

Abbrand- und NOx-Simulation für Biomassefeuerungen

Ingwald Obernberger

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

31/2003

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>
oder unter:

Projektfabrik Waldhör
Nedergasse 23, 1190 Wien
Email: versand@projektfabrik.at

Abbrand- und NO_x-Simulation für Biomassefeuerungen

Entwicklung eines Abbrandmodells und eines
NO_x-Postprozessors zur Verbesserung der
CFD-Simulation von Biomasse-Festbettfeuerungen

Projektleiter:
Univ.Doz. DI Dr. Ingwald Obernberger

Mitarbeiter:
Mag. Emil Widmann, DI Dr. Robert Scharler

Technische Universität Graz
Institut für Ressourcenschonende
und Nachhaltige Systeme

Graz, September 2003

Inhaltsverzeichnis

ABSTRACT	12
KURZFASSUNG	13
1 EINLEITUNG	15
2 ZIELSETZUNGEN	16
2.1 ENTWICKLUNG EINES ABBRANDMODELLS FÜR DEN BRENNSTOFF SPANPLATTEN UND ERWEITERUNG FÜR DIE BRENNSTOFFE ALTHOLZ UND RINDE	16
2.2 EVALUIERUNG VERSCHIEDENER VERBRENNUNGSMODELLE HINSICHTLICH IHRER EIGNUNG ALS CFD-NO _x - POSTPROZESSOR	16
2.3 EVALUIERUNG DETAILLIERTER, REDUZierter UND GLOBALER NO _x -REAKTIONSMEECHANISMEN HINSICHTLICH IHRER EIGNUNG FÜR DIE BESCHREIBUNG DER NO _x -KINETIK IN BIOMASSE-FEUERUNGEN	17
2.4 IMPLEMENTIERUNG UND TEST VERSCHIEDENER NO _x -POST-PROZESSOR-VARIANTEN	18
3 ENTWICKLUNG EINES ABBRANDMODELLS	19
3.1 METHODIK	19
3.2 ABBAU UND FREISETZUNG DER BRENNSTOFFKOMponentEN	21
3.3 UMWANDLUNG DER BRENNSTOFFKOMponentEN IN ROHGASSPEZIES	25
3.4 MAssEN- UND ENERGIEBILANZEN	30
3.5 RAUCHGASZUSAMMENSETZUNG UND RAUCHGASREZIRKULATION	34
3.6 REALISIERUNG DES MODELLS.....	36
3.6.1 <i>Eingabe und automatische Auswertung – Modul BioSB.XLS</i>	37
3.6.2 <i>Berechnung der Profile – Modul BM.EXE</i>	37
3.7 BESCHREIBUNG DER LABORREAKTORVERSUCHE.....	39
3.7.1 <i>Aufbau des Laborreaktors</i>	40
3.7.2 <i>Messung der Gaszusammensetzung mittels in-situ FTIR</i>	42
3.7.3 <i>Messung des Masseabbaues und Temperaturmessungen im Brennstoffbett</i>	45
3.7.4 <i>O₂-Messung mittels Breitband-ZrO₂-Sauerstoff-Sensor</i>	46
3.7.5 <i>Extraktive Rauchgasanalytik</i>	48
3.7.6 <i>Nasschemische Probenahme und Analyse</i>	49
3.7.7 <i>Im Rahmen dieses Projektes untersuchte Brennstoffe</i>	51
3.7.8 <i>Versuchsablauf</i>	52
3.7.9 <i>Massenbilanzierung über die gemessenen Gaskonzentrationen</i>	54
3.8 ERGEBNISSE ABBRANDVERSUCHE – UMWANDLUNGSGRADE DER STICKSTOFFKOMponentEN	56
3.9 MODELLBILDUNG AUS DEN LABORREAKTORVERSUCHEN	58
3.10 DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	66
4 EVALUIERUNG VERSCHIEDENER VERBRENNUNGSMODELLE HINSICHTLICH IHRER EIGNUNG ALS CFD-NO_x-POSTPROZESSOR	68
4.1 DIREKTE NUMERISCHE SIMULATION (DNS).....	70
4.2 LARGE EDDY SIMULATION (LES).....	70
4.3 STATISTISCHE METHODEN – WAHRSCHEINLICHKEITSDICHTEFUNKTIONSMODELLE	70
4.4 PRESUMED PROBABILITY DENSITY FUNCTION MODEL (PREPDF)	71
4.5 GRUNDLAGEN DER WIRBELZERFALLSMODELLE	71
4.6 EDDY DISSIPATION MODEL (EDM)	72
4.7 EDDY DISSIPATION CONCEPT (EDC).....	75
4.8 DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	78

