 3.6.1). Des Weiteren wurde die prompte Freisetzung und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile angenommen. Die Verbrennung der flüchtigen Bestandteile wurde entsprechend der Elementarzusammensetzung stöchiometrisch betrachtet. In den Bildern 5.15 und 5.16 sind die berechneten und gemessenen CO-Konzentrationsverläufe der Lastfälle 500 kW und 350 kW für verschiedene Verbrennungsluftzusammensetzungen gezeigt.

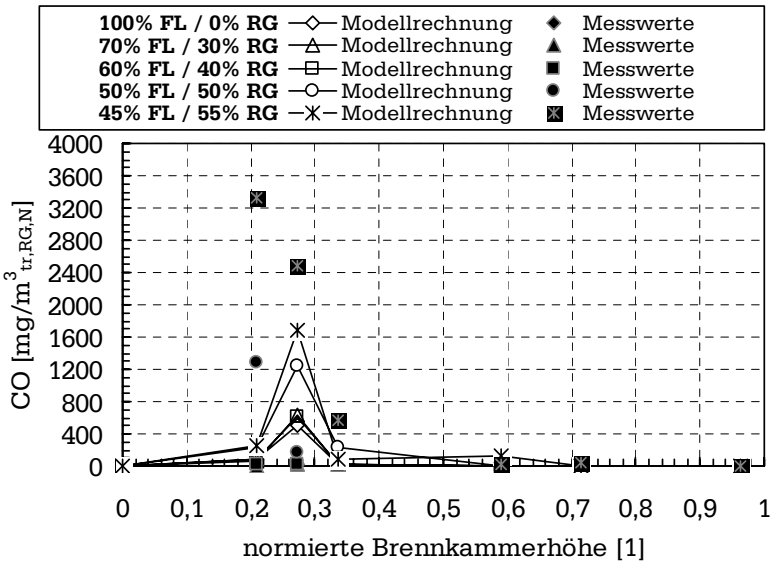


Bild 5.15: CO-Konzentrationsverläufe für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung

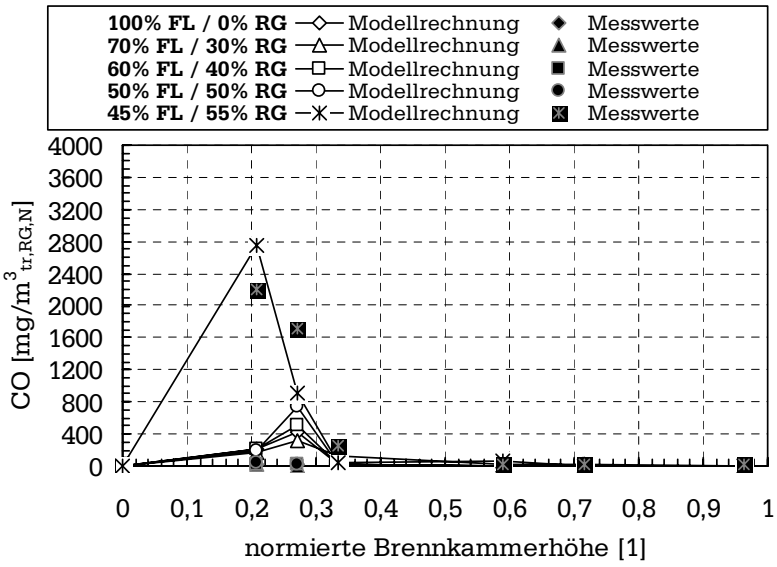


Bild 5.16: CO-Konzentrationsverläufe für den Lastfall 350 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung

Die Bewertung der Ergebnisse zeigt folgende Tendenz. Für die Betriebsfälle bis zur Verbrennungsluftzusammensetzung von 50% FL / 50% RG liegen die berechneten CO-Konzentrationen in den Bilanzräumen 1 bis 3 oberhalb der gemessenen Werte. Das trifft tendenziell für beide Lastfälle zu. Beim Betriebsfall 45% FL / 55% RG und der Brennstoffwärmeleistung von 500 kW (Bild 5.15) wurden höhere CO-Konzentrationen gemessen als berechnet. Vergleichbare Konzentrationen werden beim Lastfall 350 kW ausgewiesen (Bild 5.16). Qualitativ werden die gemessenen CO-Konzentrationen durch die Simulationsrechnungen gut wiedergegeben. In den oberen Bilanzräumen 4 bis 6 wird eine sehr gute Übereinstimmung erreicht.

Die Ursache für die Abweichung beim Betriebsfall 500 kW und 45% FL / 55% RG wird hauptsächlich darin gesehen, dass durch real ablaufende Teilvergasungsprozesse insbesondere im Bereich des Brennstoffeintrags weitaus höhere Konzentrationen an CO entstehen. Die Vermischung der eingetragenen Kohlepartikel erfolgt hier als zeitlicher Schritt entgegen der Modellannahme im Rührkessel, wo die sofortige gleichmäßige Verteilung angenommen wird. Des Weiteren wird die Verbrennung der flüchtigen Bestandteile in den Simulationsrechnungen stöchiometrisch betrachtet, wodurch Kohlenstoff direkt in Kohlendioxid umgewandelt wird und dadurch höhere Differenzen in den unteren Bilanzräumen erklärbar sind.

Bei den Betriebsfällen ab 50% FL / 50% RG werden geringere Konzentrationen gemessen als berechnet. Gemäß der Modellannahmen entsteht CO hauptsächlich beim Abbrand der Partikelgrößenklassen bis 1,0 mm und dabei werden mit dem Mechanismusfaktor Θ starre Werte bzw. CO / CO_2-Bildungsverhältnisse zugewiesen. Diese Berechnungsgrundlagen treffen für die Zykloidbrennkammer bei den Betriebsfällen 50% FL / 50% RG nicht uneingeschränkt zu. Auf Grund der intensiven Vermischung von Gas und Feststoff in einem Rührkessel tritt keine Sauerstoffverarmung in unmittelbarer Nähe der Partikelgrenzschicht auf und es entsteht hauptsächlich CO_2 als direktes Verbrennungsprodukt. Darüber hinaus zeigen die Modellrechnungen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Verbrennung (Gl. (3.60)) ausreichend hoch ist, um gebildetes CO innerhalb der vergleichsweise kurzen Gasverweilzeiten zu Kohlendioxid verbrennen zu können. Tendenziell erhöhen sich mit zunehmendem Rauchgasanteil in der Verbrennungsluft die mittleren Gasverweilzeiten (Bild 5.17).

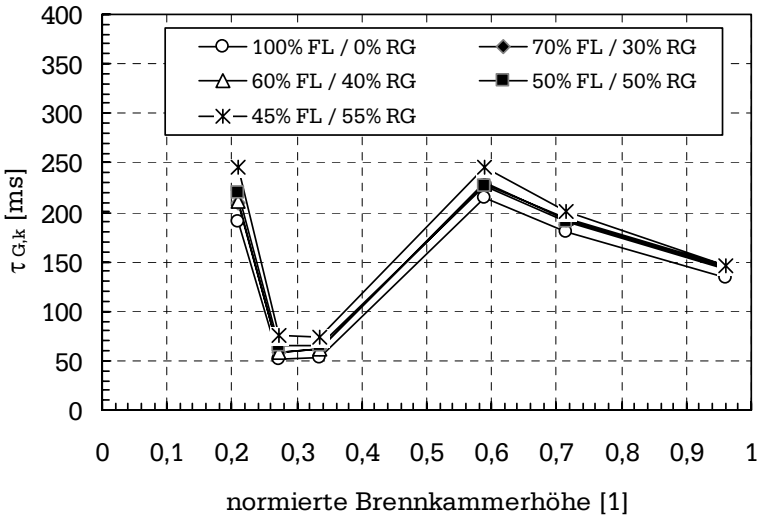


Bild 5.17: Berechnete Gasverweilzeiten für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung

5.1.4 Entstehung und Reduzierung von NO

Für die Berechnung der NO-Emissionen wurde der Modellansatz von de Soete verwendet (Kap. 3.4 und 3.6.3). Die Bildung und Minderung von NO erfolgt über die Zwischenkomponente HCN. Für den Lastfall 500 kW sind in den Bildern 5.18 bis 5.22 Simulationsergebnisse mit Messwerten der experimentellen Untersuchungen der Gaskomponente NO verglichen. Zusätzlich sind die berechneten Konzentrationen an HCN dargestellt. Der Einfluss der Verbrennungsluftzusammensetzung auf die Entstehung und Reduzierung von NO kann mit den Ergebnissen der Modellrechnung sehr gut wiedergegeben werden.
Die Messwerte des Bilanzraumes 6 weisen tendenziell zu hohe Werte auf. Im Anschluss der Untersuchungskampagnen wurde bei einer Anlagenertüchtigung festgestellt, dass eine Wartung der NO-Messzelle der stationären Abgasanalytik erforderlich war. Weiterhin sei angemerkt, dass ein Anstieg der NO-Konzentration im Bilanzraum 6 nicht plausibel durch die Bildungs- bzw. Minderungsmechanismen erklärbar ist. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass bei den Messwerten für diesen Bilanzraum die Messgenauigkeit verringert war. Die Abweichungen im Bilanzraum 1 zwischen Modellrechnung und Messwerten resultieren aus der Modellannahme hinsichtlich der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile (Kap. 3.3.2).

Die Ergebnisse zeigen, dass bei sehr hohen O_2-Konzentrationen in den Bilanzräumen 1 und 2 vermehrt NO gebildet wird. Die primäre NO-Bildung nimmt durch die Verminderung der Sauerstoffkonzentration durch Rauchgasrezirkulation und durch die Verringerung des Luftüberschusses ab. Gleichzeitig erhöht sich dadurch die Konzentration an HCN, mit dem bei gestufter Verbrennung bereits gebildetes NO zu N_2 reduziert wird. Die Abnahme der HCN-Konzentration ist durch die NO-Reduzierung beim Rauchgasbetrieb mit hohen Rauchgasanteilen stärker ausgebildet als beim Frischluftbetrieb. Durch die hohe Konzentration an Oxidanten findet verstärkt die direkte NO-Bildung aus dem Brennstoffstickstoff statt (Kap. 2.2.2). Für den stark überstöchiometrischen Betriebsfall 100% FL / 0% RG wurde mit einer heterogenen NO-Bildungsrate von 100% gerechnet, um die experimentell gemessenen Konzentrationsverläufe zu erreichen. Die in Gleichung (3.61) eingesetzte heterogene NO-Bildungsrate von 40% wurde bei einem Luftüberschuss im Bereich von 1,15 bis 1,50 verwendet.

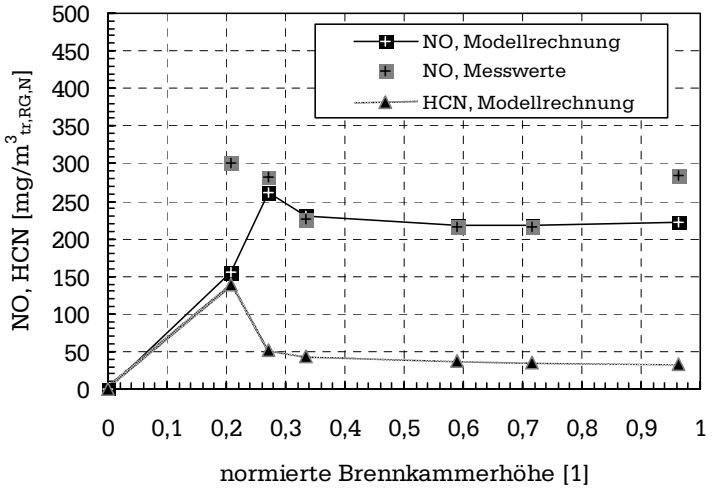


Bild 5.18: Konzentrationsverläufe von NO und HCN für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung und die Verbrennungsluftzusammensetzung 100% FL / 0% RG

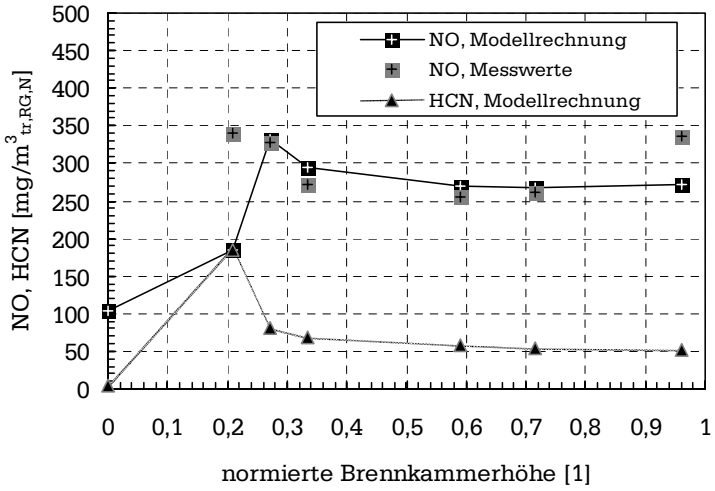


Bild 5.19: Konzentrationsverläufe von NO und HCN für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung und die Verbrennungsluftzusammensetzung 70% FL / 30% RG

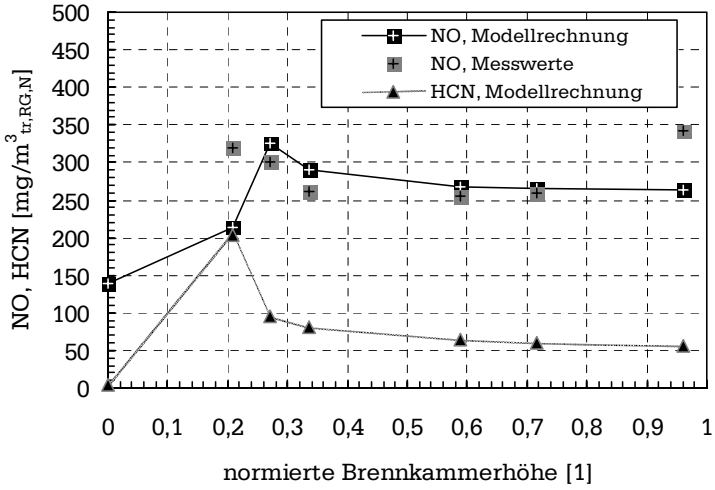


Bild 5.20: Konzentrationsverläufe von NO und HCN für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung und die Verbrennungsluftzusammensetzung 60% FL / 40% RG

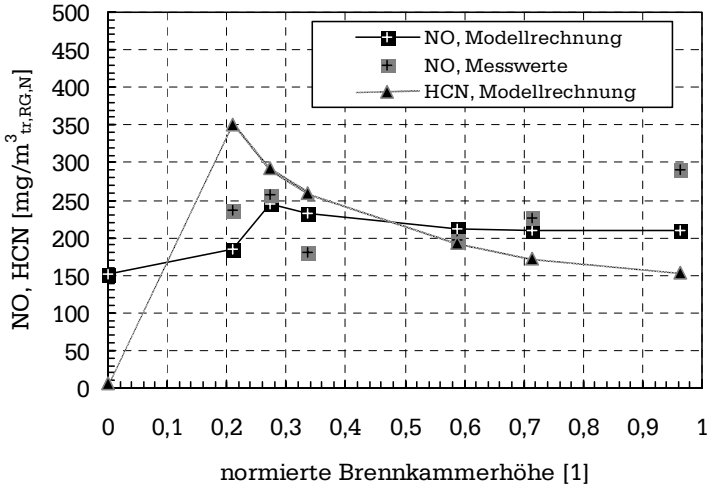


Bild 5.21: Konzentrationsverläufe von NO und HCN für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung und die Verbrennungsluftzusammensetzung 50% FL / 50% RG

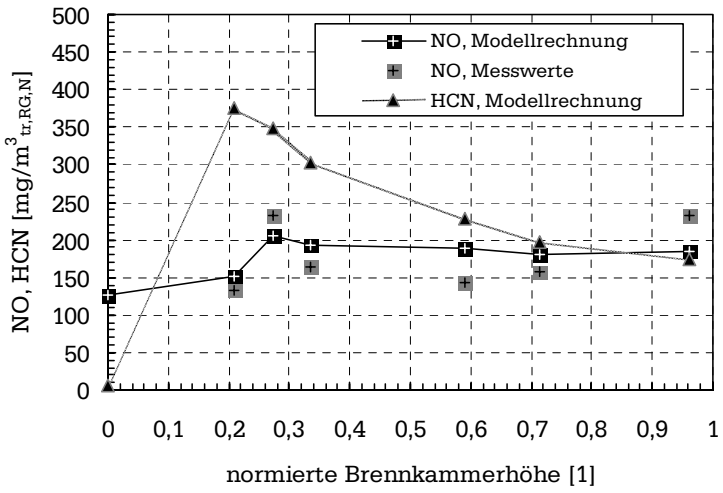


Bild 5.22: Konzentrationsverläufe von NO und HCN für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung und die Verbrennungsluftzusammensetzung 45% FL / 55% RG

Des Weiteren wird durch die Ergebnisse der Simulationsrechnungen und der Messungen gezeigt, dass bei hohen Rauchgasanteilen von 55 Ma.-% die NO-Konzentration über der Brennkammerhöhe nahezu konstant verläuft. Beim Frischluftbetrieb dagegen wird zunächst eine höhere Konzentration in den Bilanzräumen 1 und 2 erreicht, die mit zunehmender Brennkammerhöhe vermindert wird. Generell stellen sich beim Frischluftbetrieb höhere Austrittskonzentrationen an NO ein. Das ist auf die geringeren HCN-Konzentrationen zurückzuführen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Reduktion verringert wird (siehe Gl. (2.17)).

Wird dagegen die Gasverweilzeit durch Lastabsenkung erhöht, wird eine weitere Reduzierung von NO durch noch vorhandenes HCN erreicht. In Bild 5.23 sind die berechneten NO-Konzentrationsverläufe für die betrachteten vier Lastfälle dargestellt. Für die Lastfälle 500 kW und 425 kW beträgt die maximale NO-Konzentration ca. 187 mg/Nm^3. Durch die höhere Reaktionszeit wird die NO-Konzentration bei 200 kW Brennstoffwärmeleistung auf Werte von 160 mg/Nm^3 reduziert.