5	EVALUIERUNG EXISTIERENDER DETAILLIERTER REAKTIONSMECHANISMEN.....	79
5.1	BERECHNUNGSERGEBNISSE FÜR DAS MODELL PFR (SENKIN)	81
5.2	BERECHNUNGSERGEBNISSE FÜR DAS MODELL PSR (AURORA GAS_PSR)	83
5.3	TEMPERATURSENSITIVITÄTEN DER EINZELNEN REAKTIONSMECHANISMEN	86
5.4	MODELLIERUNG EINER SEKUNDÄRVERBRENNUNGSZONE.....	89
5.5	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	90
6	LITERATURERECHERCHE ZU GLOBALEN NOX-REAKTIONSMECHANISMEN	91
6.1	ANSATZ MITCHELL UND TARBELL.....	92
6.2	ANSATZ BRINK UND KILPINEN	94
6.3	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	95
7	ENTWICKLUNG VON REDUZIERTEN REAKTIONSMECHANISMEN – METHODIK UND ANWENDUNGSPOTENTIAL.....	95
7.1	GRUNDLAGEN DER REDUKTION VON MECHANISMEN	96
7.1.1	<i>Sensitivitätsanalysen</i>	<i>97</i>
7.1.2	<i>Eigenvektoranalyse</i>	<i>97</i>
7.2	VERFAHREN ZUR REDUKTION VON MECHANISMEN	98
7.2.1	<i>Verfahren zur Reduktion von Mechanismen ohne Analyse der Zeitskalen</i>	<i>98</i>
7.2.2	<i>Verfahren zur Reduktion von Mechanismen basierend auf der Analyse der Zeitskalen.....</i>	<i>99</i>
7.3	BEISPIEL EINES REDUKTIONSVERFAHRENS	100
7.3.1	<i>Reduktion über minimale Bildungsraten von Spezies</i>	<i>100</i>
7.3.2	<i>Reduktionsverfahren mittels Analyse der Sensitivitätskoeffizienten.....</i>	<i>104</i>
7.4	EINSATZ VON REDUZIERTEN MECHANISMEN FÜR EIN NO _x -POSTPROCESSING – ZUSAMMENFASSUNG.....	109
8	ENTWICKLUNG EINES REAKTORVERSCHALTUNGS-MODELLS.....	110
8.1	GRUNDLAGEN.....	110
8.1.1	<i>Rührkesselreaktor – PSR (Perfectly Stirred Reactor).....</i>	<i>112</i>
8.1.2	<i>Propfenströmungsreaktor – PFR (Plug Flow Reactor)</i>	<i>114</i>
8.2	METHODIK DER MODELLERSTELLUNG.....	115
8.2.1	<i>Zuordnung von Reaktoren basierend auf CFD-Berechnungen.....</i>	<i>116</i>
8.2.2	<i>Verweilzeitberechnung.....</i>	<i>117</i>
8.3	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	118
9	IMPLEMENTIERUNG UND TEST VERSCHIEDENER NOX-POST-PROZESSOR- VARIANTEN.....	119
9.1	CFD-NO _x -POSTPROZESSOREN MIT GLOBALER REAKTIONSKINETIK – IMPLEMENTIERUNG UND TEST	123
9.2	NO _x -POSTPROZESSOR AUF BASIS DES REAKTORVERSCHALTUNGS-MODELLS	127
9.3	CFD-NO _x -POSTPROZESSOREN MIT DETAILLIERTER REAKTIONSKINETIK – IMPLEMENTIERUNG UND TEST.....	133
9.4	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	137
9.4.1	<i>CFD-NO_x-Postprozessoren mit globaler Reaktionskinetik.....</i>	<i>138</i>
9.4.2	<i>NO_x-Postprozessor auf Basis des Reaktorverschaltungs-Modells</i>	<i>139</i>
9.4.3	<i>CFD-NO_x-Postprozessoren mit detaillierter Reaktionskinetik.....</i>	<i>140</i>
9.4.4	<i>Weiterentwicklung der Modelle</i>	<i>142</i>
10	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	142
	VERÖFFENTLICHUNGEN IM RAHMEN DES PROJEKTES	151
	LITERATUR.....	152

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1:	Einteilung des Brennstoffbettes in vertikale Schichten.....	20
Abbildung 3-2:	Zweistufiger Modellierungsansatz des empirischen Abbrandmodells.....	20
Abbildung 3-3:	Überblick über Positionen der Entnahme von Brennstoffproben aus der Brennstoffschüttung.....	22
Abbildung 3-4:	Korrelation zwischen dem Abbau einzelner Brennstoffkomponenten beispielhaft für Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff.....	23
Abbildung 3-5:	Korrelation zwischen dem Abbau von Brennstoffwassergehalt und Kohlenstoff.....	24
Abbildung 3-6:	Zusammenfassung des Abbaues der Brennstoffkomponenten in einer Schüttschicht in einen Abbaupfad.....	24
Abbildung 3-7:	Normierte Freisetzungsprofile der Brennstoffkomponenten basierend auf der Freisetzung der Leitkomponente Kohlenstoff.....	25
Abbildung 3-8:	Umwandlungsgrade von Brennstoff – N zu NO, NH ₃ und HCN in Abhängigkeit von der Primärluftzahl – lineare Näherung.....	28
Abbildung 3-9:	Schematische Darstellung der Massenbilanzierung für einen Rostsektor.....	33
Abbildung 3-10:	Übersicht über das Berechnungsmodell BiosB.....	37
Abbildung 3-11:	Programmschema des Moduls BioSB.XLS.....	38
Abbildung 3-12:	Vergleich zwischen dem Abbrand einer Schüttschichtsäule im Laborreaktor und dem Abbrand in einer Rostfeuerung.....	40
Abbildung 3-13:	Schematischer Versuchsaufbau der Laborreaktorversuche.....	41
Abbildung 3-14:	Schematischer Aufbau und Vorderansicht des Laborreaktors in geöffnetem Zustand.....	42
Abbildung 3-15:	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der FT-IR in-situ Absorptionsspektroskopie für die Messungen am Laborreaktor.....	43
Abbildung 3-16:	Schematische Darstellung der Fensteranordnung der in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bei den Messungen am Laborreaktor Erläuterungen: Datenquelle [5].....	44
Abbildung 3-17:	Infrarot-Absorptionsspektrum als Funktion der Wellenzahl sowie die Auswertungsbereiche der Komponenten.....	44
Abbildung 3-18:	Korrelation des Messwerts für die Brennstoffmasse mit dem im Reaktor herrschenden Unterdruck.....	45
Abbildung 3-19:	Anordnung der Thermoelemente in der Probeschale des Laborreaktors.....	46
Abbildung 3-20:	Funktionsprinzip einer Breitband ZrO ₂ -Sauerstoffsonde.....	47
Abbildung 3-21:	Vergleich verschiedener Methoden der O ₂ -Messung.....	48
Abbildung 3-22:	CO-Messung mit der ZrO ₂ -Sonde im unterstöchiometrischen Bereich.....	48
Abbildung 3-23:	Schema der Messanordnung für die nasschemische Probenahme.....	50

Abbildung 3-24:	Gaskonzentrationen über dem Brennstoffbett und Temperaturverlauf während eines Abbrandversuches.....	53
Abbildung 3-25:	Gemessener Masseabbau im Vergleich mit dem über die Gasmessung bilanzierten Masseabbau.....	56
Abbildung 3-26:	Umwandlung von Brennstoffstickstoff zu NH ₃ , HCN und NO.....	57
Abbildung 3-27:	Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die C- und H-Spezies	59
Abbildung 3-28:	Brennstoff Spanplatten: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die N-Spezies	60
Abbildung 3-29:	Brennstoff Spanplatten: Vergleich von Laborreaktordaten mit der Modellrechnung nach Anpassung der Modellparameter für die N - Spezies.....	61
Abbildung 3-30:	Brennstoff Rinde: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die C- und H-Spezies	62
Abbildung 3-31:	Brennstoff Rinde: Vergleich von Laborreaktordaten mit der Modellrechnung nach Anpassung der Modellparameter für die N - Spezies	63
Abbildung 3-32:	Brennstoff Altholz: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die C- und H-Spezies	64
Abbildung 3-33:	Brennstoff Altholz: Vergleich von Laborreaktordaten mit der Modellrechnung nach Anpassung der Modellparameter für die N - Spezies	64
Abbildung 3-34:	Stöchiometrisches Luftverhältnis während des Abbrandes im Laborreaktor – Vergleich zwischen Experiment und Modellierung.....	65
Abbildung 5-1:	Berechnete TFN/TFN _{ein} [mol/mol] Verhältnisse in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die verwendeten Reaktionsmechanismen.....	81
Abbildung 5-2:	NH ₃ -Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PFR.....	82
Abbildung 5-3:	NO-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PFR	82
Abbildung 5-4:	HCN-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PFR.....	83
Abbildung 5-5:	Berechnete TFN/TFN _{ein} [mol/mol] Verhältnisse in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die verwendeten Reaktionsmechanismen - Modell PSR.....	84
Abbildung 5-6:	NH ₃ -Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PSR.....	84
Abbildung 5-7:	NO-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PSR	85
Abbildung 5-8:	HCN-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PSR.....	85
Abbildung 5-9:	Sensitivität des TFN-Abbaus für verschiedene Reaktionsmechanismen - Modell PFR	86
Abbildung 5-10:	Sensitivität des TFN-Abbaus für verschiedene Reaktionsmechanismen - Modell PSR	87
Abbildung 5-11:	Vergleich der TFN-Reduktion in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene detaillierte Reaktionsmechanismen – Berechnungsmodell PFR.....	88