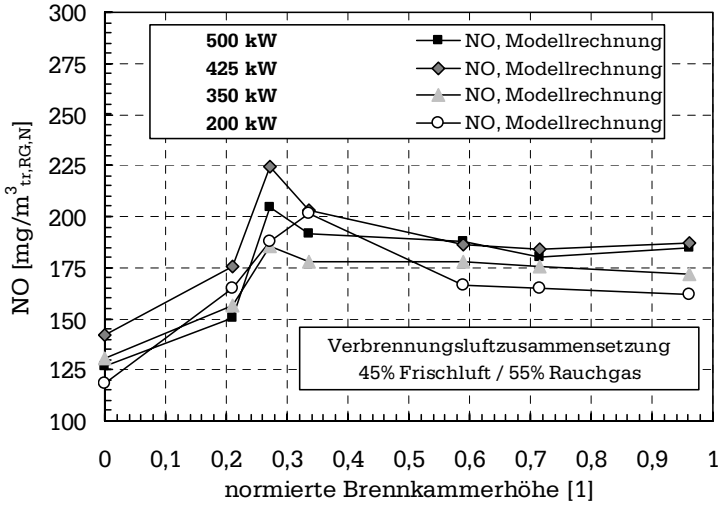


Bild 5.23: Einfluss der Brennstoffwärmeleistung auf die Konzentrationsverläufe von NO für die Verbrennungsluftzusammensetzung 45% FL / 55% RG

5.1.5 Bildung von SO_2 und Selbstentschwefelung

Bei der Verbrennung von Lausitzer Braunkohle in der Zykloidfeuerung wird ein hoher Selbstentschwefelungsgrad erreicht. Auf Grund geringer Schwefelgehalte der Trockenbraunkohle und hoher CaO-Gehalte der Brennstoffasche kann mit den Ca/S-Verhältnissen im Bereich von 1,04 bis 1,43 eine hohe Selbstentschwefelung von SO_2 erfolgen (Kap. 4.4.3). Die Verbrennungs- bzw. Reaktionsbedingungen begünstigen durch die niedrige und gleichmäßige Verbrennungstemperatur sowie die nahezu ideale Vermischung (Rührkesselverhalten) zwischen Gas und Feststoff die Entschwefelungsreaktion. Weitere positive Effekte werden durch die Betriebsweise mit Rauchgasrezirkulation erreicht, wobei eine flammenlose Verbrennung der Braunkohle stattfindet und dadurch die Partikeloberflächentemperaturen abgesenkt werden. Es wird eine frühzeitige Versinterung freier reaktiver Poren verhindert und die Ausnutzung des eigenen Kalziumanteils erhöht (Kap. 2.2.3).

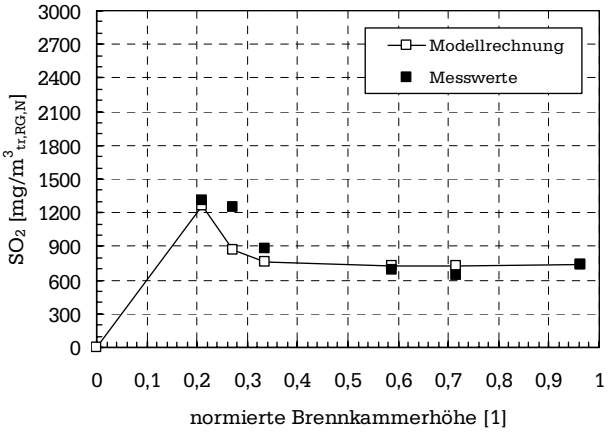
Ein Vergleich berechneter SO_2-Konzentrationsverläufe mit gemessenen Werten ist in den Bildern 5.24 bis 5.28 in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung für den Lastfall 500 kW gezeigt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen stimmen sehr gut mit den Messwerten überein. Bei den Modellrechnungen wurde berücksichtigt, dass durch die Absenkung der Partikeloberflächentemperatur der Ausnutzungsgrad der reagierenden Oberfläche erhöht wird. Im verwendeten Modellansatz (Gl. (3.68)) wird der Anteil der genutzten Oberfläche durch die Kalksteinreaktivität η_0 ausgedrückt. Durch Trendrechnungen wurden für die verschiedenen Verbrennungsluftzusammensetzungen die folgenden Werte für η_0 ermittelt (Tabelle 5.1).

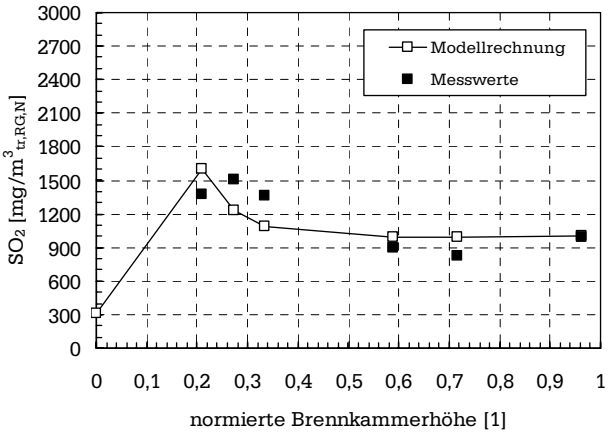
Verbrennungsluft [Ma.-% FL / Ma.-% RG]	Kalksteinreaktivität η_0 [1]
100/0	0,22
70/30	0,25
60/40	0,35
50/50	0,40
45/55	0,45

Tabelle 5.1: Versuchsparameter zur Ermittlung lokaler Gaskonzentrationen

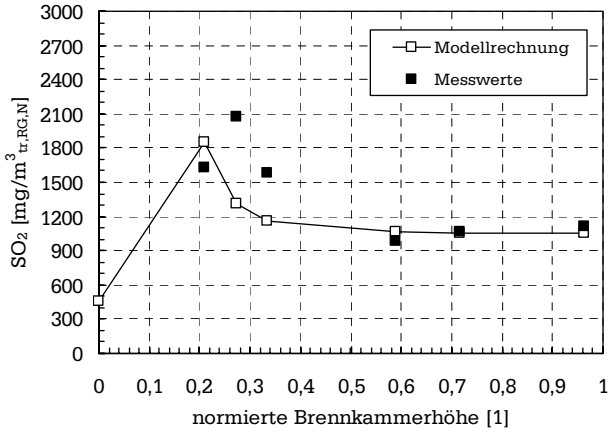
In den Bilanzräumen 1 und 2 findet die hauptsächliche Schwefelentstehung durch die ablaufende Verbrennungsreaktion statt. Parallel dazu werden die Kalziumbestandteile der Asche freigesetzt, so dass die SO_2-Konzentrationen mit zunehmender Brennkammerhöhe auf die Austrittskonzentrationen absinken. Die Abweichungen im Bereich der Bilanzräume 1 und 2 resultieren aus den Modellannahmen bei der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile. Der Schwefelgehalt wurde zu gleichen Anteilen (50% / 50%) auf die flüchtigen Bestandteile und den Restkoks aufgeteilt. Durch die Verringerung der Sauerstoffkonzentrationen in der Verbrennungsluft bzw. der Brennkammer durch Rückführung hoher Rauchgasanteile wird in der realen Feuerung verstärkt H_2S freigesetzt, der mit vorhandenem Sauerstoff zu SO_2 reagiert (R 2.15). Dadurch werden in den Bilanzräumen 1 und 2 insbesondere beim Betriebsfall 45% FL / 55% RG weitaus höhere SO_2-Konzentrationen gemessen als berechnet (Bild 5.28).

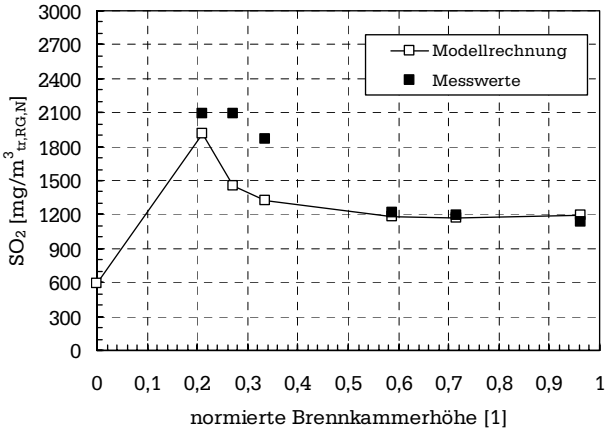
Durch die Rauchgasrezirkulation steigt ebenfalls die SO_2-Konzentration in der Verbrennungsluft auf Werte von ca. 600 mg/Nm^3, die bei den Modellrechnungen berücksichtigt wurde. Zu beachten ist, dass sämtliche Konzentrationen nicht auf einen Bezugswert für O_2 normiert wurden, um zunächst den Reaktionsverlauf zu beurteilen. Deshalb steigen die Austrittkonzentrationen mit der Zunahme des Rauchgasanteils von 733 auf 1.206 mg/Nm^3.





Bilder 5.24 und 5.25: Konzentrationsverläufe für SO_2 für die Betriebsfälle 100% FL / 0% RG und 70% FL / 30% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung





Bilder 5.26 und 5.27: Konzentrationsverläufe für SO_2 für die Betriebsfälle 60% FL / 40% RG und 50% FL / 50% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

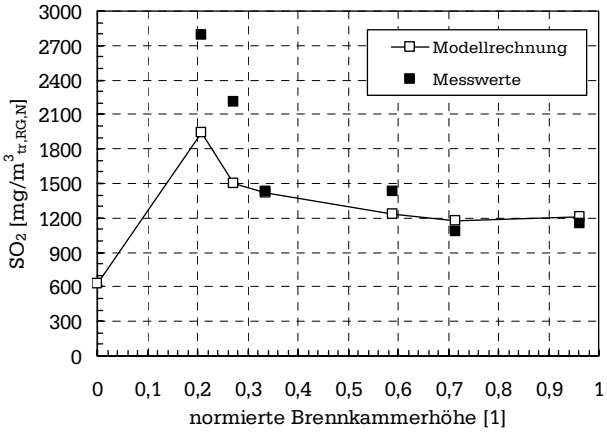


Bild 5.28: Konzentrationsverläufe für SO_2 für den Betriebsfall 45% FL / 55% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

5.1.6 Brennstoffzusammensetzung

In Kap. 4.4.3 wurde anhand der experimentell gewonnen Ergebnisse festgestellt, dass sich durch ein höheres Ca/S-Verhältnis bei einer Referenzkohle aus dem Jahr 2000 eine höhere Selbstentschwefelung eingestellt hat (Bilder 4.32 und 4.33). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden unter Berücksichtigung der Brennstoffzusammensetzung und der Eingangs- und Betriebsparameter der Zykloidbrennkammer mit dem Gesamtmodell nachgerechnet. Für den Lastfall 500 kW sind die Simulationsergebnisse und Messwerte für die SO_2-Konzentrationsverläufe der Brennstoffzusammensetzungen aus den Jahren 2000 und 2005 vergleichend in den Bildern 5.29 bis 5.33 dargestellt. Die Messwerte für den Betrieb der Anlage mit der Referenzkohle können mit den Simulationsrechnungen sehr gut abgebildet werden. Damit wird nachgewiesen, dass mit Hilfe der Modellrechnungen Änderungen bzw. Einflüsse der Brennstoffzusammensetzung auf die ablaufenden Reaktionen nachvollzogen oder vorherberechnet werden können. Die tendenziell geringeren SO_2-Konzentrationen und die höheren Entschwefelungsgrade mit der Kohle aus dem Jahr 2000 resultieren aus dem niedrigeren Schwefelgehalt im Brennstoff und dem höheren CaO-Gehalt der Brennstoffasche.

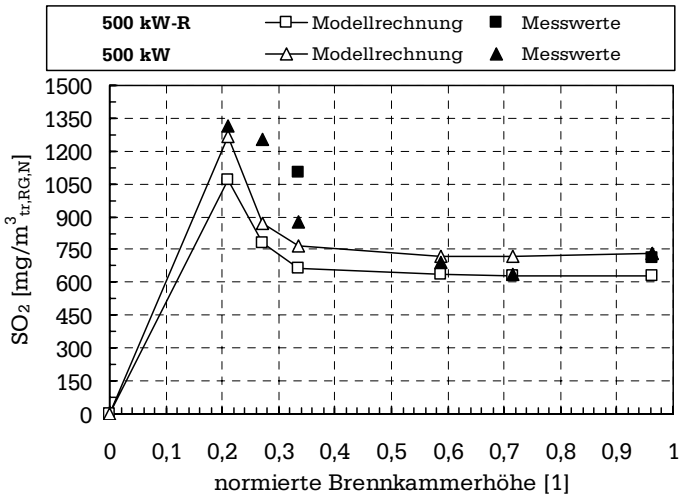


Bild 5.29: Einfluss unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzungen – Konzentrationsverläufe von SO_2 für den Betriebsfall 100% FL / 0% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

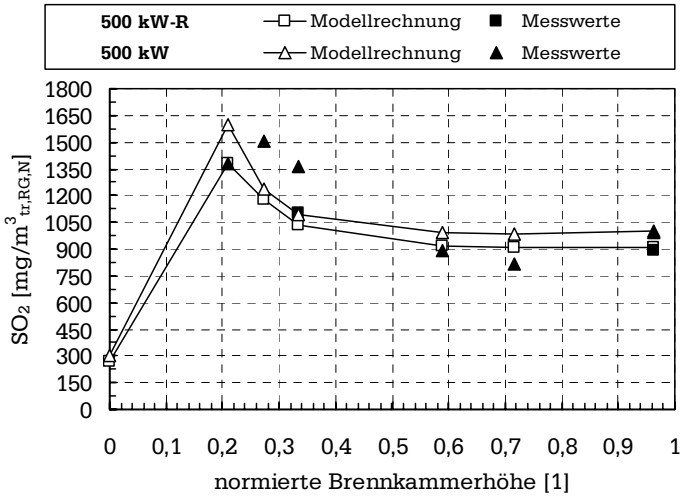


Bild 5.30: Einfluss unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzungen – Konzentrationsverläufe von SO_2 für den Betriebsfall 70% FL / 30% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

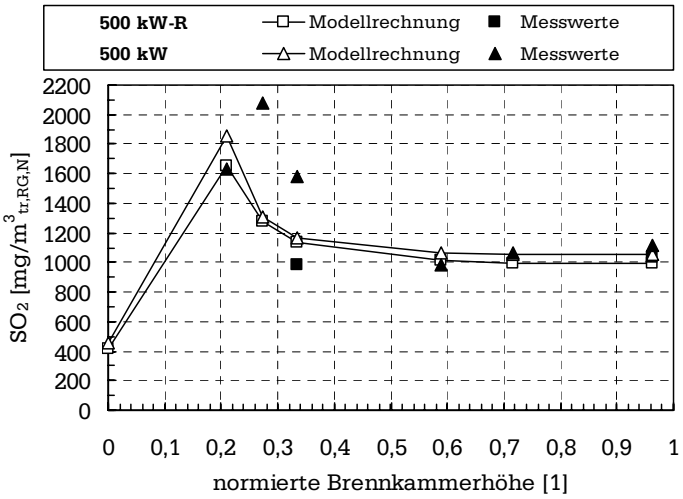


Bild 5.31: Einfluss unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzungen – Konzentrationsverläufe von SO_2 für den Betriebsfall 60% FL / 40% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

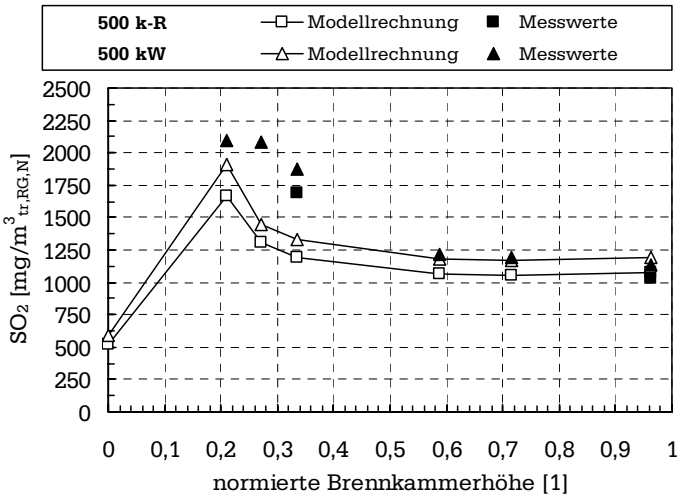


Bild 5.32: Einfluss unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzungen – Konzentrationsverläufe von SO_2 für den Betriebsfall 50% FL / 50% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

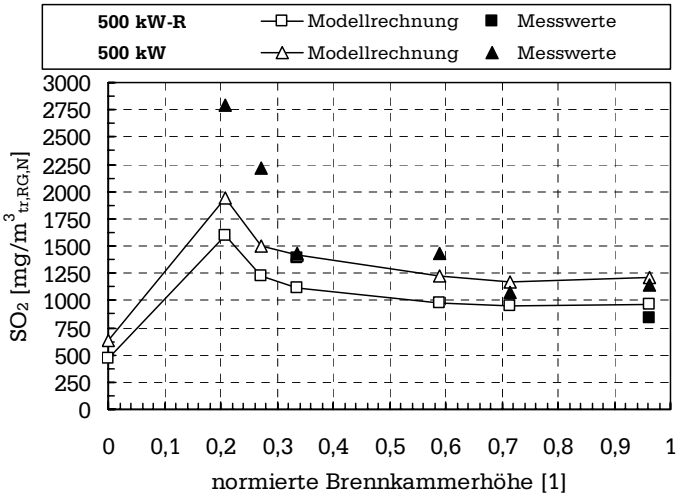


Bild 5.33: Einfluss unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzungen – Konzentrationsverläufe von SO_2 für den Betriebsfall 45% FL / 55% RG bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

5.2 Parameterstudien zur Optimierung der Verbrennungsführung

5.2.1 Analyse des Optimierungspotentials

Anhand der Erkenntnisse aus dem Literaturstudium und der eigenen experimentellen Untersuchungen, deren Ergebnisse mittels Modellrechungen bestätigt werden konnten, wurden die inhaltlichen Schwerpunkte für die Parameterstudien abgeleitet. Das Ziel der nachfolgenden Rechnungen ist die Optimierung der gestuften Verbrennung. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen (Kap. 4.4) und Simulationsrechnungen (Kap 5.1) wurde aufgezeigt, dass trotz vorhandener Luftstufung erst mit hohen Rauchgasanteilen in der Verbrennungsluft eine gestufte Verbrennung erreicht wird. Das wird dadurch begründet, dass durch die Rauchgasrezirkulation eine Verlagerung der Hauptverbrennungszone der Bilanzräume 1 und 2 in den oberen Brennkammerbereich erfolgt. Bei der Optimierung ist es von besonderer Bedeutung, die Verbrennungsvorgänge in der Form zu beeinflussen, dass ein hoher Feuerungswirkungsgrad bei niedrigen CO-Konzentrationen weiterhin bestehen bleibt und gleichzeitig die Konzentrationen an NO und SO_2 zusätzlich durch feuerungstechnische Maßnahmen vermindert werden können.

Mit Hilfe der Modellrechnungen besteht die Möglichkeit, durch Variation von drei Betriebsparametern die Einflüsse hinsichtlich der Zielstellung zu untersuchen bzw. zu analysieren. Zu den Betriebsparametern zählen die Verbrennungsluftzusammensetzung, das Luftverhältnis λ und die Luftstufung. Des Weiteren werden Betrachtungen zu Änderungen der Brennkammergeometrie in die Parameterstudien einbezogen.
Durch den Aufbau des Brennkammergesamtmodells kann das Reaktorvolumen jedes Bilanzraumes geändert werden, wodurch eine Erhöhung oder Verringerung der Reaktionszeiten im betrachteten Bilanzraum erfolgt. Auf Grund der Zielstellung der Parameterstudien, die gestufte Verbrennungsführung weiter zu optimieren, wird eine Verweilzeiterhöhung im Bilanzraum 3 angestrebt. Dabei soll gleichzeitig das Volumen des Bilanzraumes 4 verringert werden, da mit dem vorhandenen Gesamtvolumen der Brennkammer eine ausreichende Gesamtreaktionszeit zur Verfügung steht. Das bedeutet, dass die konstruktive Höhe der Luftstufung der Sekundärebene 2 in Richtung Brennkammeraustritt versetzt angeordnet werden soll. Bei der Variation der Verbrennungsluftzusammensetzung wird eine weitere Erhöhung des Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft untersucht. Des Weiteren wird eine Verminderung des Gesamtluftverhältnisses beabsichtigt, da bei einem Rührkesselverhalten eine intensive Vermischung der Reaktionspartner stattfindet und der Ausbrand nicht wesentlich beeinträchtigt werden soll. Die Luftstufung wird in der Form angepasst, dass der hohe Primärluftanteil vermindert und der Sekundärluftanteil 2 erhöht wird. Ein eventueller Verzicht auf die Sekundärluftebene 3 wird ebenfalls betrachtet.