Abbildung 5-12:	Vergleich der TFN-Reduktion in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene detaillierte Reaktionsmechanismen – Berechnungsmodell PSR.....	88
Abbildung 5-13:	TFN-Reduktion bei Simulation einer gestuften Verbrennung als PFR-PFR Kaskade für unterschiedliche Reaktionsmechanismen.....	89
Abbildung 5-14:	TFN-Reduktion bei Simulation einer gestuften Verbrennung als PSR-PSR Kaskade für unterschiedliche Reaktionsmechanismen.....	90
Abbildung 7-1:	Konzentrationen von CO und CH ₄ – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v1.....	101
Abbildung 7-2:	Konzentrationen von NH ₃ , NO und HCN – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v1.....	101
Abbildung 7-3:	Konzentrationen von H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v1.....	102
Abbildung 7-4:	Konzentrationen von CO und CH ₄ – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v2.....	102
Abbildung 7-5:	Konzentrationen von NH ₃ und NO – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v2.....	102
Abbildung 7-6:	Konzentrationen von H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v2.....	103
Abbildung 7-7:	Konzentrationen von CO und CH ₄ – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0.....	103
Abbildung 7-8:	Konzentrationen von NH ₃ und NO – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0.....	103
Abbildung 7-9:	Konzentrationen der Radikale H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0.....	104
Abbildung 7-10:	Konzentrationen von CO und CH ₄ – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0.....	104
Abbildung 7-11:	Konzentrationen von NH ₃ , NO und HCN – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0.....	105
Abbildung 7-12:	Konzentrationen der Radikale H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0.....	106
Abbildung 7-13:	Konzentrationen von NO, NH ₃ und HCN – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0 und SampleGRI3_0_v3_S.....	108
Abbildung 8-1:	Modell gekoppelter idealer chemischer Reaktoren - Übersicht.....	110
Abbildung 8-2:	Schema und Verweilzeitverteilung eines PSR-Reaktors.....	112
Abbildung 8-3:	Schema und Verweilzeitverteilung eines PFR-Reaktors.....	115
Abbildung 8-4:	Stromlinien und Temperaturverteilung - Einteilung einer Feuerung in Reaktorzonen.....	116
Abbildung 8-5:	Zuordnung der Zellen des CFD-Rechengitters zu Reaktoren.....	117
Abbildung 8-6:	Verweilzeitverteilung eines Reaktors berechnet durch „Particle Tracking“.....	118

Abbildung 9-1:	Schematische Darstellung der Biomasse-Flachschubrostfeuerung (Versuchsanlage) der Firma MAWERA.....	120
Abbildung 9-2:	Mit CFD berechnete Geschwindigkeitsverteilung in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung.....	124
Abbildung 9-3:	Mit CFD berechnete Temperaturverteilung in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung.....	125
Abbildung 9-4:	Mit CFD-Postprozessor berechnete NH ₃ -Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Mitchell und Tarbell, Modell EDM.....	125
Abbildung 9-5:	Mit CFD-Postprozessor berechnete HCN-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Mitchell und Tarbell, Modell EDM.....	126
Abbildung 9-6:	Mit CFD-Postprozessor berechnete NO-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Mitchell und Tarbell, Modell EDM.....	126
Abbildung 9-7:	Reaktorverschaltungs-Modell für Testlauf „FT-IR Port 3 Spanplatten“.....	129
Abbildung 9-8:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Reaktorverschaltungsmodell für 3 unterschiedliche detaillierte Mechanismen.....	130
Abbildung 9-9:	Ergebnisse des Reaktorverschaltungsmodells für 2 unterschiedliche Modelle der N-Freisetzung aus dem Brennstoffbett.....	131
Abbildung 9-10:	Ergebnisse des Reaktorverschaltungsmodells für unterschiedliche Temperaturen in der Feuerung.....	132
Abbildung 9-11:	Mit CFD-Postprozessor berechnete NH ₃ -Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC.....	133
Abbildung 9-12:	Mit CFD-Postprozessor berechnete HCN-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC.....	134
Abbildung 9-13:	Mit CFD-Postprozessor berechnete NO-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC.....	134
Abbildung 9-14:	Mit CFD-Postprozessor berechnete NO ₂ -Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC.....	135
Abbildung 9-15:	Mit CFD-Postprozessor berechnete N ₂ O-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC.....	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Modellparameter aus Literaturdaten für die Beschreibung der Umwandlung von Brennstoff-N zu Stickstoffkomponenten	29
Tabelle 3-2:	Verwendete Programm- und Ausgabedateien.....	39
Tabelle 3-3:	Zusammensetzung der Absorptionslösungen für die nasschemische Analyse von HCN und NH ₃	50
Tabelle 3-4:	Verwendete Methoden für den Aufschluss und die Analyse von Biomasse-Brennstoffen.....	52
Tabelle 3-5:	Zusammensetzung der untersuchten Brennstoffsortimente	51
Tabelle 3-6:	Modellparameter für die Stickstoffumwandlung nach Anpassung an die Messdaten der Laborreaktorversuche	66
Tabelle 5-1:	Übersicht über untersuchte, detaillierte Reaktionsmechanismen.....	79
Tabelle 5-2:	Verwendete Eingangskonzentrationen für die Fallstudien der Simulationsrechnungen zur Berechnung der NO-Kinetik in der Primärverbrennungszone.....	80
Tabelle 7-1:	Mechanismus SampleGRI3_0v_2_S: Reduktion mittels Analyse der Sensitivitätskoeffizienten	107
Tabelle 9-1:	Charakteristische Brennstoffdaten für die durchgeführten Versuchsläufe an der Biomasse-Flachschubrostfeuerung	121
Tabelle 9-2:	Wesentliche Betriebsparameter der für den Vergleich von Messung und CFD-Simulation ausgewählten Versuchsperiode.....	122
Tabelle 9-3:	Darstellung der angewendeten Postprozessor-Optionen und Reaktionsmechanismen	124
Tabelle 9-4:	Ergebnisse der Vergleichsberechnungen mittels NO _x -Postprozessor in FLUENT.....	127
Tabelle 9-5:	Ergebnisse der Berechnung mittels Reaktorverschaltungs-Modell für verschiedene detaillierte Mechanismen und Parametervariationen	132
Tabelle 9-6:	Ergebnisse der Berechnung mittel NO _x -Postprozessor EDC in Kombination mit dem detaillierten Mechanismus Kilpinen 92	137