Die Parameterstudien erfolgen unter der Voraussetzung, dass die Brennstoffzusammensetzung konstant ist und im Wesentlichen die strömungstechnische Auslegung der Brennkammer unverändert bleibt. Dies ist erforderlich, da durch die experimentell ermittelten Sauerstoffprofile die Feststoffverteilung berücksichtigt wurde. In jedem Fall ist eine experimentelle Überprüfung der Ergebnisse der Optimierungsrechnungen empfehlenswert. Mit diesen Modellrechnungen wird bereits eine Anwendung, die Feuerungsoptimierung bestehender Anlagen, des eigenen Brennkammermodells demonstriert. Weitere Einsatzmöglichkeiten werden im Kap 5.3 aufgezeigt und diskutiert.

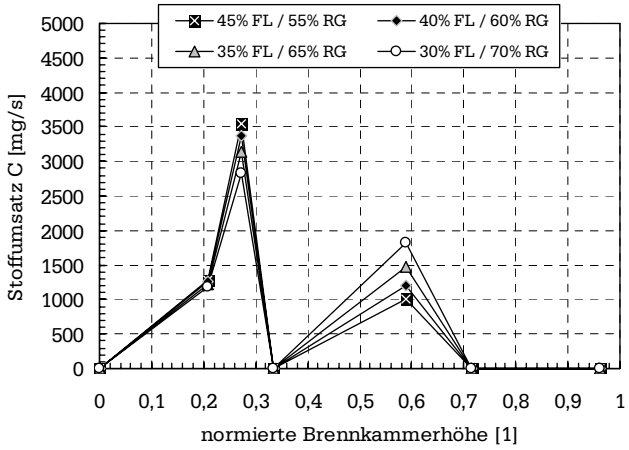
5.2.2 Beeinflussung des Abbrandverlaufs

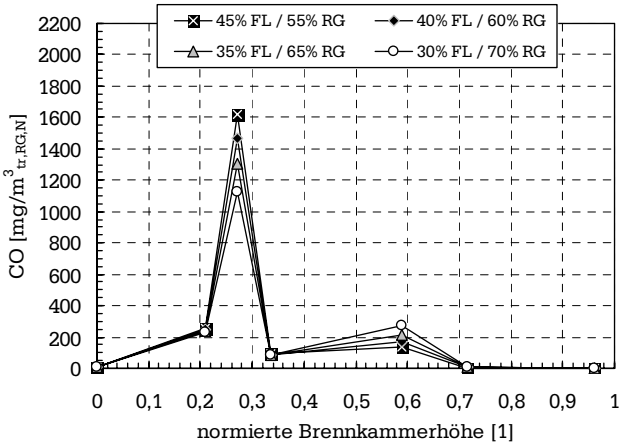
Für die gesamten Parameterstudien wird in den folgenden Kapiteln der Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung betrachtet. Als weitere Ausgangssituation dient der Betriebspunkt 45% FL / 55% RG, da hierbei im Rahmen der experimentellen Untersuchungen bereits sehr gute Verbrennungsbedingungen bei niedrigen Emissionen an CO, NO und SO_2 erzielt wurden. Alle weiteren Betriebsparameter, wie z. B. das Luftverhältnis und die Luftstufung dienen als Ausgangsbasis. Es wird angenommen, dass die vertikale Temperaturverteilung im Rahmen der Parameterstudien konstant bleibt. Im Detail wurden folgende Parameter variiert bzw. die nicht aufgeführten Größen konstant gehalten (Tabelle 5.2).

Betriebsparameter	Ausgangsbasis	Variation		
Verbrennungsluft-zusammensetzung	45% FL / 55% RG	40% FL / 60% RG	35% FL / 65% RG	30% FL / 70% RG
Luftverhältnis	1,22	1,16	1,10	1,04
Luftstufung	44,7% PL 17,9% SL2 4,7% SL3	42,1% PL 20,4% SL2 4,7% SL3	39,7% PL 22,9% SL2 4,7% SL3	37,2% PL 24,2% SL2 5,9% SL3

Tabelle 5.2: Variierte Betriebsparameter der Parameterstudien (Kap. 5.2.2 bis 5.2.5) für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung

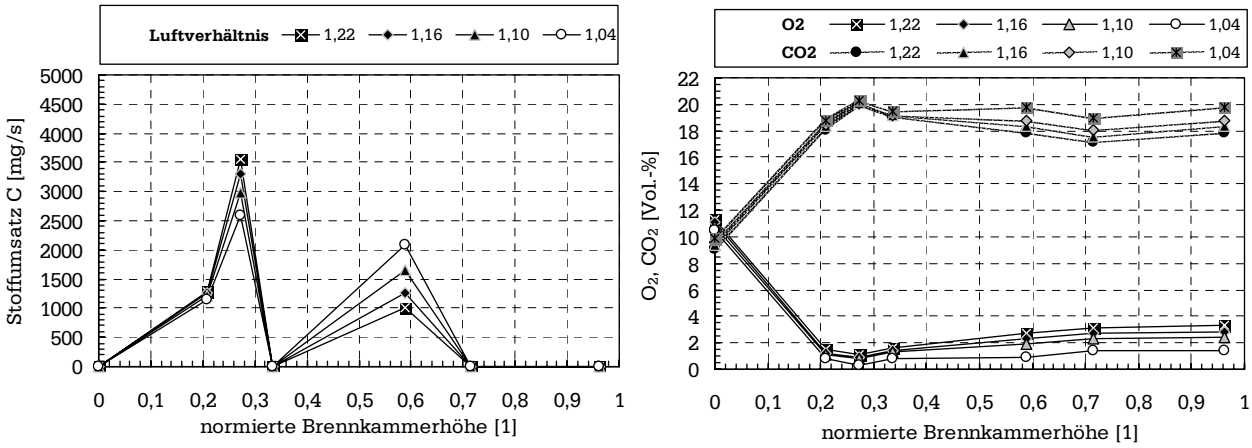
Durch die weitere Erhöhung des Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft bleibt der vertikale Konzentrationsverlauf für Sauerstoff nahezu unverändert. Das wird dadurch hervorgerufen, dass das Luftverhältnis konstant gehalten wurde, wodurch sich die Sauerstoffmassenströme der jeweiligen Bilanzräume vermindern. Damit wird der Umsatz von Kohlenstoff in den unteren Bilanzräumen 1 und 2 verringert und im Bilanzraum 4 um ca. 800 mg/s erhöht (Bild 5.34). Als Folge dessen steigen die CO-Konzentrationen im oberen Brennkammerbereich, die aber bereits im Bilanzraum 5 auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der ausreichenden Verweilzeit auf Werte um 10 mg/Nm^3 verringert werden. Im Bilanzraum 6 wird dann weiterhin CO oxidiert, da noch ausreichend Sauerstoff vorhanden ist.





Bilder 5.34 und 5.35: Berechnete Kohlenstoffumsätze und CO-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung bei 500 kW Brennstoffwärmeleistung

Wird das Luftverhältnis vermindert und gleichzeitig die Verbrennungsluftzusammensetzung von 45% FL / 55% RG beibehalten, findet ebenfalls eine Verlagerung der Hauptverbrennungszone statt. Im Bilanzraum 4 können 2.082 mg/s an Kohlenstoff bei einem Luftverhältnis von 1,04 umgesetzt werden (Bild 5.36). Vergleichsweise dazu wurden 1.814 mg/s bei der vorher betrachteten Erhöhung des Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft im Bilanzraum 4 verbrannt (Bild 5.34). Gleichzeitig fallen mit der Absenkung des Luftverhältnisses die Konzentrationen an O_2 ab und steigen für CO_2 im Verlauf über der normierten Brennkammerhöhe an (Bild 5.37).



Bilder 5.36 und 5.37: Berechnete Kohlenstoffumsätze und Konzentrationsverläufe für O_2 und CO_2 in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ

Die CO-Konzentrationen verändern sich in den Bilanzräumen 1, 2 und 4 bei der Absenkung des Luftverhältnisses auf Werte von 1,16 zunächst geringfügig. Wird das Luftverhältnis von 1,04 eingestellt, steigen dagegen in den Bilanzräumen 1 und 4 die Konzentrationen an CO deutlich. Das liegt an dem verminderten Sauerstoffangebot für die Oxidation von CO zu CO_2. Die im Bilanzraum 5 erhöhten Sauerstoffkonzentrationen von 1,4 Vol.-% tragen im Anschluss dazu bei, dass der Abbau von CO auf Werte von 15 mg/Nm^3 stattfinden kann. Mit einem stark verminderten Luftverhältnis ist mit deutlich erhöhten CO-Konzentrationen zu rechnen. Mit Hilfe der Modellrechnungen wurde ein Grenzbereich für die Betriebsweise der Zykloidfeuerung ermittelt.

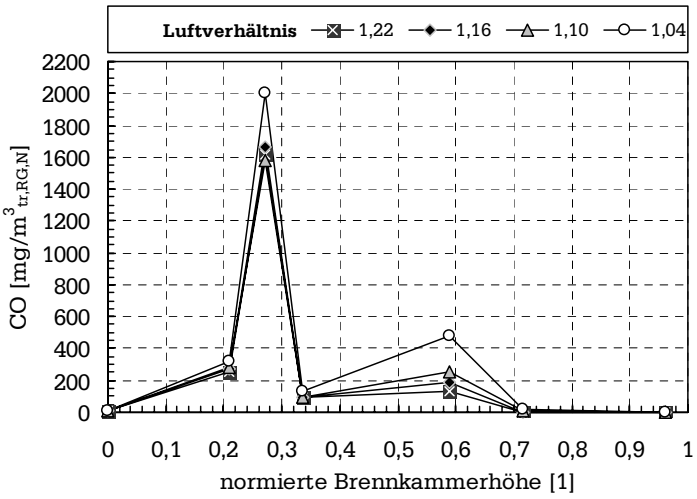
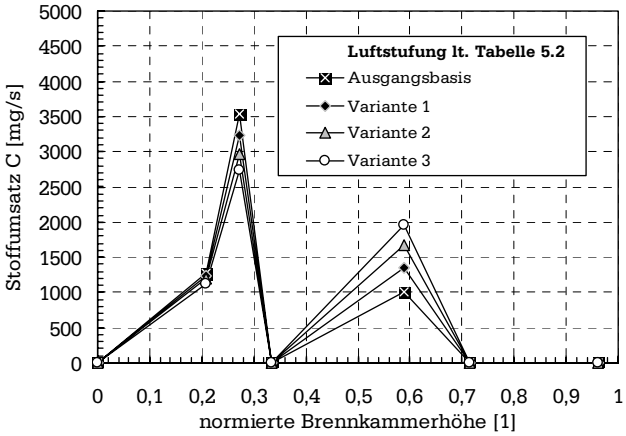
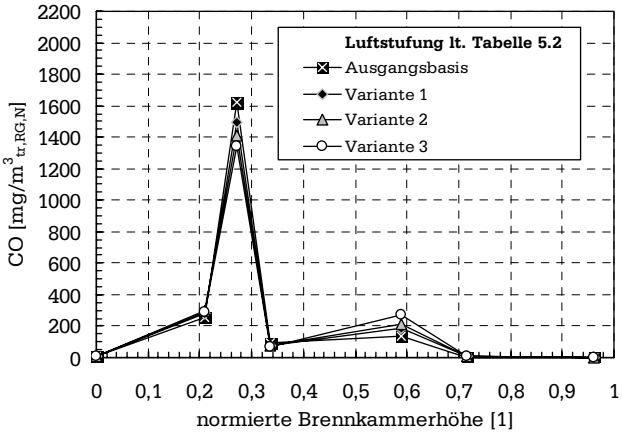


Bild 5.38: Einfluss des Luftverhältnisses λ auf die CO-Konzentrationen über der normierten Brennkammerhöhe





Bilder 5.39 und 5.40: Berechnete Kohlenstoffumsätze und CO-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Luftstufung

Werden die Luftstufungen in der Form angepasst, dass der Primärluftanteil von 44,7% auf 37,2% verringert und gleichzeitig im Wesentlichen der Sekundärluftanteil 2 von 17,9% auf 24,2% erhöht werden, verlagert sich der Kohlenstoffumsatz ähnlich wie bei der Absenkung des Luftverhältnisses (Bilder 5.39 und 5.36). Im Bilanzraum 4 erhöht sich der Stoffumsatz an Kohlenstoff von ca. 1.000 mg/s auf 2.000 mg/s.

Im Gegensatz zur Absenkung des Luftverhältnisses werden jedoch die CO-Konzentrationen auf Grund der höheren Sauerstoffkonzentration im Bilanzraum 2 deutlich verringert (Bild 5.40). Im Bilanzraum 4 steigen tendenziell mit weiterer Abstufung der Verbrennungsluft in Richtung Sekundärluftebene 2 die Konzentrationen an CO an, liegen jedoch unterhalb des Niveaus bei der Absenkung des Luftverhältnisses. Aus diesen Abhängigkeiten ist abzuleiten, dass beide Maßnahmen gleichzeitig eingesetzt werden sollten, um der erhöhten CO-Bildung bzw. verringerten CO-Oxidation entgegenzuwirken.

In Bild 5.41 sind abschließend die berechneten mittleren Gasverweilzeiten $\tau_{G,k}$ über der normierten Brennkammerhöhe aufgetragen. Eine weitere Ursache für den zunehmenden Abbau von CO liegt darin, dass durch den verringerten Primärluftmassenstrom die Gasverweilzeit insbesondere im Bilanzraum 1 deutlich erhöht wird. Somit kann im Bilanzraum 1 gebildetes CO auf niedrigere Konzentrationen abgebaut werden.

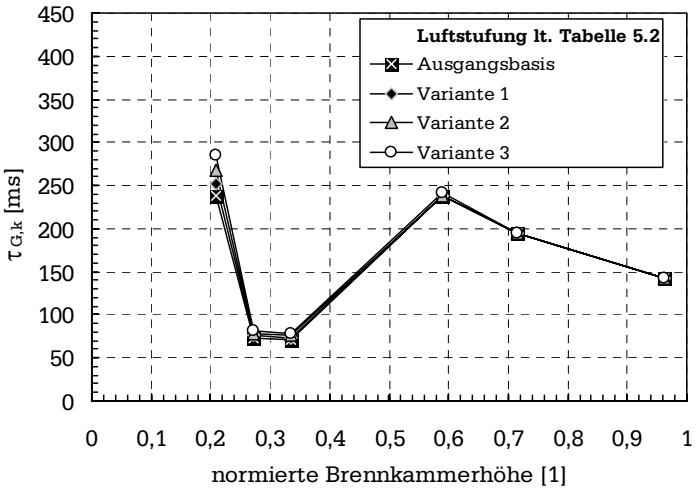


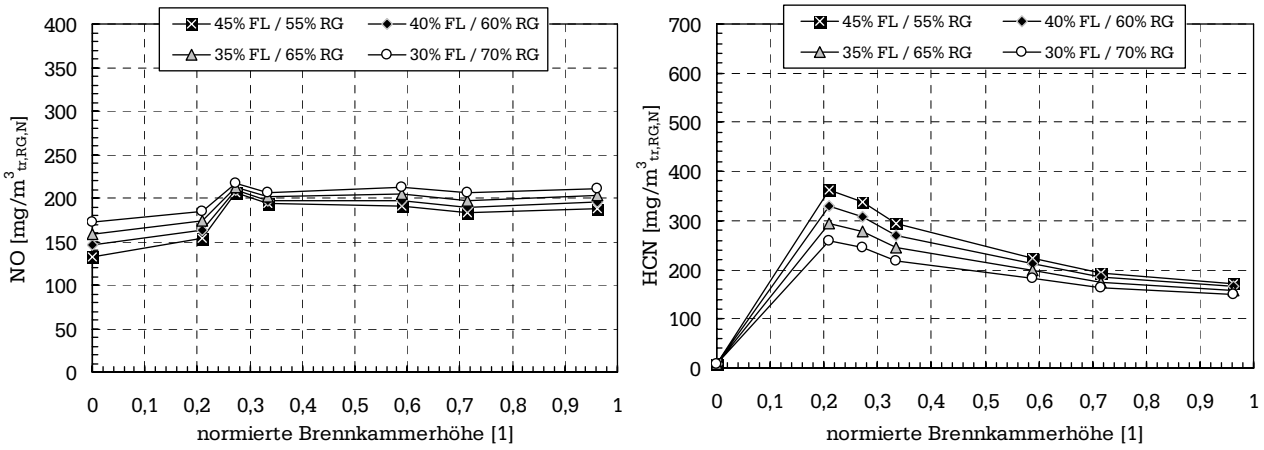
Bild 5.41: Berechnete Gasverweilzeiten bei Änderung der Luftstufung laut Tabelle 5.2

5.2.3 Auswirkungen auf die Stickoxidemissionen

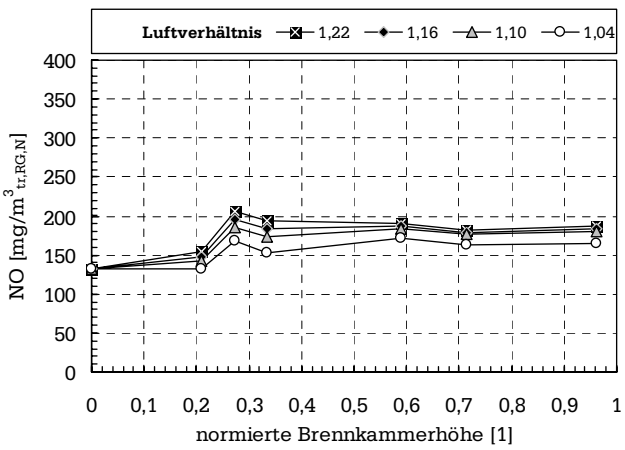
Im vorherigen Kapitel wurden die Zusammenhänge diskutiert, in welchen Grenzen eine Beeinflussung des Abbrandverlaufs durch die Variation von drei charakteristischen Betriebsparametern möglich ist, ohne die Effizienz der Verbrennung zu mindern. Als Ausgangsbasis diente eine optimierte Betriebsweise der Zykloidbrennkammer mit 500 kW Brennstoffwärmeleistung und einer Verbrennungsluftzusammensetzung von 45% FL / 55% RG, bei der bereits ein niedriges Emissionsniveau erreicht wird. Die Parameterstudien sollen das Optimierungspotential zur weiteren feuerungstechnischen Minderung der Emissionen CO, NO und SO_2 aufzeigen und mit welchen Maßnahmen auf eventuelle Änderungen der Brennstoffzusammensetzung reagiert werden kann.

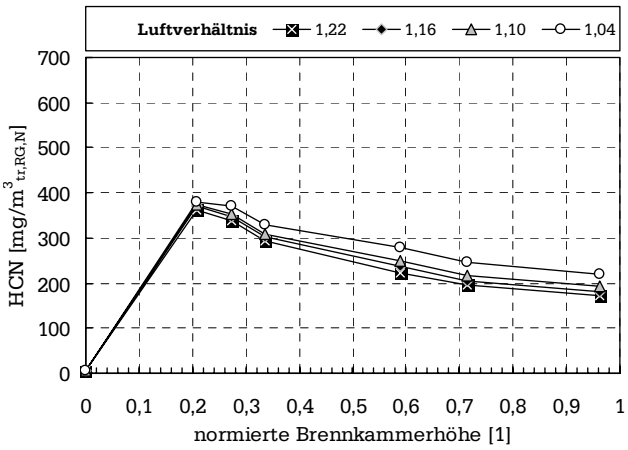
Die Erhöhung des Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft auf 70 Ma.-% (Tabelle 5.2) führt zu einem Anstieg der NO-Emissionen im Rauchgas. Die anfänglichen Konzentrationswerte des Ausgangsbetriebspunktes im Bilanzraum 6 von 188 mg/Nm^3 betragen 210 mg/Nm^3 (Bild 5.42). Durch die Verlagerung der Hauptverbrennungszone werden 2.000 mg/s Kohlenstoff im Bilanzraum 4 umgesetzt (Bild 5.34), was zur Folge hat, dass sich das Reaktionsgleichgewicht der Bildung und Minderung von NO in Summe in Richtung NO-Bildung verschiebt. Mit zunehmendem Rauchgasanteil und der gleichzeitigen Verlagerung der Hauptverbrennungszone zeichnet sich deutlich ab (Bild 5.43), dass im Bilanzraum 1 eine verminderte HCN-Freisetzung stattfindet und die Konzentrationswerte von 362 mg/Nm^3 auf 257 mg/Nm^3 abfallen. Durch die darüber hinaus fehlende Reduktionszone entsteht überproportional mehr NO als es durch vorhandenes HCN zu N_2 abgebaut werden kann. Das Konzentrationsniveau von NO kann über der Brennkammerhöhe nicht vermindert werden. Bei dem Rauchgasanteil von 55 Ma.-% bleibt die NO-Konzentration ab dem Bilanzraum 3 nahezu konstant auf dem Wert der Austrittskonzentration.

Wird dagegen die Verbrennungsluftzusammensetzung beibehalten und das Gesamtluftverhältnis verringert, kann eine NO-Minderung über der Brennkammerhöhe bei gleichzeitig niedrigeren Austrittskonzentrationen erzielt werden. In den Bildern 5.44 und 5.45 sind die berechneten Konzentrationen von NO und HCN über der normierten Brennkammerhöhe aufgetragen. Bei der deutlich abgesenkten Sauerstoffkonzentration im Bilanzraum 2 (Bild 5.37)

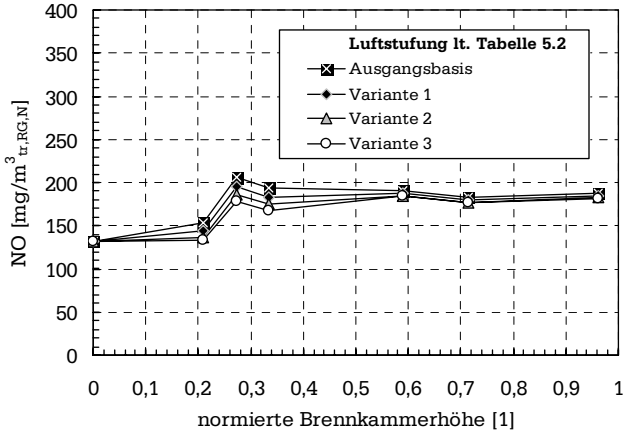


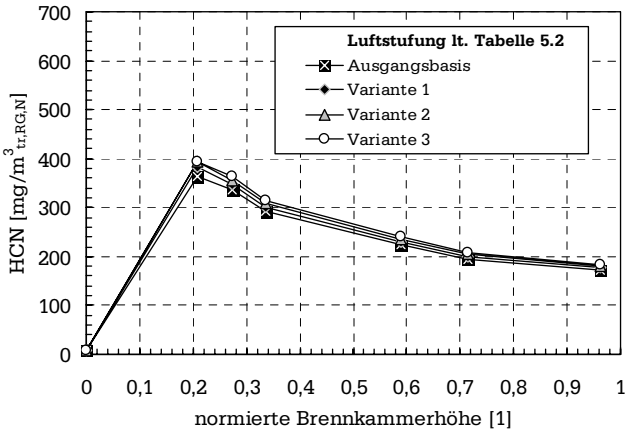
Bilder 5.42 und 5.43: Berechnete Konzentrationsverläufe von NO und HCN in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung





Bilder 5.44 und 5.45: Berechnete Konzentrationsverläufe von NO und HCN in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ





Bilder 5.46 und 5.47: Berechnete Konzentrationsverläufe von NO und HCN in Abhängigkeit von der gewählten Luftstufung

und dem Gesamtluftverhältnis von 1,04 wird die erforderliche reduzierende Brennkammerzone für eine NO-Minderung erreicht. Trotz der sich gleichfalls verlagernden Hauptverbrennungszone (Bild 5.36) kann im Bilanzraum 1 mit abnehmendem Luftverhältnis die HCN-Konzentration von 360 mg/Nm^3 auf 380 mg/Nm^3 erhöht werden, was verstärkt zu einer NO-Minderung beiträgt (Bild 5.45).

Die berechneten Konzentrationsverläufe für NO und HCN bei Variation der Luftstufung sind in den Bildern 5.46 und 5.47 gezeigt. Durch die Verringerung des Primärluftanteils wird die Sauerstoffkonzentration im Bilanzraum 1 nicht wesentlich abgesenkt. Die Konzentrationsverläufe für NO sind bis zum Bilanzraum 3 mit denen im Bild 5.44 vergleichbar. Die Verlagerung der Ausbrandluft in Richtung Sekundärluft 2 bewirkt mit zunehmender Brennkammerhöhe, dass bei der berechneten Variante 3 die zunächst niedrigen NO-Konzentrationen im Bilanzraum 3 im weiteren Verlauf ansteigen und auf diesem Konzentrationsniveau verbleiben. Die Austrittskonzentrationen liegen unabhängig von der gewählten Luftstufung bei dem Wert von ca. 180 mg/Nm^3.

Durch die Parameterstudien konnte aufgezeigt werden, dass durch die Absenkung des Gesamtluftverhältnisses die Austrittskonzentration von NO vermindert wird.

5.2.4 Einflüsse auf die Selbstentschwefelung

Durch die Erhöhung des zurückgeführten Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft auf 70 Ma.-% und die damit verbundene Verlagerung der Hauptverbrennungszone verringern sich die SO_2-Konzentrationen im Bilanzraum 1 um ca. 200 mg/Nm^3 (Bild 5.48). Jedoch wird im Bilanzraum 4 durch die Verbrennung von 1.800 mg/s Kohlenstoff eine SO_2-Menge gebildet (Bild 5.34), die innerhalb der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit in den Bilanzräumen 5 und 6 nicht mehr entscheidend verringert werden kann. Mit höheren Rauchgasanteilen in der Verbrennungsluft steigt die Austrittskonzentration von SO_2 an (Bild 5.48). Dieser Effekt entsteht dadurch, dass der für die Entschwefelung erforderliche Kalziumanteil erst mit der Verbrennung freigesetzt wird. Des Weiteren werden mit zunehmendem Rauchgasanteil die mittleren Gasverweilzeiten in den Bilanzräumen (Bild 5.49) und damit gleichzeitig die Reaktionszeiten für die Selbstentschwefelung verringert. Im Gegensatz dazu kann durch die Absenkung des Luftüberschusses bei konstanter Verbrennungsluftzusammensetzung die mittlere Gasverweilzeit erhöht werden (Bild 5.50).

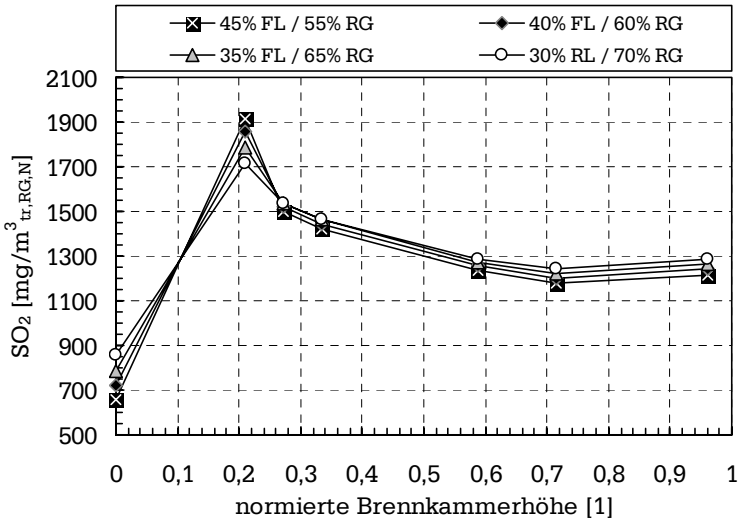
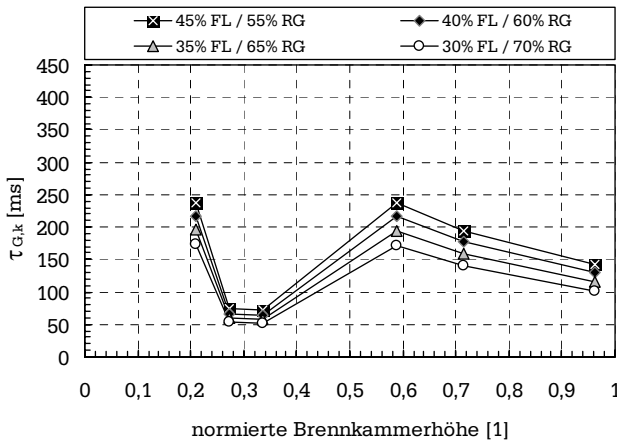
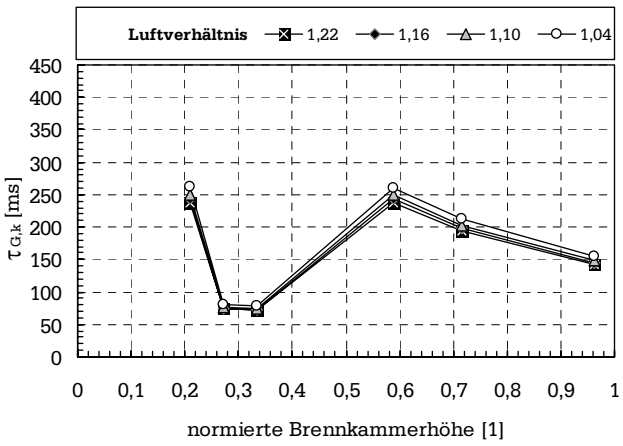


Bild 5.48: Berechnete SO_2-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung





Bilder 5.49 und 5.50: Berechnete Gasverweilzeiten in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftzusammensetzung und dem Luftverhältnis

Die entsprechenden SO_2-Konzentrationsverläufe bei Verringerung des Luftüberschusses sind in Bild 5.51 über der normierten Brennkammerhöhe aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass die SO_2-Konzentrationen in den Bilanzräumen 1 und 6 unabhängig vom Luftverhältnis etwa gleich groß sind. Der Kohlenstoffumsatz bei Variation der Verbrennungsluftzusammensetzung und des Luftverhältnisses ist jedoch vergleichbar (Bilder 5.34 und 5.36). Durch die Verweilzeiterhöhung wird die verzögerte Schwefeldioxidbildung und Freisetzung von reaktivem Kalziumoxid kompensiert, so dass die Selbstentschwefelung in der gewünschten Höhe stattfinden kann. Bei diesen Modellrechnungen wird der Verweilzeiteinfluss auf die Entschwefelungsreaktion (Gleichung (R 2.19)) sehr gut verdeutlicht.

Eine Erhöhung des Kohlenstoffumsatzes im Bilanzraum 4 wird ebenfalls durch die Variation der Luftstufung erreicht (Bild 5.39). Die Verweilzeiten sind im Bild 5.41 gezeigt. Durch das geringere Sauerstoffangebot im Bilanzraum 1 mit abnehmendem Primärluftanteil steigen in den nachfolgenden Bilanzräumen 2 und 3 die SO_2-Konzentrationen an. Der erhöhte Sekundärluftanteil 2 bewirkt eine deutliche Schwefeleinbindung im Bilanzraum 4. Letztendlich sind geringfügig höhere Austrittskonzentrationen von 1.238 mg/Nm^3 bei der Variante 3 im Vergleich zur Ausgangsbasis von 1.217 mg/Nm^3 zu verzeichnen (Bild 5.52).

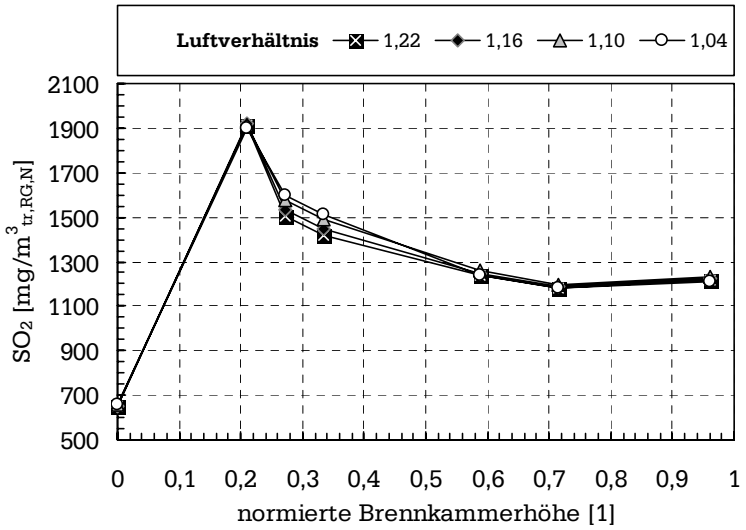


Bild 5.51: Berechnete SO_2-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ

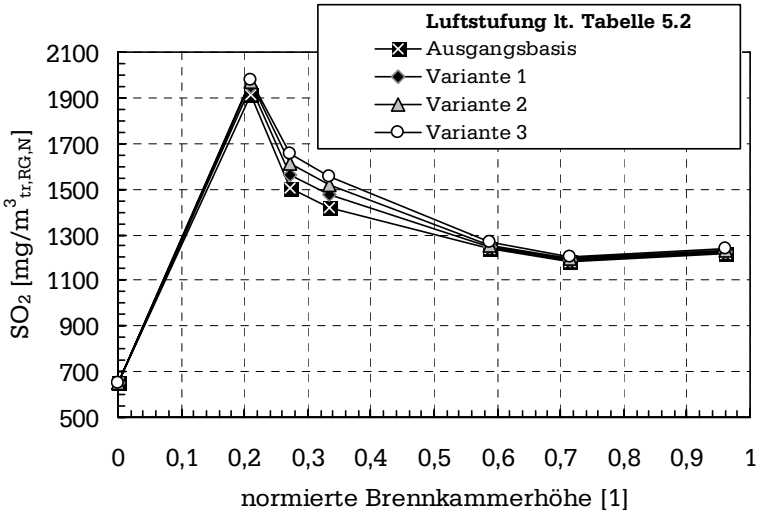


Bild 5.52: Berechnete SO_2-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Luftstufung

5.2.5 Einflüsse der Reaktorgeometrie

Bei Veränderung der Reaktorgeometrie wurden die Berechnungen bereits mit der Luftstufung der Variante 3 der Parametervariationen (Tabelle 5.2) durchgeführt, da in den unteren Bilanzräumen 2 bis 3 eine deutliche Absenkung der NO-Konzentrationen erreicht wurde (Bild 5.46). Die Reaktorgeometrie wurde in der Form verändert, dass der Bilanzraum 3 in jeweils drei Stufen um 20% verkleinert und der Bilanzraum 4 um die gewählten 20% vergrößert wurde. Durch diese Vorgehensweise wird die Höhe der Luftebene 2 in Richtung Brennkammeraustritt versetzt angeordnet.

Die berechneten Konzentrationsverläufe zeigen, dass im Bilanzraum 3 die lokale Sauerstoffkonzentration mit zunehmendem Bilanzraumvolumen abnimmt (Bild 5.53). Das ist auf den erhöhten Kohlenstoffumsatz zurückzuführen, dessen Berechnungsergebnisse in Bild 5.54 gezeigt sind. Die Luftstufung wurde für diese Berechnungen nicht variiert.

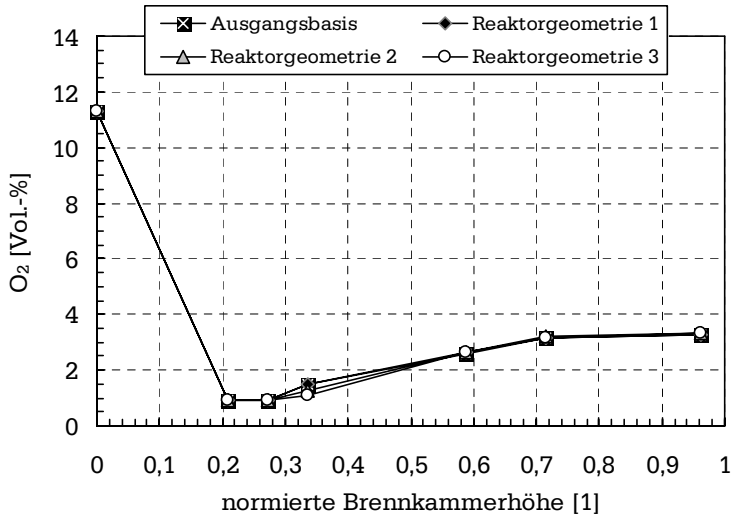


Bild 5.53: Berechnete Sauerstoffkonzentrationen über der normierten Brennkammerhöhe bei Veränderung der Reaktorgeometrie der Bilanzräume 3 und 4

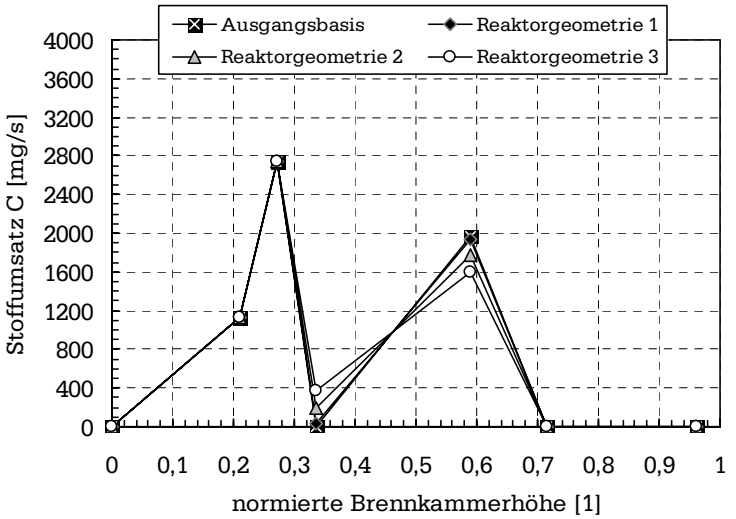


Bild 5.54: Berechnete Kohlenstoffumsätze über der normierten Brennkammerhöhe bei Veränderung der Reaktorgeometrie der Bilanzräume 3 und 4