Formelzeichen – lateinische Buchstaben

(alphabetisch geordnet)

a_i	Berechnungsparameter	[-]
A_{mag}	Koeffizient des Eddy Dissipation Models	[-]
B_{mag}	Koeffizient des Eddy Dissipation Models	[-]
c	Kohlenstoffgehalt des Brennstoffes	[Gew%TS]
c_i	Konzentration in der Waschlösung	[mg/l]
$C\tau$	empirische Konstante des EDC	[-]
$C\gamma$	empirische Konstante des EDC	[-]
CH_4	Methan	
CO	Kohlenmonoxid	
CO_2	Kohlendioxid	
$D_{n,m}$	Diffusionskoeffizient der Spezies n in die Mischung	[m ² /s]
E_a	Aktivierungsenergie	[J/(kmol K)]
FL	Falschluffaktor	[-]
f_j	normiertes Freisetzungsprofil	[-]
h	Wasserstoffgehalt des Brennstoffes	[Gew%TS]
H_2	Wasserstoff	
H_2O	Wasser	
H_o	oberer Heizwert	[MJ/kgTS]
H_u	unterer Heizwert	[MJ/kgFS]
HCN	Hydrogen-Cyanid	
k	Geschwindigkeitskoeffizient	[konsistente Einheiten]
k	turbulente kinetische Energie	[m ² /s ²]
m	Massenbruch	[kg/kg]
\dot{m}^0_{prim}	Massenstrom Primärluft (gesamt)	[kg/h]
$\dot{m}^0_{prim,i}$	Massenstrom Primärluft (Sektor i)	[kg/h]
\dot{m}^0_{rez}	Massenstrom rezirkuliertes Rauchgas (gesamt)	[kg/h]
$\dot{m}^0_{rez,i}$	Massenstrom rezirkuliertes Rauchgas (Sektor i)	[kg/h]
M	Transportrate	[1/s]
M^*	Transportrate feine Strukturen - Umgebung	[1/s]
MG	Molgewicht	[g/mol]
N	Gesamtanzahl der Rostsektoren	[-]
N_j	Gesamtanzahl Mole der Spezies j	[mol]
N_2	Stickstoff	
NH_3	Ammoniak	
NO	Stickstoffmonoxid	

NO ₂	Stickstoffdioxid	
NO _x	Σ NO+NO ₂	
n	Stickstoffgehalt des Brennstoffes	[Gew%TS]
o	Sauerstoffgehalt des Brennstoffes	[Gew%TS]
O ₂	Sauerstoff	
P	Druck	[Pa]; ([atm])
P(t)	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	[-]
R	allgemeine Gaskonstante	[J/(kmol K)]; ([cal/mol K]); ([cm ³ atm/mol K])
R	Netto-Produktionsrate, Reaktionsrate	[kg/m ³ s]
r _i	Rate der i-ten Reaktion	[Mol/cm ³ s]; [konsistente Einheiten]
r _{mol}	Molare Freisetzungsrate	[mol/s]
r _{Masse}	Massen-Freisetzungsrate	[g/s]
\vec{r}	Ortsvektor	[m]
R _{br}	Rate des Brennstoffverbrauches, Reaktionsrate	[kg/m ³ s]
R _{br, kin}	Rate des Brennstoffverbrauches, Kinetikterm	[kg/m ³ s]
Re _t	turbulente Reynoldszahl	[-]
R _{gf}	feuchte Rauchgasmenge	[kg/h]
R _{gf,min}	minimale feuchte Rauchgasmenge	[kg/h]
r _{Masse}	Massen Freisetzungsrate	[g/s]
r _{mol}	molare Freisetzungsrate	[mol/s]
r _{ox}	massenbezogener stöchiometrischer Koeffizient Oxidationsmittel	
SiC	Silizium Carbid	
S _n	Quellterm n-te Speziestransportgleichung	[kg/m ³ /s]
T	Temperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
TFN	Total Fixed Nitrogen Σ NO + NH ₃ + HCN + ...	[mol/mol]
u	Umwandlungsgrad	[-]
u _{AFG}	Austrittsgeschwindigkeit aus der Schüttschicht	[m/s]
u _{ges}	integraler Umwandlungsgrad	[-]
u _j	Geschwindigkeit in die j-Richtung	[m/s]
u _{RF}	Geschwindigkeit der Reaktionsfront	[mm/s]
u _{LR}	Lehrrohrgeschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
w	Wassergehalt des Brennstoffes	[Gew%FS]

x_j	Weg in Rostrichtung mit dem Index j	[m]
$[X_k]$	Konzentration der Spezies k oder	[mol/cm ³]; [kmol/m ³]
X_k	Molenbruch der Spezies k	[mol/mol]
Y_k	Massenbruch der Spezies k	[kg/kg]
y_j	Massenanteil der Komponente j in der Trockensubstanz	[Gew%TS]
ZnSe	Zink-Selenid	
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid	