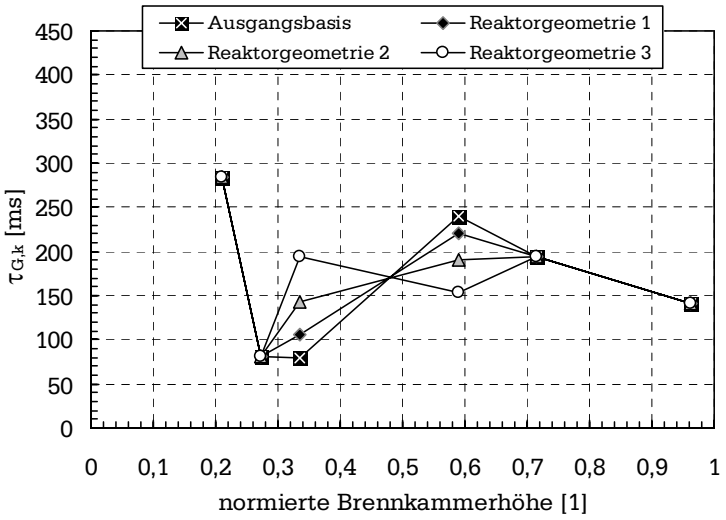
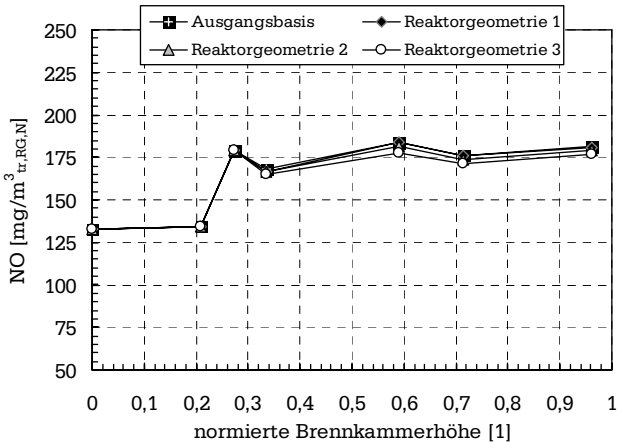


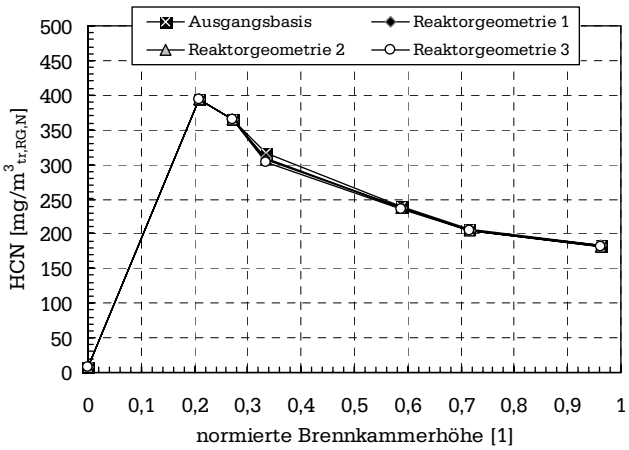
Bild 5.55: Berechnete Gasverweilzeiten über der normierten Brennkammerhöhe bei Veränderung der Reaktorgeometrie der Bilanzräume 3 und 4

Im Wesentlichen werden die Gasverweilzeiten (Bild 5.55) und damit die Reaktionszeiten für den Kohlenstoffumsatz erhöht. Die mittleren Gasverweilzeiten steigen im Bilanzraum 3 von 79 ms auf 194 ms an und es können im Vergleich zur Ausgangsbasis 372 mg/s Kohlenstoff umgesetzt werden. Zuvor lag der Kohlenstoffumsatz bei einem Wert von Null (Bild 5.54).

Durch die Absenkung der Sauerstoffkonzentration im Bilanzraum 3 bei gleichzeitiger Erhöhung des Kohlenstoffumsatzes werden die HCN-Konzentrationen verstärkt für die Stickoxidminderung herangezogen. Auf Grund dieser veränderten Verbrennungsführung wird das Niveau der NO-Konzentrationsverläufe in den Bilanzräumen 4 bis 6 vermindert (Bilder 5.56 und 5.57).

Die Konzentrationsverläufe für SO_2 bleiben von dieser Optimierungsmaßnahme unberücksichtigt und werden an dieser Stelle nicht als Berechnungsergebnis gezeigt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das für die Entschwefelungsreaktion erforderliche Kalziumoxid erst mit dem Kohlenstoffumsatz freigesetzt wird und mit Veränderung der Reaktorgeometrie lediglich eine Verschiebung der Gasverweilzeiten zwischen den Bilanzräumen 3 und 4 erreicht wird.





Bilder 5.56 und 5.57: Berechnete Konzentrationsverläufe von NO und HCN über der normierten Brennkammerhöhe bei Veränderung der Reaktorgeometrie der Bilanzräume 3 und 4

5.2.6 Optimierungsvorschläge

In den vorangegangenen Kapiteln wurden mit Hilfe des Brennkammergesamtmodells Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt und deren Praxisrelevanz diskutiert. Es wurden die verschiedenen Einzelmaßnahmen innerhalb der gewählten Parametervariationen berechnet und die Ergebnisse erörtert. Aus den gewonnen Erkenntnissen wurden Optimierungsvorschläge für den Betrieb der Zykloidbrennkammer abgeleitet, die im Folgenden vorgestellt werden. Die Zielstellung der Parameterstudien lag darin, die Verbrennungsvorgänge durch mögliche Parametervariationen in der Form zu beeinflussen, dass durch feuerungstechnische Maßnahmen die Emissionen an CO, NO und SO_2 vermindert werden können.

Die Kohlenmonoxidkonzentrationen am Brennkammeraustritt lagen bereits bei recht niedrigen Werten im Bereich < 5 mg/Nm^3 (Kap. 5.2.2). Auch bei den vorgestellten optimierten Betriebsparametern wurden keine signifikanten Erhöhungen festgestellt. Ab dem Bilanzraum 5 können auf Grund der intensiven Vermischung, des vorhandenen Sauerstoffangebots und der ausreichenden Reaktionszeit die CO-Konzentrationen im Bereich < 2 mg/Nm^3 durch die Berechnungen ausgewiesen werden. Diese Werte wurden durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt. Daher werden nachfolgend die Ergebnisdiagramme für die weiteren relevanten Komponenten NO, HCN und SO_2 gezeigt und diskutiert.

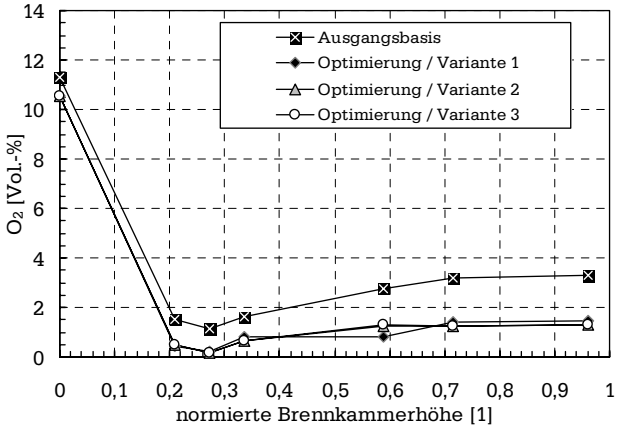
In Tabelle 5.3 werden insgesamt drei Varianten für die optimierte Prozessführung für den Betriebsfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung vorgestellt. Als Ausgangsbasis wird weiterhin der in Tabelle 5.2 definierte Betriebsfall verwendet.

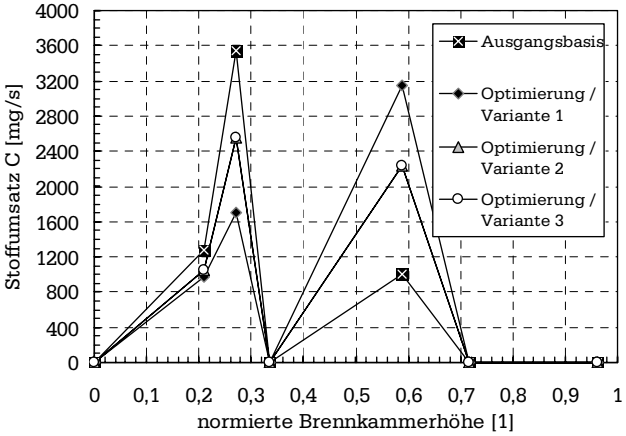
Betriebsparameter	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Verbrennungsluft	45% FL / 55% RG	45% FL / 55% RG	45% FL / 55% RG
Luftverhältnis	1,04	1,04	1,04
Luftstufung (Restanteil ist die Brennerkühl- und Spülluft)	37,2% PL 28,2% SL1 24,2% SL2 5,9% SL3	40,1% PL 31,1% SL1 24,2% SL2 0,0% SL3	40,1% PL 31,1% SL1 24,2% SL2 0,0% SL3
Reaktorgeometrie	keine Veränderung	keine Veränderung	BR 3: 60% größer BR4: 60% kleiner

Tabelle 5.3: Variierte Betriebsparameter der Optimierungsvorschläge für den Lastfall 500 kW Brennstoffwärmeleistung

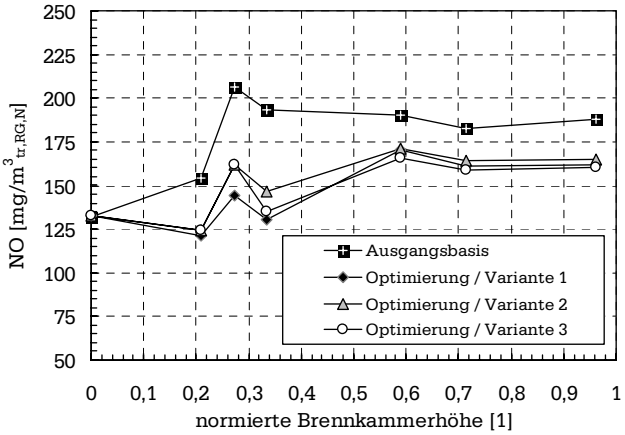
Das höchste Minderungspotential für NO lag in der Absenkung des Gesamtluftverhältnisses λ auf den Wert von 1,04 (Bild 5.44). Um eine gestufte Verbrennungsführung zu realisieren, wurde die Luftstufung der Variante 3 der Tabelle 5.2 für die weiteren Optimierungsrechnungen gewählt bzw. die aufgeführten Werte in Tabelle 5.3 variiert.
Bei der Optimierungsvariante 1 wird das Sauerstoffprofil deutlich abgesenkt und es entsteht im Bilanzraum 2 eine nahezu reduzierende Zone (Bild 5.58). Der höchste Kohlenstoffumsatz wird im Bilanzraum 4 erreicht (Bild 5.59). Als Folge dessen können die NO-Konzentrationen am Brennkammeraustritt auf einen Wert von 162 mg/Nm^3 vermindert werden (Bild 5.60). Die Konzentrationen an HCN liegen auf einem höheren Niveau (Bild 5.61), so dass bei gleichzeitig verminderter Sauerstoffkonzentration eine verstärkte NO-Minderung erzielt wird.

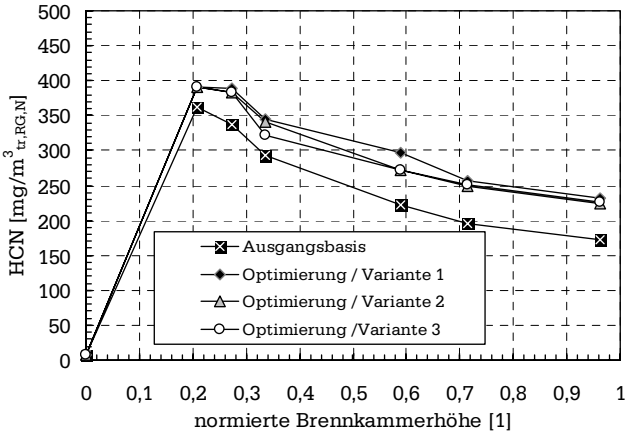
Die Konzentrationen an SO_2 steigen vor allem in den Bilanzräumen 2 und 3 deutlich an (Bild 5.62). Die Selbstentschwefelung findet in den folgenden Bilanzräumen sehr gut statt und kann die bekannte Einbindung von SO_2 in die Brennstoffasche bewirken. Durch den hohen Kohlenstoffumsatz im Bilanzraum 4 werden jedoch geringfügig erhöhte Konzentrationen am Brennkammeraustritt von 1.217 mg/Nm^3 auf 1.224 mg/Nm^3 verzeichnet, da die Reaktionszeit für die Selbstentschwefelung verkürzt wurde.



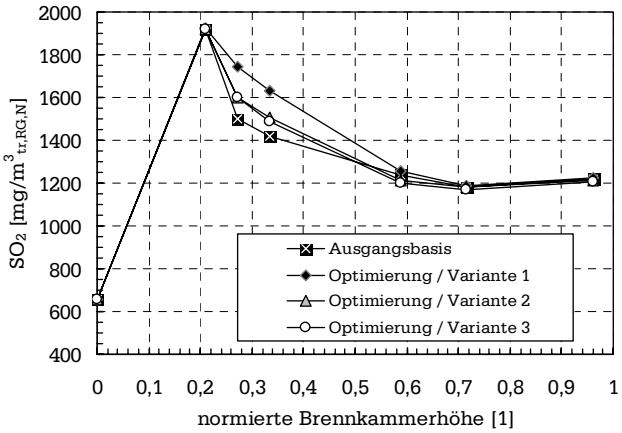


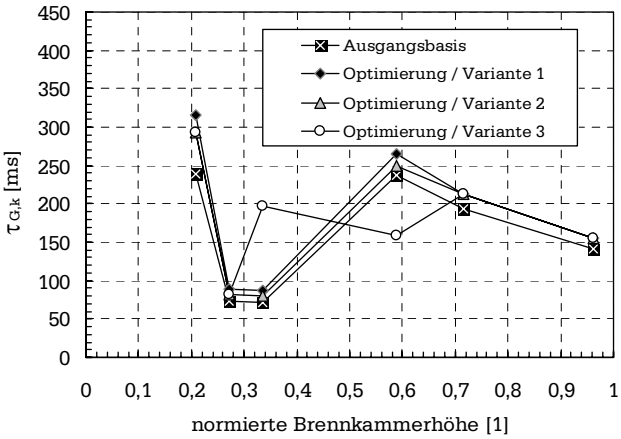
Bilder 5.58 und 5.59: Berechnete Konzentrationsverläufe von O_2 und Kohlenstoffumsätze über der normierten Brennkammerhöhe für die betrachteten Optimierungsvarianten





Bilder 5.60 und 5.61: Berechnete Konzentrationsverläufe von NO und HCN über der normierten Brennkammerhöhe für die betrachteten Optimierungsvarianten





Bilder 5.62 und 5.63: Berechnete Konzentrationsverläufe von SO_2 und mittlere Gasverweilzeiten über der normierten Brennkammerhöhe für die betrachteten Optimierungsvarianten

Die Variante 2 wurde berechnet, um die Brennkammer ohne den geringen Anteil an Sekundärluft 3 zu betreiben, was letztendlich konstruktiv bei künftigen kommerziellen Anlagen durch Weglassen berücksichtigt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Kohlenstoffumsatz in den Bilanzräumen 2 und 4 auf in etwa gleiche Anteile verteilt (Bild 5.59). Die NO-Konzentrationen steigen geringfügig um 4 mg/Nm^3 und die SO_2-Konzentrationen können durch den verlagerten Kohlenstoffumsatz (Reaktionszeiterhöhung) auf 1.213 mg/Nm^3 vermindert werden.

In diesem Zusammenhang bietet sich die Veränderung der Reaktorgeometrie bzw. die spätere Zugabe der Sekundärluft 2 an, die der Variante 3 entspricht. Dadurch verändern sich die mittleren Gasverweilzeiten in den einzelnen Bilanzräumen entsprechend der im Bild 5.63 gezeigten Darstellung. Der Kohlenstoffumsatz verändert sich nicht wesentlich und ist mit der Variante 2 vergleichbar. Es können jedoch die Konzentrationen von NO und SO_2 nochmals auf 160 mg/Nm^3 bzw. 1.203 mg/Nm^3 gesenkt werden. Damit wird für NO der Wert der Variante 1 geringfügig unterschritten und es wird für SO_2 eine zusätzliche Verminderung erzielt.
Die Variante 3 stellt die optimierte Betriebsweise einschließlich der Änderung der Anordnung der Höhe der Sekundärluft 2 dar. Zu berücksichtigen ist, dass die Höhennormierung bei variierten Bilanzraumvolumina in den gezeigten Darstellungen auf Grund der Vergleichbarkeit nicht verändert wurde.

Mit dem im Rahmen der Arbeit entwickelten eigenen Brennkammergesamtmodell konnte das vorhandene Optimierungspotential anhand von Parameterstudien aufgezeigt werden, ohne umfangreiche experimentelle Untersuchungen durchführen zu müssen. Eine Überprüfung der mit dem Modell vorhergesagten Emissionen ist empfehlenswert. Die Ergebnisse sind für die vorgestellte Lausitzer Trockenbraunkohle berechnet worden. Bei Schwankungen der Brennstoffzusammensetzung können erneut Berechnungen zur Bestimmung optimierter Betriebsparameter durchgeführt werden.

5.3 Bewertung des Brennkammergesamtmodells

5.3.1 Beurteilung der verwendeten Modellansätze

Das Brennkammergesamtmodell wurde für die Zykloidbrennkammer entwickelt und basiert strömungstechnisch auf der Reihenschaltung idealisierter Rührkesselreaktoren. Dadurch werden das makroskopische Vermischungsverhalten der Reaktionspartner beschrieben und die wesentlichen Betriebsparameter berücksichtigt. Das Vermischungsverhalten wurde anhand eigener experimenteller Verweilzeituntersuchungen charakterisiert. Die Zykloidbrennkammer verhält sich nahezu wie ein Rührkesselreaktor. Um den Reaktionsverlauf der gestuften Verbrennung abbilden zu können, wurde die Brennkammer in sechs in Reihe geschaltete Rührkesselreaktoren unterteilt, die in ihrer Gesamtheit das Brennkammervolumen der Zykloidbrennkammer ergeben. Für die jeweiligen Rührkesselreaktoren wurden Modellansätze für die Verbrennungskinetik und die Bildung und Minderung der relevanten Gaskomponenten verwendet und mit den Bilanzgleichungen der Rührkesselkaskade zum Gesamtmodell verknüpft.

Die im Kapitel 5.1 vorgestellten Ergebnisse bestätigen, dass der gewählte Modellansatz die Reaktionsabläufe für die verschiedenen Betriebsparameter abbildet. Für das reaktionskineti-

sche Abbrandmodell wurden eigene, in Laborexperimenten ermittelte Modellparameter eingesetzt. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen mit einem thermogravimetrischen Analysesystem wurden die wesentlichen Randbedingungen und Parameter der Zykloidbrennkammer berücksichtigt. Der Vergleich der Kinetikparameter mit Werten aus der Literatur und der Ergebnisse der Modellrechnungen mit den experimentell gemessenen Gaskonzentrationsprofilen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und damit eine hohe Genauigkeit des eigenen Abbrandmodells. Dabei wurden sechs Partikelgrößenklassen sowohl bei der Bestimmung der kinetischen Parameter als auch bei dem Abbrandmodell betrachtet.

Die formalkinetischen Modelle für die Bildung und Minderung der Gaskomponenten CO, NO und SO_2 wurden mit dem Strömungs- und Abbrandmodell zum Brennkammergesamtmodell verknüpft. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Einzelmodellansätze mit ihren kinetischen Parametern sehr gut für das Brennkammermodell mit einer Rührkesselkaskade verwendbar sind. Das liegt u. a. darin begründet, dass die experimentelle Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter selbst in idealisierten Reaktoren erfolgte. Abweichungen der Ergebnisse von Modellrechnungen und realen kommerziellen großtechnischen Brennkammern resultieren häufig aus Strömungsschieflagen, die bei den großen apparatetechnischen Abmessungen nicht vollständig vermeidbar sind. Das Strömungsprinzip der Zykloidbrennkammer bildet ein fluiddynamisches Rühren ab, wodurch eine hohe Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und experimentellen Ergebnissen erzielt wird.

Allein der Modellansatz für die Kohlenmonoxidbildung besitzt Unschärfen. Das liegt daran, dass eine starre Berechnung in Abhängigkeit der Partikelgrößen erfolgt und strömungstechnische Randbedingungen nicht berücksichtigt werden. Bei der hohen Vermischungsintensität zwischen Gas und Feststoffpartikeln in der Zykloidbrennkammer werden lokale Sauerstoffmangelgebiete in unmittelbarer Nähe der Partikeloberfläche, die zu einer verstärkten CO-Bildung führen, vermieden.

Des Weiteren bildet der gewählte Modellansatz für die flüchtigen Bestandteile die realen Prozesse der Entgasung und insbesondere die Gaszusammensetzung nicht mit ausreichender Genauigkeit ab.

Alle übrigen verwendeten Modellansätze liefern bei den Modellrechnungen sehr gute Ergebnisse. Die berechneten Parametervariationen beschreiben im Zusammenhang mit den ablaufenden Reaktionen die Bildungs- und Minderungsmechanismen für NO und HCN sowie für SO_2, die das Verhalten in der realen Brennkammer wiedergeben.

5.3.2 Vorschläge zur Optimierung und Modellerweiterung

Auf Grund der sehr guten Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den experimentellen Daten an der 0,5 MW_{th}-Zykloidbrennkammer kann das Brennkammermodell für die geplanten Anwendungen (siehe folgendes Kap. 5.3.3) uneingeschränkt verwendet werden.

Ein künftiger Optimierungsbedarf wird bei der Behandlung der Kohlenmonoxidbildung gesehen. Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen an der Laborbrennkammer für

brennstoffkinetische Untersuchungen, deren Konzept entwickelt wurde und die sich derzeit im Aufbau befindet (Kap. 2.1.4), können die Größenordnungen für das Verhältnis der direkten CO / CO_2-Bildung ermittelt werden. Dies kann insbesondere unter Berücksichtigung der Partikelgrößenklassen und der Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Als künftige Modellerweiterung wird empfohlen, den Reaktionsschritt der Entgasung der flüchtigen Bestandteile mit einem kinetischen Modellansatz abzubilden. Dabei kann in jedem Fall der Abbrand der flüchtigen Gasbestandteile weiterhin als prompt angenommen werden. Insgesamt werden dadurch Verbesserungen der Berechnungsergebnisse im Bereich der Bilanzräume 1 und 2 gesehen.

Eine weitere Modellerweiterung bietet sich hinsichtlich der Brennkammertemperaturen an. Derzeit erfolgt die Eingabe der Betriebsmesswerte für den vertikalen Temperaturverlauf, die in der Anwendung des Brennkammermodells sehr gute Ergebnisse lieferte. Für die jeweiligen Bilanzräume kann eine Energiebilanzierung zusätzlich eingebunden werden. Durch die freigesetzte Brennstoffwärme des umgesetzten Kohlenstoffs und der flüchtigen Bestandteile kann die sich ergebende Temperatur unter Berücksichtigung der realen Wärmeverluste der Brennkammer berechnet werden. Durch das nachgewiesene Rührkesselverhalten der Zykloidbrennkammer kann von einer konstanten Temperaturverteilung innerhalb der jeweiligen Bilanzräume ausgegangen werden. In jedem Fall muss beachtet werden, dass die Betriebsmessungen mit Messfehlern durch den Strahlungswärmeaustausch behaftet sind und diese sich in Abhängigkeit von der Betriebsweise ändern. In der Zykloidbrennkammer kann zum einen eine Verbrennung mit hohem Luftüberschuss erfolgen und zum anderen kann durch einen hohen zurückgeführten Rauchgasanteil eine flammenlose Verbrennung von Braunkohle stattfinden. Bei künftigen Vergleichen zwischen Rechnungen und Messungen können die Temperaturmesswerte entsprechend korrigiert werden.

Um in jeder Luftebene unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen des Verbrennungsgases zu berücksichtigen, wurden bereits in der Modellprogrammierung separate Aufgabestellen vorgesehen. Der Einsatz der separaten Gasaufgabe war für die vorgestellten Ergebnisse zunächst nicht erforderlich. Dadurch kann ein weiterer Optimierungsansatz betrachtet und so die Anwendungsmöglichkeiten des Brennkammermodells erweitert werden. Das Augenmerk liegt auf der Oxyfuel-Verbrennung, bei der eine separate Sauerstoffzugabe in jeder Luftebene vorgesehen ist. Die Zykloidfeuerung wird derzeit für Prozessuntersuchungen der Oxyfuel-Kraftwerkstechnologie eingesetzt. Weitere Betrachtungen erfolgen dazu im folgenden Kapitel.

Ebenfalls ist zu erwähnen, dass bereits in der Modellprogrammierung das Weglassen oder Hinzufügen eines oder mehrerer Rührkessel integriert wurde und in diesem Zusammenhang keine Modellerweiterung erforderlich ist. Im Rahmen der Parameterstudien waren Berechnungen diesbezüglich, also mit geänderter Rührkesselanzahl, nicht notwendig.

5.3.3 Ausblick auf Anwendungen des Gesamtmodells

Wie bereits im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel der Technikumanlage demonstriert wurde, liegt ein hauptsächliches Einsatzfeld des Brennkammergesamtmodells in der Optimierung

bestehender Feuerungsanlagen. Unter der Voraussetzung, dass die entsprechenden Eingangsparameter bzw. -daten aus experimentellen Untersuchungen oder aus der Literatur vorhanden sind, können Parameterstudien zur optimierten Prozessführung durchgeführt werden. Dadurch wird der experimentelle Aufwand an Untersuchungen deutlich verringert. Im Zuge sich verändernder Brennstoffzusammensetzungen können Potentiale zur Beherrschung der Verbrennungsführung aufgezeigt werden. Im Vordergrund der Optimierungsrechnungen stehen stets feuerungstechnische Maßnahmen bestehender Anlagen oder auch die Begleitung von konstruktiven Änderungen.

Ein weiteres Einsatzfeld besteht darin, Vorhersagen über den Einsatz anderer Brennstoffe oder von Zusatzbrennstoffen in der Zykloidbrennkammer zu treffen. Hierfür ist in jedem Fall die Kenntnis der brennstoffcharakteristischen Parameter (Brennstoffzusammensetzung und Reaktionskinetik) erforderlich. Unerlässlich sind nach wie vor experimentelle Untersuchungen an einer Labor- oder Technikumanlage, die einen überprüfenden Charakter haben oder weitere im Zusammenhang mit den Brennstoffen stehende Unschärfen aufzeigen sollen.

Demzufolge kann das Brennkammermodell als unterstützendes Werkzeug für die Planung und Auslegung künftiger kommerzieller Anlagen eingesetzt werden. Mit Hilfe der üblichen strömungs- und feuerungstechnischen Berechnungen der Brennkammer können darüber hinaus Aussagen zu den zu erwartenden Emissionen bzw. Konzentrationsverläufen getroffen werden. Auch die Vorgaben für die einzustellenden Betriebsparameter können mit dem Brennkammermodell erarbeitet werden.

Vorstellbar ist ebenfalls die Einbindung des Brennkammergesamtmodells in die feuerungstechnische Regelung einer kommerziellen Anlage. Auf Grund der vergleichsweise geringen Rechenzeiten, die derzeit im Bereich von fünf Minuten ohne Ausgabe von Zwischenergebnissen liegen, können quasi in Echtzeit Vorhersagen über die einzustellenden Betriebsparameter aus den Betriebsmesswerten und den zu erwartenden Ergebnissen abgeleitet werden.

Die begleitende Unterstützung von Forschungs- und Entwicklungsaufgaben ist in jedem Fall als ein Anwendungsgebiet möglich. Hier sei auf das derzeit laufende Forschungsvorhaben zu Prozessuntersuchungen der Oxyfuel-Technologie verwiesen [20, 21]. Für die künftigen Generationen der CO_2-emissionsarmen Kraftwerke können Ergebnisinterpretationen und Bewertungen der ablaufenden Reaktionen unter den veränderten Prozessbedingungen angefertigt werden. Unerlässlich ist bei dieser Anwendung die Anpassung bzw. die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter für die Verbrennung in einer O_2 / CO_2-Atmosphäre. Hierfür kann sowohl das thermogravimetrische Analysesystem als auch die Laboranlage auf der Basis einer Zykloidbrennkammer (Kap. 2.1.4) verwendet werden.

6 Zusammenfassung

Für Heizwerke im Leistungsbereich von 1 bis 20 MW_{th} wurde die Zykloidfeuerung für Kommunen und Industrie entwickelt. Die als Zyklonfeuerung mit trockenem Ascheabzug ausgebildete adiabate Brennkammer wird mit Lausitzer Trockenbraunkohle befeuert. Es können weitere Zusatzbrennstoffe wie mechanisch entwässerter Klärschlamm, Holzhackschnitzel oder Papierreststoffe eingesetzt werden. Ein wesentliches Merkmal der Zykloidfeuerung ist die Ausbildung einer flammenlosen Verbrennung der Braunkohle durch Rauchgasrezirkulation. Im Rauchgasbetrieb wird zur Einhaltung der Brennkammertemperaturen von 950 °C und Absenkung des Luftüberschusses ein Verbrennungsluftgemisch bestehend aus 40 Ma.-% Frischluft und 60 Ma.-% Rauchgas verwendet.

Für Anlagen in diesem Leistungsbereich ist es für den wirtschaftlichen Betrieb unerlässlich, die Grenzwertforderungen der geltenden Vorschrift hinsichtlich der relevanten Emissionen von CO, NO und SO_2 mit Hilfe von feuerungstechnischen Maßnahmen einzuhalten. Es besteht zum einen die Möglichkeit, durch experimentelle Untersuchungen an einer Technikumanlage die optimalen Betriebsparameter für die Einsatzbrennstoffe zu entwickeln. Zum anderen können Berechnungen und Parameterstudien mit einem Brennkammermodell dazu dienen, die zu erwartenden Emissionen in Abhängigkeit von der Brennstoffwärmeleistung und den eingesetzten Brennstoffen vorherzusagen. Ein solches Brennkammergesamtmodell wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und dessen Anwendbarkeit am Beispiel einer 0,5 MW_{th}-Technikumanlage demonstriert.

Das Brennkammergesamtmodell basiert auf dem Ansatz, dass die Zykloidbrennkammer sich strömungstechnisch nahezu wie ein idealer Rührkesselreaktor verhält. Dazu wurden experimentelle Verweilzeituntersuchungen an der realen Brennkammer im Feuerungsbetrieb durchgeführt. Mit Hilfe von Zirkondioxidsonden wurde der zeitliche Verlauf der Verweilzeit eines inerten Tracergases (Wasserdampf) von der Aufgabestelle bis zum Messort verfolgt. Die Auswertung erfolgte mit einem eigenen, in MATLAB programmierten Auswertealgorithmus. Durch die Berechnungen der Verweilzeitsummen- und Verweilzeitdichtefunktionen wurde die Anzahl der Rührkessel für die gesamte Brennkammer bestimmt. Dabei wurde auch das Eigenverhalten des Messaufbaus experimentell ermittelt und bei der Ergebnisauswertung entsprechend der geltenden Zusammenhänge berücksichtigt. Als Ergebnis wurde ein nahezu ideales Rührkesselverhalten der Brennkammerströmung nachgewiesen. Auf Grund der tangential zugeführten Verbrennungsluft mit hohen Umfangsgeschwindigkeiten wird eine intensive Vermischung durch lokale Rückströmgebiete ausgebildet, wodurch das ideale Rührkesselverhalten entsteht. Durch diese Art der Strömungsführung wird ein fluiddynamisches Rühren erzeugt, das ebenfalls eine intensive Vermischung der Reaktionspartner in der Brennkammer ermöglicht.

Als reaktortechnische Schaltung wurde die gesamte Brennkammer zur Abbildung der verfahrenstechnischen Brennkammerausführung (gestufte Verbrennungsführung) in eine Rührkesselkaskade bestehend aus sechs Rührkesselreaktoren aufgeteilt. Innerhalb jedes Rührkesselreaktors herrschen die gleichen Temperatur- und Reaktionsbedingungen, gemäß der Definition des Rührkessels.

Die für die Kohleverbrennung wichtigen Prozesse, der Einzelkornabbrand und die Entstehung und Verminderung der Gaskomponenten CO, NO und SO_2, wurden durch geeignete formalkinetische Modellansätze mit der Rührkesselkaskade verknüpft. Für den Einzelkornabbrand wurde der Shrinking-Particle-Modellansatz von Field verwendet. Hierzu erfolgte die Ermittlung der reaktionskinetischen Modellparameter (Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung) für sechs Partikelgrößenklassen unter Berücksichtigung der Gaszusammensetzung und der Reaktortemperatur in einem thermogravimetrischen Analysesystem. Die einzelnen aufbereiteten Partikelproben wurden in den auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Ofen der Thermowaage eingebracht, so dass prozessnahe Aufheizraten realisiert wurden. Das Verdampfen des in der Kohle enthaltenen Wassers und das Austreiben und Abbrennen der flüchtigen Bestandteile werden dadurch bei den experimentellen Untersuchungen berücksichtigt.

Bei der Modellierung wurden die Verdampfung des Wassers und das Austreiben der flüchtigen Bestandteile sowie deren Abbrand als prompt angenommen. Der vorhandene Sauerstoff reagiert per Modellannahme zunächst hauptsächlich mit den flüchtigen Bestandteilen.
Die Bildung und Minderung der Stickoxide – bei der Braunkohleverbrennung entstehen hauptsächlich 95% NO – wurden durch den formalkinetischen Ansatz von de Soete abgebildet. Die Entstehung von NO erfolgt hauptsächlich über die Zwischenkomponente HCN, was durch wissenschaftliche Arbeiten bestätigt ist. Die reaktionskinetischen Parameter wurden der Literatur entnommen.
Die Lausitzer Braunkohle besitzt ein Ca/S-Verhältnis im Bereich von 1,04 bis 1,43, so dass Selbstentschwefelungsgrade von bis zu 58% bei optimalen Reaktionsbedingungen (Absenkung der Partikeloberflächentemperatur, Temperaturvergleichmäßigung und Verweilzeiterhöhung) erreicht werden. Mittels eines formalkinetischen Ansatzes wurde der Verlauf der Selbstentschwefelung in Abhängigkeit der wesentlichen Parameter Temperatur, Ca/S-Verhältnis und Schwefeldioxidkonzentration modelliert.

Das eigens entwickelte Brennkammergesamtmodell wurde in MATLAB programmiert. Die Dateneingabe und die Ausgabe der Berechnungsergebnisse erfolgt über MS-Excel. Für jeden Rührkesselreaktor werden in eindimensionaler Richtung die Konzentrationen von O_2, CO_2, CO, NO, HCN und SO_2 berechnet. Des Weiteren erfolgt für jeden Bilanzraum die Berechnung des Kohlenstoffumsatzes und die entsprechend dem Umsatz verringerte mittlere Partikelgröße für sechs definierte Partikelgrößenklassen. Im Modell werden als Eingangsgrößen die Partikelabmessungen, die Gastemperatur (aus Betriebsmessung), die reaktionskinetischen und weitere brennstoffcharakteristische Größen bzw. Daten verwendet.

Im Rahmen der umfangreichen experimentellen Untersuchungen wurden Gaskonzentrationsmessungen in Abhängigkeit der Brennstoffwärmeleistung (500 kW, 425 kW, 350 kW und 200 kW) und der Zusammensetzung der Verbrennungsluft (100% FL / 0% RG, 70% FL / 30% RG, 60% FL / 40% RG, 50% FL / 50% RG, 45% FL / 55% RG) durchgeführt. Die Messungen erfolgten im stationären Betriebszustand in sechs vertikal über der Brennkammerhöhe angeordneten Messstutzen. Für jeden Bilanzraum bzw. Rührkessel konnten die Gaskonzentrationen von O_2, CO, NO und SO_2 an sieben radialen Messorten der jeweiligen Messebene mittels Absaugsonde und Gasanalysensystem gemessen werden. Dadurch wurde eine Datenbasis für das Brennkammermodell erarbeitet.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den Simulationsrechnungen mit den experimentell gemessenen Werten der Untersuchungskampagnen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse und weiterer Parameterstudien zu wesentlichen Einflussgrößen erfolgte eine Analyse und Optimierung des Verbrennungsprozesses hinsichtlich der Minderung der Gaskomponenten CO, NO und SO_2.
Es wurde nachgewiesen, dass trotz gestufter Verbrennungsluftzuführung im Bereich des Bilanzraumes 2 eine Hauptverbrennungszone ausgebildet wird. Der lokal hohe Luftüberschuss wird zur Einhaltung der maximalen Brennkammertemperatur aufgegeben. Eine Verlagerung der Hauptverbrennungszone wird durch die Verminderung des Gesamtluftverhältnisses, durch die Erhöhung des Rauchgasanteils in der Verbrennungsluft und eine veränderte Luftstufung erreicht. Die verschiedenen Einzelmaßnahmen und deren Einflüsse auf die Höhe der Konzentration der Gaskomponenten CO, NO und SO_2 wurden im Rahmen von Parameterstudien mit dem Brennkammergesamtmodell diskutiert.

Aus den Ergebnissen wurden abschließend Optimierungsvorschläge abgeleitet. Die Gaskonzentrationen von NO können am Brennkammeraustritt von 187 mg/Nm^3 (trockenes Rauchgas) auf 162 mg/Nm^3 durch Absenkung des Luftüberschusses von 1,22 auf 1,04 vermindert werden. Es wird im Bereich des Bilanzraumes 3 eine reduzierende Brennkammerzone eingestellt. Das bereits gebildete NO wird durch die bei reduzierenden Bedingungen höheren Konzentrationen an HCN verstärkt zu N_2 abgebaut. Die Hauptverbrennungszone verlagert sich und teilt sich etwa zu gleichen Anteilen auf die Bilanzräume 2 und 4 auf. Durch die Verlagerung der Kohleverbrennung wird zu einem späteren Zeitpunkt Kalzium für die Selbstentschwefelungsreaktion freigesetzt. Dadurch erhöhen sich geringfügig die SO_2-Konzentrationen von 1.217 mg/Nm^3 auf 1.224 mg/Nm^3. Weitaus höhere lokale Werte werden in den Bilanzräumen 2 bis 4 durch die Berechnungen ausgewiesen. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Optimierungsvorschläge zur Verbesserung der Selbstentschwefelung ausgearbeitet. Es wurde der Sekundärluftmassenstrom 3 weggelassen und dessen Verbrennungsluftanteil der Primärluft und Sekundärluft 1 zu gleichen Anteilen zugegeben. Dadurch wird die Sauerstoffkonzentration geringfügig erhöht und es steht für die Entschwefelungsreaktion ein höherer Anteil an Sauerstoff zur Verfügung. Die SO_2-Konzentrationen werden in den Bilanzräumen 2 bis 4 deutlich vermindert. Als zweite Maßnahme wurde das Reaktorvolumen des Bilanzraumes 3 erhöht, also die Sekundärluft 2 in Richtung Brennkammeraustritt versetzt angeordnet. Dadurch werden die mittleren Gasverweilzeiten in diesem Bereich erhöht und die SO_2-Austrittskonzentrationen auf Werte von 1.200 mg/Nm^3 vermindert. Gleichzeitig bleiben die NO-Konzentrationen auf dem niedrigen Niveau von 160 mg/Nm^3. Die CO-Konzentrationen liegen bei allen Optimierungsmaßnahmen bei Werten zwischen 5 und 10 mg/Nm^3.