Formelzeichen – griechische Buchstaben

λ	Luftverhältniszahl	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ε	Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie	[m ² /s ³]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ν	Anzahl Atome in einer Verbindung	[-]
τ^*	Verweilzeit feine Turbulenzstrukturen	[1/s]
γ^*	Anteil der feinen Turbulenzstrukturen	[-]

Abkürzungen und Indizes

$\overline{\Phi}$	(Reynolds-, zeit-) gemittelter Wert der Variablen Φ
$\tilde{\Phi}$	Favre-gemittelter Wert der Variablen Φ
Φ^*	Wert Variablen Φ in den feinen Turbulenzstrukturen
AUS	Austretend
EIN	Eintretend
br, Brst	Brennstoff
CFD	Computational Fluid Dynamics
DNS	Direkte Numerische Simulation
EDC	Eddy Dissipation Concept
eff	effektiv
EDM	Eddy Dissipation Model
FT-IR	Fourier Transformiertes Infrarot
Gas	Rauchgas
i	Indizierung des Rostsektors
j	Indizierung der Brennstoffkomponenten
k	Indizierung der Rauchgasspezies
LES	Large Eddy Simulation

ox	Oxidation
PDF	Probability Density Function
PFR	Plug Flow Reactor (Rohrreaktor)
PID	Proportional Integral Differential
PG	Primärluftgemisch
prePDF	Presumed Probability Density Function
prod	Produkt
PSR	Perfectly Stirred Reactor
red	Reduktion

Abstract

Within the scope of this project, models for the combustion of solid biomass fuels in grate furnaces were developed at the Institute for Resource Efficient and Sustainable Systems, Graz University of Technology. Furthermore, two different approaches in order to calculate the NO_x formation in biomass grate furnaces in a postprocessor mode subsequent to CFD calculations of the turbulent reacting flow in the combustion chamber were developed.

As a first step, an empirical conversion model was developed to describe the complex physical and chemical processes in the fuel layer of biomass grate furnaces. The model uses a two step approach. The first step characterises the decomposition of the fuel and the released quantities of fuel components (C, H, O, N and water). In the second step the released components are converted to form various flue gas species, which leave the fuel layer and enter gas phase combustion. The empirical parameters of the model were obtained from literature and from pot reactor experiments with fibreboard. Then, the model was verified with data from pot reactor experiments with bark and waste wood and fuel specific parameters concerning the conversion of fuel nitrogen were appropriately adapted for these fuels. The empirical conversion model supplies gas velocity, temperature and gas phase concentrations above the surface of the fuel layer, which are used as input parameters for gas phase combustion modelling.

The detailed modelling of NO_x reactions in combustion systems needs a simulation of both the turbulent flow and the reaction kinetics. Under the assumption that nitrogen species do not influence the flow patterns in the furnace significantly, a simulation of NO_x formation with a postprocessor based on the flow patterns predicted by CFD simulations of gas phase combustion is possible. Two approaches with different complexity and computational time demand were developed for the optimisation of biomass grate furnaces. Both postprocessors are based on detailed kinetics due to the fact that tests with global mechanisms yielded poor results. A model option which needs very short computational time - thus also applicable for parameter studies - is a reactor model consisting of PSR and PFR reactor cascades, based on the flow and temperature profiles calculated with CFD. This model has been developed and applied for test calculations for a pilot-scale biomass grate furnace plant as well as for a large case study performed within the coupled FFF-project No. 804089. Both test calculations gave sufficient results. The second model represents a major improvement compared to the reactor cascade model and covers a newly developed CFD based NO_x postprocessor based on the Eddy Dissipation Concept in combination with detailed reaction kinetics (Kilpinen 92). This model allows for a spatially resolved calculation of the turbulent reacting flow as well as the consideration of interaction of turbulence and chemistry. First test calculations with this model showed qualitatively and quantitatively good results. But however, despite the fact that the ISAT algorithm for the adaptive tabulation of chemical reaction systems was applied in order to gain a speed-up of the calculation time up to a factor of 100, calculations with the CFD postprocessor needed about 2 to 10 days on 4 – 6 PC's depending on the size of the geometric model. For this reason, the implementation of a reduced NO_x reaction mechanism is suggested for future calculations in order to enable a reduction of calculation time without a significant loss of accuracy and information. Within the coupled FFF-project No. 804089 appropriate case studies as well as comparisons of measurements and model calculations for large-scale applications are foreseen in order to check the new CFD based NO_x postprocessor (detailed reaction kinetics).