Das Brennkammergesamtmodell kann als Werkzeug für Optimierungen von bestehenden Anlagen (wie im Rahmen der Arbeit demonstriert), bei der Brennkammerauslegung (Scale-up), der Bewertung von Einsatzmöglichkeiten verschiedener Brennstoffe und im Bereich der betrieblichen Leit- und Regeltechnik von kommerziellen Anlagen eingesetzt werden. Auf Grund der vergleichsweise geringen Rechenzeiten können mit Hilfe des Brennkammergesamtmodells die optimierten Betriebsparameter im Hinblick auf die Minderung der Emissionen von CO, NO und SO_2 vorausberechnet werden. Im Bereich von Forschungsvorhaben kann das Brennkammergesamtmodell für vertiefende Auswertungen und Parameterstudien eingesetzt werden.

7 Literatur

[1] International Energy Agency, IEA, „World Energy Outlook 2006 – Zusammenfassung & Schlussfolgerungen“, Frankreich, http://www.iea.org

[2] Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, „EWI / Prognos-Studie, Die Entwicklung der Energiemärkte bis zum Jahr 2030“, Dokumentation Nr. 545, Köln / Basel / Berlin, Stand 05/05, http://www.prognos.com/

[3] ExxonMobil Central Europa Holding GmbH, „ESSO Energieprognose 2003 – Schwerpunkt: Aufstieg des Diesels“, Hamburg

[4] AGEB, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e. V. Berlin, Pressedienst Energieverbrauch, Nr. 01/2006, http://www.ag-energiebilanzen.de/

[5] DEBRIV, Braunkohle in Deutschland 2005 http://www.debriv.de/

[6] VGB PowerTech, „Zahlen und Fakten zur Stromerzeugung 2005“, Essen, http://www.vgb.org

[7] Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, „Energiedaten – Nationale und Internationale Entwicklung, Zahlen und Fakten“, Stand 08/06, http://www.bmwi.de/

[8] Krautz, H. J.; Griebe, S.; Biegel, A.; Massow, R.; Wirtz, M.; Priesmeier, U.: Untersuchungen zur Verbrennung von Braunkohle und Mischbrennstoffen in einer Zykloidfeuerung. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Cottbus, 2001

[9] Griebe, S.; Krautz, H. J.: Development of a cycloid firing system for lignite and co-combustion of sewages sludge and biomass with high efficiency and low emission. 18th International Pittsburgh Coal Conference “Coal’s International Future: The Technical Challenge”, Newcastle, Australien, 2001

[10] Schrader, A.; Thielen, W.; Paulick, G.; Krautz, H. J.: Entwicklung eines druckaufgeladenen Feuerungssystems für Wirbelschichtkohle. VDI-Berichte, Nr. 1535, 2000, S. 103-114

[11] Griebe, S.; Krautz, H. J.; Massow, R.: Druck-Zykloidfeuerung – ein Feuerungssystem für die thermische Umsetzung von Lausitzer Trockenbraunkohle. 2. Statusseminar „Druckflamm“, Aachen, 2000

[12] Jung, W.; Rehn, F.; Hänsel, W.: Möglichkeiten und Innovationen beim Einsatz von veredelten Braunkohleprodukten. 2. Erich-Rammler-Kolloquium „Neue Erkenntnisse zur stofflichen Veredelung von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen“, A 845 Energietechnik, 1998, S. 102-127

[13] Griebe, S.; Owczarek, C.; Thielen, W.; Paulick, G.: Verbrennung von Lausitzer Braunkohlen und Mischbrennstoffen in einer Zykloidfeuerung – Einsatzgebiet dezentraler Wärmemarkt. VDI-Berichte, Nr. 1457, 1999, S. 141-153

[14] Owczarek, C.; Krautz, H. J.; Griebe, S.; Schrader, A.; Paulick, G.: Progressive combustion of lignite and sludge in atmospheric cycloid combustion system. Vortrag zum 4th International Symposium on Coal Combustion, China, Beijing, 1999

[15] Griebe, S.; Krautz, H. J.; Paulick, G.: Möglichkeiten der thermischen Verwertung von mechanisch entwässertem Klärschlamm und weiteren Reststoffen in einer mit Trockenbraunkohle betriebenen Zykloidfeuerung. VDI-Berichte, Nr. 1540, 2000, S. 307-321

[16] Owczarek, C.: Das Strömungsfeld einer Zykloidfeuerung. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2000

[17] Owczarek, C.; Krautz, H. J.; Griebe, S.: Entwicklung eines Feuerungssystems für die dezentrale Wärmeversorgung auf Basis von Braunkohle. VEAG-Tagung: „Die neuen Kraftwerke der VEAG“, BTU Cottbus, 2000

[18] Görner, K.: Technische Verbrennungssysteme. Springer Verlag, Berlin und Heidelberg, 1991

[19] Zelkowski, J.: Kohleverbrennung – Brennstoffe, Physik und Theorie, Technik. Band 8 der Fachbuchreihe „Kraftwerkstechnik“, VGB Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, 1986

[20] Kaß, H.; Griebe, S.; Höhne O.; Martin J. S.; Ristau, H.; Krautz H. J.: Künftige Technologien für CO_2-freie Braunkohlekraftwerke – Grundlagenforschung an den Technikumanlagen zur Verbrennung nach dem Oxyfuel-Verfahren und zur Trocknung in einer druckaufgeladenen Dampfwirbelschicht der BTU. Forum der Forschung, 10. Jahrgang, Heft 19, 2006, S. 23-33, BTU Cottbus Eigenverlag

[21] Griebe, S.; Krautz H. J.; Altmann, H.; Kluger, F.: Erste Verbrennungsversuche zum Oxyfuel-Prozess in einer 0,5 MW_{th}-Tangentialfeuerung. VDI-Berichte, Nr. 1888, 2005, S. 71-78, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf

[22] Effenberger, H.: Dampferzeuger. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987

[23] Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.: Thermische Verfahrenstechnik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993

[24] Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. Vulkan-Verlag, Essen, 1991

[25] Dersch, J.: Modellierung von Feuerungsanlagen mit zirkulierender Wirbelschicht bei Einsatz von Braunkohlen mit hohem Feuchtigkeitsgehalt. Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Siegen, 1994

[26] Borghardt, R.: Ermittlung von stoff- und verfahrensbezogenen Brennstoffcharakteristika in Wirbelschichtfeuerungen als Eingangsparameter für ein Simulationsmodell. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1996

[27] Solomon, P. R.; Fletcher, T. H.; Pugmire, R. J.: Progress in coal pyrolysis. Fuel, Band 72, Nr. 5, 1993, S. 587-597

[28] van Heek, K. H.: Kinetik der Kohle-Pyrolyse als Grundlage für die Auslegung technischer Reaktoren. Chemie-Ingenieur-Technik, Jg. 55, Nr. 10, 1983, S. 777-784

[29] van Heek, K. H.; Mühlen, H.-J.: Heterogene Reaktionen bei der Verbrennung von Kohle. BWK, Band 37, Nr. 1-2, 1985, S. 20-28

[30] Pillai, K. K.: The influence of coal type on devolatilization and combustion in fluidized beds. Journal of the Institute of Energy, Band 54, Nr. 9, 1981, S. 142-150

[31] Ranke U.: Kinetik der Pyrolyse und der Verbrennung von Steinkohlen unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffpartikeldruckes. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1990

[32] Kleindienst, M.: Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Verbrennung von Biomasse-, Braunkohle- und Steinkohlekoks. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1998

[33] Haider, M.: Simulation von Dampferzeugern mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung. Dissertation, Reihe: Energieerzeugung Nr. 305, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994

[34] Field, M. A.; Gill, D. W.; Morgan, B. B.; Hawksley, P. G. W.: Combustion of pulverised coal. Cheney & Sons Ltd., Banbury, England, 1967

[35] Schößler, M.: Mathematische Modellierung der Kohleverbrennung in technischen Wirbelschichtfeuerungen. Reihe 6: Energieerzeugung Nr. 292, VDI Verlag, Düsseldorf, 1993

[36] Lücke, K.; Hartge, E.-U.; Werther, J.: Modellierung des Koksinventars und der Kokspartikelgrößenverteilung in Feuerungen mit zirkulierender Wirbelschicht. Chemie-Ingenieur-Technik, Jg. 73, Nr. 12, 2001, S. 1579-1584

[37] Basu, P.; Fraser, S. A.: Circulating fluidized bed boilers. Butterworth – Heinemann, Halifax, Kanada, 1991

[38] Wang, J.: Eindimensionale Simulation der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen. Reihe: Energieerzeugung Nr. 289, VDI Verlag, Düsseldorf, 1993

[39] La Nauze, R. D.: Fundamentals of coal combustion in fluidised beds. Institution of Chemical Engineers, Band 63, 1985, S. 3-33

[40] Ross, D. P.; Heidenreich, C. A.; Zhang, D. K.: Devolatilisation times of coal particles in a fluidised-bed. Fuel, Band 79, 2000, S. 873-883

[41] Stahlherm, D.; Jüntgen, H.; Peters, W.: Zündmechanismus und Abbrand von Kohlekörnern. VDI-Berichte, Nr. 211, 1974, S. 131-137

[42] Schönwiese, D.: Zur Verbrennung von Braunkohle in sauerstoffreduzierter Atmosphäre. Dissertation, Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1996

[43] Beér, J. M.; Borghi, G.; Sarofim, A. F.: A model of coal devolatilization and combustion in fluidized beds. Combustion and Flame, Vol. 61, 1985, S. 1-16

[44] Peters, W.: Kinetik heterogener Reaktionen bei der Verbrennung fester Brennstoffe. VDI-Berichte, Nr. 146, 1970, S. 10-14

[45] Lorenz, H.: Untersuchung zur Verbrennung von Feststoffen in der Wirbelschicht unter Anwendung der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1992

[46] Ross, I. B.; Davidson, J. F.: The combustion of carbon particles in a fluidised bed. Institution of Chemical Engineers, Vol. 59, 1981, S. 108-114

[47] Weiß, V.: Mathematische Modellierung zirkulierender Wirbelschichten für die Kohleverbrennung. Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Siegen, 1987

[48] Hannes, J. P.: Mathematical modeling of circulating fluidized bed combustion. Dissertation, Universität Delft, 1996

[49] Mohr, M.: Numerische Simulation der simultanen Reaktion von Kalkstein und Kohle bei der Zementherstellung. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2001

[50] Rajan, R. R.; Wen, C. Y.: A Comprehensive model for fluidized bed coal combustors. AIChE Journal, Vol. 26, No. 4, 1980, S. 642-655

[51] Liebscht, M.: Modellierung der Abbrandkinetik von Braunkohlestaubteilchen für ein mehrdimensionales, mathematisches Flammenmodell. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1974

[52] Koschack, R.: Bestimmung der Partikeltemperatur in Kohlenstaubfeuerungen im Hinblick auf eine gezielte verbrennungstechnologische Minderung der Verschlackungsneigung. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1999

[53] Schellhardt, W.: Ein Beitrag zur Ermittlung der Brennzeit staubförmiger fester Brennstoffe unter besonderer Berücksichtung der Weichbraunkohle der DDR. Dissertation, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1985

[54] Field, M. A.: Rate of combustion of size-grated fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K. Combustion and Flame, Vol. 13, Issue 3, 1969, S. 237-252

[55] Phab, F.: Vergasung biogener Feststoffe in einem Wirbelkammerreaktor. Dissertation, Universität Berlin, 2001

[56] Rumpel, S.: Die autotherme Wirbelschichtpyrolyse zur Erzeugung heizwertreicher Stützbrennstoffe. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000

[57] Tognotti, L.; Longwell, J. P.; Sarofim, A. F.: The products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance. 23th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1990, S. 1207-1213

[58] Prins, W.: Fluidized bed combustion of a single carbon particle. Enschede, Netherlands, 1987

[59] Kremer, H.: Grundlagen der NO_x-Entstehung und -Minderung. Gas Wärme International, Band 35, Heft 4, 1986, S. 239-246

[60] Kremer, H.: Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Brennstoffeigenschaften auf die Bildung von Stickstoffoxiden bei der Kohlenstaubverbrennung. Schlussbericht zum VGB-Forschungsprojekt „NO_x-Bildungsneigung von Kraftwerkskohle“, VGB-TW 202, Verlag VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, 1992

[61] Röckl, A.: Analyse eines Dampferzeugers zur emissionstechnischen Optimierung. Dissertation, Universität München, 1997

[62] Arthkamp, J.: Untersuchungen zur Bildung von Distickstoffmonoxid bei der Kohlenstaubverbrennung. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1995

[63] Schäfer, S.: Stickoxidbildung über die Zwischenprodukte HCN und NH_3 bei der Verbrennung von Kohle. Dissertation, Universität GH Essen, 1998

[64] Hein, K. R. G.; Kallmeyer, D.: Stand der NO_x-Minderung bei braunkohlebefeuerten Großkesselanlagen. VGB Kraftwerkstechnik 69, Heft 6, 1989, S. 591-596

[65] Jansohn, P.: Bildung und Abbau N-haltiger Verbindungen, insbesondere von HCN, NH_3 und NO, in turbulenten Diffusionsflamen. Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, 1991

[66] de Soete, G. G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen. Gas Wärme International, Band 30, Heft 1, 1981, S. 15-24

[67] de Soete, G. G.: Heterogene Stickstoffoxidreduzierung an festen Partikeln. VDI-Berichte, Nr. 498, 1993, S. 171-176

[68] Fenimore, C. P.: Studies of fuel-nitrogen species in rich flame gases. 17th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1979, S. 661-670

[69] Fenimore, C. P.: Reactions of fuel-nitrogen in rich flame gases. Combustion and Flame, Vol. 26, Issue 2, 1976, S. 249-256

[70] Schnell, U.: Berechnung der Stickoxidemission von Kohlenstaubfeuerung. Dissertation, Universität Stuttgart, Reihe 6: Energieerzeugung Nr. 250, VDI Verlag, Düsseldorf, 1991

[71] Maier, H.: Experimentelle Untersuchungen der Kohlenstaubverbrennung unter Berücksichtigung der Brennstoffaufbereitung. Dissertation, Universität Stuttgart, 1997

[72] Haynes, B. S.: Reactions of ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon-air flames. Combustion and Flame, Vol. 28, 1977, S. 81-91

[73] Schulz W.: Bildung von Stickstoffoxiden in Kohlenstaubfeuerungen und deren Unterdrückung. VGB Kraftwerkstechnik 66, Heft 6, 1986, S. 541-550

[74] Jobstvogt, M.: Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von brennstoffgebundenem Stickstoff an kohlestämmigen Modellsubstanzen. Dissertation, Universität Berlin, Reihe 15: Umwelttechnik Nr. 89, VDI Verlag, Düsseldorf, 1991

[75] Schulz, W.: Experimentelle Untersuchung der Bildung von Stickstoffoxiden bei der Kohlenstoffverbrennung. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1985

[76] Vonderbank, R. S.: Untersuchung der NO_x-, CO- und SO_2-Schadstoffemissionen braunkohlegefeuerter Großkraftwerke. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Fortschritt-Berichte, VDI Reihe 6, Nr. 321, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995

[77] Doppler, J.: Mathematische Modellierung einer intern zirkulierenden Wirbelschichtverbrennungskammer mit Hilfe eines modifizierten „Zellen-Modells“. Dissertation, Universität Wien, 1986

[78] Malek, Ch.: Zur Bildung von Stickstoffoxid bei einer Staubfeuerung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Ausbrandes. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1993

[79] Suuberg, E. M.; Teng, H.; Calo, J. M.: Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon. 23th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1990, S. 1199-1205

[80] Wendt, J. O. L.; Schulze, O. E.: On the fate of fuel nitrogen during coal char combustion. AIChE Journal, Vol. 22, No. 1, 1976, S. 102-110

[81] Kolb, T.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Minderung der NO_X-Emission technischer Feuerungen durch gestufte Verbrennungsführung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1990

[82] Lucka, K.: Ein Beitrag zur Reduzierung der NO_X-Emission durch gezielte Beeinflussung der Strömungsführung bei der Verbrennung. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Universität Aachen, 1996

[83] Reidick, A.: Experimentelle Untersuchung zur Schadstoffbildung bei der Kohleverbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1995

[84] Müller, J.: Dreidimensionale Simulation der NO-Kinetik und der SO_2-Einbindung bei der Kohleverbrennung in zirkulierenden atomsphärischen Wirbelschichtfeuerungen. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Fortschritt-Berichte, VDI Reihe 6, Nr. 323, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995

[85] Kirchen, G.: Natürliche SO_2-Einbindung und trockene Entschwefelung durch Zugabe von Additiven in den Feuerraum am Beispiel der Verbrennung Rheinischer Braunkohle. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1989

[86] Altmann, U.-S.; Grusla, S.; Keul, M.; Koschack, R.: Verbrennung von Kohle unter Nutzung von Gasturbinenabgas als Sauerstoffträger unter besonderer Berücksichtigung eines niedrigen Sauerstoff-Partialdruckes. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben, BMFT-Projekt: 0327008A, Hochschule Zittau / Görlitz, 1994

[87] Hartleben, B.: Mathematische Modellierung von blasenbildenden Kohlewirbelschichtfeuerungsanlagen. Dissertation, Universität GH Siegen, 1983

[88] Bürkle, K.-J.; Heinbockel, I.; Fett, F. N.: Simulation kleiner Heizwerke mit klassischer Kohlewirbelschichtfeuerung. BWK, Bd. 43, Nr. 11, 1991, S. 507-515

[89] Schöler, J.: Ein Gesamtmodell für Dampferzeugeranlagen mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung. Dissertation, Universität GH Siegen, 1993

[90] Hayhurst, A. N.; Tucker, R. F.: The combustion of carbon monoxide in a two-zone fluidized bed. Combustion and Flame, Vol. 79, Issue 2, 1990, S. 175-189

[91] Howard, J. B.; Williams, G. C.; Fine, D. H.: Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases. 14th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1973, S. 975-986

[92] Knöbig, T. C. C.: Three-dimensional modeling of circulating fluidized bed combustion. Dissertation, Universität Hamburg-Harburg, 1998

[93] Müller, Chr.: Numerische Simulation industrieller Verbrennungsprozesse unter Verwendung von reaktionskinetischen Ansätzen und Wirbelzerfallsmodellen. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1998

[94] Levenspiel, O.: Chemical reaction engineering. John Wiley & Sons Inc., New York, 1972

[95] Specht, E.: Kinetik der Abbaureaktionen. Habilitationsschrift, Technische Universität Clausthal, 1993

[96] Ishida, M.; Wen, C. Y.: Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions. AIChE Journal, Vol. 14, No. 2, S. 311-317

[97] de Soete, G. G.: Overall reaction rates of NO and N_2 formation from fuel nitrogen. 15th Symposium (International) on Combustion, The Combustions Institute, 1974, S. 1093-1102