Kurzfassung

Im Rahmen des beantragten Projektes wurden am Institut für Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme (RNS), Technische Universität Graz, bestehende Modelle zum Abbrandverhalten von Biomassefeuerungen weiterentwickelt und verbessert. Es wurden des weiteren zwei verschiedene Postprozessoren zur Berechnung der NO_x-Bildung in Biomasse-Rostfeuerungen nach vorher durchgeführter CFD-Simulation der turbulenten reaktiven Feuerraumströmung entwickelt.

Um die komplexen physikalischen und chemischen Prozesse beim Abbrand einer Biomasse-Schüttschicht in Rostfeuerungen näherungsweise zu beschreiben, wurde ein empirisches Abbrandmodell entwickelt. Das Modell berechnet die Umsetzung des Brennstoffes durch zwei Schritte, den Abbau der Brennstoffkomponenten (C, H, O, N und Wasser) sowie die Umwandlung der Brennstoffkomponenten in verschiedene Spezies des in den Feuerraum entweichenden Rauchgases. Die empirischen Modellparameter wurden aus Literaturdaten und anhand von Abbrandversuchen in einem Laborreaktor mit dem Brennstoff Spanplatten ermittelt. In einem weiteren Schritt wurde das Modell durch Abbrandversuche mit den Brennstoffen Rinde und Altholz verifiziert und eine Anpassung brennstoffspezifischer Modellparameter (vor allem hinsichtlich der Stickstoff-Freisetzung) vorgenommen. Durch das empirische Abbrandmodell werden Profile der Geschwindigkeits-, Temperatur- und Konzentrationsverteilung über der Oberfläche des Brennstoffbettes berechnet, die als Eingangsparameter für eine weiterführende Modellierung der Gasphase dienen.

Die detaillierte Modellierung von NO_x-Reaktionen in Verbrennungssystemen erfordert eine Simulation der turbulenten Strömung und der Reaktionskinetik. Unter der Annahme, dass N-Spezies in kleinen Konzentration in der reagierenden Strömung vorliegen und deshalb keinen wesentlichen Einfluss auf das Strömungsbild haben, kann eine Simulation der NO_x-Bildung im Postprozessor-Modus auf Basis der vorher durchgeführten CFD-Simulation (Strömung und Verbrennung) erfolgen. Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei NO_x-Postprozessor-Ansätze zur Optimierung von Biomasse-Rostfeuerungen mittels Parameterstudien mit Unterschieden in Detailliertheitsgrad und Berechnungszeit-Bedarf entwickelt, wobei beide Ansätze auf detaillierter NO_x-Kinetik basieren, da Testrechnungen mit globalen Rechnungen mangelhafte Ergebnisse erbrachten. Eine Postprozessor-Variante mit sehr kurzer Berechnungszeit (einige Minuten auf einem PC) ist ein Reaktorverschaltungs-Modell auf Basis einer CFD-Simulation des Strömungs- und Temperaturfeldes in der Feuerung. Dieses Modell wurde für Testrechnungen für eine Versuchsanlage sowie eine umfangreiche Fallstudie im Rahmen des gekoppelten FFF-Projektes Nr. 804089 eingesetzt und führte zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Dieses Modell lässt sich für eine schnelle Vorabschätzung von Trends hinsichtlich zu erwartender NO_x-Emissionen von Biomasse-Feuerungen einsetzen.

Als wesentliche Verbesserung verglichen mit diesem Modell wird mit dem neuartigen, aber wesentlich aufwändigeren CFD-NO_x-Postprozessor auf Basis eines Eddy Dissipation Concepts in Kombination mit detaillierter Reaktionskinetik (Kilpinen 92) auch eine detaillierte, räumlich aufgelöste, Behandlung der turbulenten, reagierenden Strömung im Feuerraum sowie der Wechselwirkung von Turbulenz und Reaktionskinetik ermöglicht. Mit diesem Modell konnten im Rahmen erster Testrechnungen qualitativ und quantitativ sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Aber trotz der Tatsache, dass der ISAT-Algorithmus zur adaptiven

Laufzeit-Tabellierung des chemischen Reaktionssystems eingesetzt wurde, um Berechnungszeit-Bescheinigungen um einen Faktor bis zu 100 zu erzielen, benötigt eine Berechnung mit diesem Postprozessor auf 4-6 marktüblichen PC's 2 – 10 Tage, je nach Größe des geometrischen Berechnungsmodells. Aus diesem Grund wird für zukünftige Berechnungen empfohlen, vorerst einen reduzierten Mechanismus einzusetzen, wodurch eine signifikante Berechnungszeit-Reduktion ohne wesentlichen Genauigkeits- bzw. Informationsverlust ermöglicht wird. Im Zuge des parallel laufenden FFF-Projektes Nr. 804089 sind mit dem neuen CFD-NO_x-Postprozessor in Kombination mit detaillierter Reaktionskinetik entsprechende Fallstudien und Vergleiche von vorgenommenen Messungen an Realanlagen mit Simulationsrechnungen vorgesehen, um das Modell zu prüfen.