[98] de Soete, G. G.: Heterogeneous N_2O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustions. 23th Symposium (International) on Combustion, The Combustions Institute, 1990, S. 1527-1264

[99] Glass, J. W.; Wendt, J. O. L.: Mechanisms governing the destruction of nitrogenous species during the fuel rich combustion of pulverized coal. 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1982, S. 1243-1251

[100] Mitchell, J. W.; Tarbell, J. M.: A kinetic model of nitric oxide formation during pulverized coal combustion. AIChE Journal, Vol. 28, No. 2, 1982, S. 302-311

[101] Müller, H.; Schiller, A.; Heitmüller, R. J.; Tönnes, F. G.: Einfluss der Rauchgasrezirkulation auf die NO_X-Emission braunkohlegefeuerter Dampferzeuger. VDI-Berichte, Nr. 1090, 1993, S. 59-66

[102] Borgwardt, R. H.: Kinetics of the reaction of SO_2 with calcined limestone. Environmental Science & Technology, Vol. 4, No. 1, 1970, S. 59-63

[103] Borgwardt, R. H.; Harvey, R. D.: Properties of carbonate rocks related to SO_2 reactivity. Environmental Science & Technology, Vol. 6, No. 4, 1972, S. 305-360

[104] Borgwardt, R. H.: Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO_2. AIChE Journal, Vol. 32, No. 2, 1986, S. 239-245

[105] Ishida, M.; Wen, C. Y.: Reaction rate of sulfur dioxide with particles containing calcium oxide. Environmental Science & Technology, Vol. 7, No. 8, 1973, S. 703-708

[106] Dolezal, R.: Schmelzfeuerungen, Theorie, Bau und Betrieb. VEB Verlag Technik, Berlin, 1954

[107] Lawn, C. J.: Principles of combustion engineering for boilers. Academic Press, 1987

[108] Schmidt, K. R.: Zur Drehströmungsfeuerung nach Siemens-Agrest. VDI-Berichte, Nr. 146, 1970, S. 90-101

[109] Cautius, W.: Zwei Jahre Entwicklungsarbeit am Zyklon. Mitteilungen der VGB, Heft 2, Düsseldorf, 1952, S. 234-237

[110] Altmann, W.: Energetische umweltfreundliche Nutzung schwieriger Brennstoffe in einer Niedrigtemperatur-Axialfeuerung. Energetika, Band 39, Heft 2, 1989, S. 55-58

[111] Thielen, W.; Becker, J.; Niepel, H.: Verbrennung von mit Schadstoffen beladenem Aktivkoks. VGB Kraftwerkstechnik 73, Heft 7, 1993, S. 608-613

[112] Schrader, A.; Thielen, W.; Paulick, G.; Krautz, H. J.: Verbrennung von Wirbelschichtkohle und Klärschlamm in der LCS-Zykloidfeuerung. VDI-Berichte, Nr. 1313, S. 169-176

[113] Krautz, H. J.; Griebe, S.; Paulick, G.; Thielen, W.: Fortschrittliche Braunkohleverbrennungstechniken für dezentrale Energieanlagen. VDI-Berichte, Nr. 1456, 1999, S. 187-207

[114] Carlowitz, O.; Jeschar, R.: Entwicklung eines variablen Drallbrennkammersystems zur Erzeugung hoher Energieumsetzungsdichten. Brennstoff-Wärme-Kraft, Bd. 32, Nr. 11, 1980, S. 495-502

[115] Jeschar, R.; Scholz, R.; Schopf, N.; Klöppner, G.: Schadstoffarme Verbrennung in einem Drallbrennkammersystem. Industriefeuerung 38, 1986, S. 90-95

[116] Scholz, R.; Jeschar, R.; Schopf, N.; Klöppner, G.: Prozessführung und Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Verbrennung von Abfällen. Chemie-Ingenieur-Technik, Jg. 62, Nr. 11, 1990, S. 877-887

[117] Malek, Ch.; Jeschar, R.; Scholz, R.: Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Verbrennung von Erdölrückständen. VDI-Berichte, Nr. 922, 1991, S. 271-283

[118] Schäfers, W.; Niepel, H.; Lichtmann, F.: Schadstoffbeladenen Aktivkoks, Klärschlamm und andere Reststoffe durch Verbrennung entsorgen. BWK/TÜ/UMWELT-SPECIAL, 1993, S. 32-43

[119] Sengschmied, F.: Ein Beitrag zur Entwicklung einer druckbeaufschlagten Brennkammer für die zweistufige Verbrennung von Holzstaub. Dissertation, Universität Wien, 1995

[120] Shiffa, S.: Physikalische und mathematische Modellierung der Strömung in einem Axialzyklon. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1988

[121] Kruczek, H.; Ferens, W.: An experimental study of lignin combustion in cyclone chamber. VDI-Berichte, Nr. 1090, 1993, S. 407-414

[122] Chughtai, Y.; Braun, A.; Schmid, Chr.; Lichtmann, F.: Thermische Klärschlammverwertung in der Zykloidfeuerung. VDI-Berichte, Nr. 1193, 1995, S. 401-411

[123] Thielen, W.; Lichtmann, F.: Thermische Entsorgung von Reststoffen und kalorisch nutzbaren Abfällen aus der Müllverbrennung. XXVII. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 1995, S. 70-92

[124] Aman, S. O.; Goldshtik, M. A.; Likhachev, O. A.: Irregular motion of particles in a turbulence chamber. Journal of Engineering Physics, Band 48, Heft 5, 1985, S. 525-530

[125] Klöppner, G.: Zur Kinetik der NO-Bildungsmechanismen in verschiedenen Reaktortypen am Beispiel der technischen Verbrennung. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Fortschritt-Berichte, VDI Reihe 6, Nr. 262, VDI Verlag, Düsseldorf, 1991

[126] Klöppner, G.; Scholz, R.; Jeschar, R.: On the simplified modeling of NO formation in technical combustion processes. Journal of Energy Resources Technology, Vol. 117, 1995, S. 161-164

[127] Schopf, N.: Berechnungen und Versuche zur Heißentschwefelung mit Kalkadditiven unter Berücksichtigung der Verbrennungsführung. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Fortschritt-Berichte, VDI Reihe 15, Nr. 78, VDI Verlag, Düsseldorf, 1990

[128] Beckmann, M.: Mathematische Modellierung und Versuche zur Prozessführung bei der Verbrennung und Vergasung in Rostsystemen zur thermischen Rückstandsbehandlung. Dissertation, TU Clausthal-Zellerfeld, CUTEC-Schriftenreihe, Nr. 21, 1995

[129] Frisch, V.; Jeschar, R.; Pötke, W.: Berechnung des Strahlungswärmeüberganges in rechteckigen Ofenräumen – Vergleich von Rührkessel- und Kolbenströmermodell mit einer modifizierten Zonenmethode. Gas Wärme International, Band 31, Heft 10, 1982, S. 476-481

[130] Gehrmann, H.-J.; Warnecke, R.; Fontana, A.; Beckmann, M.: Verweilzeitverhalten von Abfällen in Drehrohrsystemen – Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierung. VDI-Berichte, Nr. 1629, 2001, S. 313-319

[131] Weichert, Ch.; Scholz, R.: Einbindung von NO_x-Minderungsmaßnahmen in die Regelung von Feuerungsanlagen der thermischen Abfallbehandlung. VDI-Berichte, Nr. 1492, 1999, S. 669-678

[132] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999

[133] Budde, K.: Reaktionstechnik I. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984

[134] Müller-Erlwein, E.: Chemische Reaktionstechnik. B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, 1998

[135] Wirsum, M.: Theoretische Beschreibung und experimentelle Untersuchung der Verbrennung von Klärschlamm in blasenbildenden Wirbelschichtfeuerungen. Dissertation, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe: Energietechnik, Nr. 383, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1998

[136] Park, D.; Levenspiel, O.; Fitzgerald, T. J.: A comparison of the plume model with currently used models for atmospheric fluidized bed combustion. Chemical Engineering Science, Vol. 35, 1980, S. 295-301

[137] Ross, I. B.; Patel, M. S.; Davidson, J. F.: The temperature of burning carbon particles in fluidised beds. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Band 59, Heft 2, 1981, S. 83-88

[138] Griwatz, I.: Kinetik und Stickstoffmonoxid-Bildung bei der Wirbelschichtverbrennung von einzelnen Koksteilchen. Dissertation, Universität Hannover, 1993

[139] Gajewski, S.: Theoretische und betriebliche Untersuchung feuerungstechnischer Maßnahmen zur NO_x-Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1999

[140] Elsner, N.; Dittmann, A.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik. Akademie Verlag, Berlin, 1993

[141] Krüger, P.: Untersuchungen des Verbrennungsverhaltens von Braunkohle in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks mittels thermogravimetrischen Analysesystems. Studienarbeit, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2006

[142] Krautz H. J.; Griebe, S.; Kaß, H.; Kluger, F.: Konzeptengineering für den Umbau der CEBra-Technikumlage zum Oxyfuel-Prozess. Abschlussbericht, BTU Cottbus, unveröffentlicht, 2005

[143] Hübner, T.: Vermessung von horizontalen und vertikalen O_2-Profilen in einer atmosphärischen Zykloidbrennkammer zur Optimierung der Rauchgasemissionen. Studienarbeit, HTWS Zittau / Görlitz, 1999

[144] Analysenanhaltswerte für Lausitzer Wirbelschichtkohle, langjährige Mittelwerte. Brennstoffinformation LAUBAG

[145] Weiß, S.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden – Teil 8: Experimente in der Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985

[146] Pippel, W.: Verweilzeitanalyse in technologischen Strömungssystemen. Akademie Verlag, Berlin, 1978

[147] Pippel, W.; Iseke, K.: Technisch-chemisches Praktikum. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977

[148] Kardos, J.: Darstellung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen nach dem Zellenmodell – Teil Ia. Chemische Technik, Jg. 21, Heft 4, 1969, S. 216-220

[149] Kardos, J.: Darstellung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen nach dem Zellenmodell – Teil Ib. Chemische Technik, Jg. 21, Heft 5, 1969, S. 275-280

[150] Kardos, J.: Darstellung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen nach dem Zellenmodell – Teil II. Chemische Technik, Jg. 23, Heft 4/5, 1971, S. 211-214

[151] Weiß, S.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden – Teil 5: Chemische Reaktoren. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985

[152] Radeke, K.-H.: Über die Anwendung der Momentenmethode zur Parameterschätzung. Chemische Technik, Jg. 34, Heft 8, 1982, S. 401-406

[153] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999

[154] Aris, R.: Letters to the Editor „Notes on the diffusion-type model for longitudinal mixing in flow“ (Levenspiel, O.; Smith, W. K.; Van der Laan, E. Th.). Chemical Engineering Science, Vol. 9, 1959, S. 266-267

[155] Van der Laan, E. Th.: Letters to the Editor „Notes on the diffusion-type model for longitudinal mixing in flow“ (Levenspiel, O.; Smith, W. K.). Chemical Engineering Science, Vol. 7, 1958, S. 187-191

[156] Levenspiel, O.; Smith, W. K.: Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing in flow. Chemical Engineering Science, Vol. 6, 1957, S. 227-233

[157] Smith W.: The combustion rates of coal chars: a review. 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1982, S. 1045-1065

[158] Karcz, H.; Malotka A.; Zembrzuski, M.: Kinetische Konstanten des Verbrennungsprozesses von Braunkohlestaub aus dem Tagebau „Brieske“ und dem Tagebau „Turów“. Energietechnik, Jg. 36, Heft 11, 1986, S. 420-426

Anhang

A1 – Lösung der Bilanzgleichungen (3.87) und (3.90)

Nachfolgend wird die Vorgehensweise der Lösung der Stoffbilanzen für die Gaskomponenten Sauerstoff und Kohlenmonoxid erläutert.

Mit Bezug auf die Gleichungen (3.87) und (3.89) sowie (3.90) und (3.92) wurden zunächst folgende Koeffizienten gebildet.

$$a_1 = c_{O_2,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} \qquad \text{(A1-1)} \qquad b_1 = \bar{\tau}_k \qquad \text{(A1-2)}$$

$$c_1 = \sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot k_{eff} \cdot A_{PO}\right)_k \cdot p^{v}_{O_2,k} \Big/ \left(V_{R,k} \cdot M_C\right) \qquad \text{(A1-3)}$$

$$d_1 = \frac{1}{2} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_{CO} \cdot c_{CO,k} \cdot c^{0,5}_{H_2O,k} \cdot c^{0,5}_{O_2,k} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T_{G,k}}\right) \qquad \text{(A1-4)}$$

$$a_2 = c_{CO,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} \qquad \text{(A1-5)} \qquad b_2 = \bar{\tau}_k \qquad \text{(A1-6)}$$

$$c_2 = \sum_{l=1}^{6} \left(N_P \cdot k_{eff} \cdot A_{PO}\right)_k \cdot p^{v}_{O_2,k} \Big/ \left(V_{R,k} \cdot M_C\right) \qquad \text{(A1-7)}$$

$$d_2 = 1{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_{CO} \cdot c_{CO,k} \cdot c^{0,5}_{H_2O,k} \cdot c^{0,5}_{O_2,k} \cdot \exp\left(-\frac{15.088}{T_{G,k}}\right) \qquad \text{(A1-8)}$$

Mit diesen Koeffizienten ergeben sich für Sauerstoff (y_1) und Kohlenmonoxid (y_2) die folgenden Gleichungen.

$$y_1 = a_1 + b_1 \cdot \left(-c_1 - d_1 y_2 y_1^{0,5}\right) \qquad \text{(A1-9)}$$

$$y_2 = a_2 + b_2 \cdot \left(c_2 - d_2 y_2 y_1^{0,5}\right) \qquad \text{(A1-10)}$$

$$y_1^{0,5} = z_1 \qquad \text{(A1-11)} \qquad y_2 = z_2 \qquad \text{(A1-12)}$$

Es folgen die Gleichungen für z_1 und z_2.

$$z_1^2 = a_1 - b_1 c_1 - d_1 z_2 \cdot z_1 b_1 \qquad \text{(A1-13)}$$

$$z_2 = \frac{a_2 + b_2 c_2}{1 + b_2 d_2 z_1} \qquad \text{(A1-14)}$$

Die Gleichung (A1-14) wird in (A1-13) eingesetzt, der gleiche Nenner gebildet und weiter zu Gleichung (A1-15) umgeformt.

$$0 = a_1 - b_1 c_1 - z_1^2 + a_1 b_2 d_2 z_1 - b_1 c_1 b_2 d_2 z_1 - z_1^3 b_2 d_2 - a_2 b_1 d_1 z_1 - b_1 d_1 z_1 b_2 c_2 \quad \text{(A1-15)}$$

Durch die Bildung der Koeffizienten A und C mit

$$A = -b_2 d_2 \quad \text{(A1-16)}$$

$$C = a_1 - b_1 c_1 \quad \text{(A1-17)}$$

folgt die Gleichung (A1-18)

$$0 = z_1^3 A - z_1^2 + z_1 \cdot \left(a_1 b_2 d_2 - b_1 c_1 b_2 d_2 - b_1 d_1 a_2 - b_1 d_1 b_2 c_2\right) + C \quad \text{(A1-18)}$$

und unter der Berücksichtigung des Koeffizienten B die Gleichung (A1-20).

$$B = b_2 d_2 \cdot \left(a_1 - b_1 c_1\right) - b_1 d_1 \cdot \left(a_2 + b_2 c_2\right) \quad \text{(A1-19)}$$

$$0 = z_1^3 A - z_1^2 + z_1 \cdot B + C \quad \text{(A1-20)}$$

Die mittels Nullstellenberechnung ermittelte Lösung für z_1 kann in die Gleichung (A1-14) zur Berechnung von z_2 eingesetzt werden und es folgen mit den Gleichungen (A1-11) und (A1-12) die gesuchten Molkonzentrationen für Sauerstoff und Kohlenmonoxid.

A2 – Lösung der Bilanzgleichungen (3.96) und (3.97)

Nachfolgend wird die Vorgehensweise der Lösung der Stoffbilanzen für die Gaskomponenten Stickstoffmonoxid und Wasserstoffzyanid erläutert.

Es wurden die Gleichung (3.99) in (3.96) und Gleichung (3.101) in (3.97) eingesetzt und jeweils nach der gesuchten Molkonzentration umgeformt. Des Weiteren wurden die folgenden Koeffizienten gebildet.

$$a_1 = c_{HCN,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} + \bar{\tau}_k \cdot \left(\frac{\dot{m}_{W+fB,U,k} \cdot x_{N,W+fB}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} + 0{,}6 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k} \cdot \bar{\tau}_k} \right) \quad \text{(A2-1)}$$

$$b_1 = 3 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{R_G \cdot T_{G,k}} \right) \cdot \left(\frac{\dot{V}_{A,k}}{\dot{n}_{A,k}} \right)^2 \cdot \bar{\tau}_k \quad \text{(A2-2)}$$

$$c_1 = 1 + 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{R_G \cdot T_{G,k}} \right) \cdot \frac{\dot{V}_{A,k}}{\dot{n}_{A,k}} \cdot \bar{\tau}_k \cdot \psi_{O_2,k}^{b} \quad \text{(A2-3)}$$

$$a_2 = c_{NO,k,E} \cdot \frac{\dot{V}_{E,k}}{\dot{V}_{A,k}} \quad \text{(A2-4)}$$

$$b_2 = 10^{10} \cdot \bar{\tau}_k \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{R_G \cdot T_{G,k}} \right) \cdot \psi_{O_2,k}^{b} \cdot \frac{\dot{V}_{A,k}}{\dot{n}_{A,k}} + 0{,}4 \cdot \frac{\dot{m}_{fK+A,U,k} \cdot x_{N,fK+A}}{M_N \cdot \dot{V}_{A,k}} \quad \text{(A2-5)}$$

$$c_2 = 4{,}5 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{E_R}{R_G \cdot T_{G,k}}\right) \cdot \frac{\dot{V}_{A,k}}{\dot{n}_{A,k}} \cdot \bar{\tau}_k \cdot \psi_{O_2,k}^{b} \tag{A2-6}$$

Mit diesen Koeffizienten ergeben sich für Wasserstoffzyanid (y_1) und Stickstoffmonoxid (y_2) die folgenden Gleichungen:

$$y_1 = \frac{a_1}{c_1 + b_1 y_2} \tag{A2-7}$$

$$y_2 = \frac{a_2 + b_2 y_1}{1 + c_2 y_1}. \tag{A2-8}$$

Die Gleichung (A2-7) wird nach y_2 umgeformt und es entsteht die Gleichung (A2-9).

$$y_2 = \frac{a_1 - c_1 y_1}{y_1 b_1} \tag{A2-9}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (A2-8) und (A2-9) folgt die Gleichung (A2-10)

$$(a_1 - c_1 y_1) \cdot (1 + c_2 y_2) = (a_2 + b_2 y_1) \cdot y_1 b_1 \tag{A2-10}$$

und nach dem Umformen die gesuchte Gleichung (A2-11).

$$0 = y_1^2 \cdot (c_1 c_2 + b_1 b_2) + y_1 \cdot (a_2 b_1 - a_1 c_2 + c_1) - a_1 \tag{A2-11}$$

Das Ergebnis für y_1 entspricht der gesuchten Molkonzentration für Wasserstoffzyanid und kann in die Gleichung (A2-8) zur Berechnung der Molkonzentration für Stickstoffmonoxid (y_2) eingesetzt werden.