1 Einleitung

Resthölzer aus der holzver- und holzbearbeitenden Industrie, sowie Altholz werden in letzter Zeit vermehrt als Brennstoffe für Biomasse-Feuerungsanlagen eingesetzt. Da diese Brennstoffsortimente im Vergleich zu Hackgut kostengünstig sind und auch mengenmäßig ein entsprechendes Potential vorhanden ist, wird allgemein erwartet, dass sich dieser Trend in Österreich sowie im mitteleuropäischen Raum in den kommenden Jahren fortsetzt.

Es werden immer häufiger Feuerungsanlagen ausgeschrieben, die sowohl mit Rinde als auch mit den genannten Rest- und Althölzern bzw. Mischungen dieser Sortimente betrieben werden sollen. Diese spezielle Brennstoffmischung stellt Anlagenbauer vor erhebliche Probleme, da für die Feuerungsanlagen ein besonderes Konzept erstellt werden muss, das sowohl die Verbrennung feuchter Brennstoffe wie Rinde, als auch trockener Brennstoffsortimente wie Resthölzer bei niedrigen gasförmigen Emissionen und maximaler Anlagenverfügbarkeit und Betriebssicherheit erlaubt. Erschwerend kommt hinzu, dass die Verwendung von Rest- und Althölzern auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung zumeist ein Feuerungskonzept notwendig machen, das auf die speziellen Eigenschaften jener Brennstoffe zugeschnitten ist. Vor allem die im hohen Ausmaß variierenden Stickstoff-Konzentrationen im Brennstoff erfordern sehr gut durchdachte Feuerraumgeometrien und eine optimierte Verbrennungsluftstufung und -regelung, um die behördlich vorgeschriebenen Grenzwerte für Stickoxidemissionen (NO_x) unter möglichst geringem Einsatz von Sekundärmaßnahmen einzuhalten. Um die Bildung von Depositionen im Feuerraum und im Kessel, welche die Anlagenverfügbarkeit im hohen Ausmaß reduzieren können, hintan zu halten, muss zusätzlich das Ascheschmelzverhalten von Alt- und Resthölzern bei der Erstellung der Feuerraumgeometrie sowie des Regelungskonzeptes besondere Beachtung finden.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, kommen im Vorfeld der Anlagenkonstruktion sowie zur Optimierung von Feuerungsanlagen vermehrt computergestützte Simulationsmodelle zum Einsatz. Speziell CFD (Computational Fluid Dynamics), spezielle Software, mit der das Strömungsverhalten, die Temperaturverteilung und die Verbrennung in Feuerungsanlagen simuliert werden kann, befindet sich stark im Vormarsch. Durch die im enormen Ausmaß voranschreitende Weiterentwicklung von Mikroprozessoren, können äußerst komplexe Strömungsmodelle, die vor einigen Jahren noch auf Workstations abgearbeitet werden mussten, heute bereits auf PC's simuliert werden. Dieser Umstand macht die Anwendung solcher Programme auch für Optimierungsaufgaben im Bereich der thermischen Biomassenutzung attraktiv, da dadurch eine große Anzahl von Umbauten an Pilotanlagen zu Testzwecken sowie damit verbundene Testserien eingespart werden können und die Sicherheit der Anlagenauslegung steigt.

Neben der reinen Simulation der Temperatur- und Strömungsverhältnisse können durch entsprechende Koppelung mit externen Simulationsroutinen das Abbrandverhalten von Biomasseschüttungen am Rost, sowie nachfolgende Reaktionen in der Gasphase in die Simulation mit eingebunden werden. Es besteht somit nicht nur die Möglichkeit, die Strömungsverhältnisse in einer Feuerungsanlage zu optimieren, sondern auch am Wege der computergestützten Simulation Optimierungen durchzuführen, die zu verminderten Emissionen (speziell CO und NO_x) führen und auf das brennstoffspezifische Abbrandverhalten abgestimmt sind.

Derzeit sind ausgereifte Softwarepakete zur Strömungssimulation am freien Markt erhältlich (z.B.: FLUENT[®]). Zusatzroutinen, die beispielsweise das Abbrandverhalten von Biomasse am Rost mit berücksichtigen oder die Zusammenhänge zwischen den nachfolgenden Gaspha-

senreaktionen und den Strömungsverhältnissen herstellen, werden problemorientiert von verschiedenen Forschungsgruppen, die sich mit CFD-Simulationen von Feuerungsanlagen beschäftigen, entwickelt. Der vorliegende Bericht umfasst jene Forschungsarbeiten, welche im Rahmen des vorliegenden Projektes durchgeführt wurden.

2 Zielsetzungen

Im Rahmen des durchgeführten Projektes wurden am Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme (RNS), Technische Universität Graz, Modelle zur Abbrandmodellierung als Basis für die CFD-Simulation der Gasphasenströmung entwickelt und neue Berechnungsroutinen für die NO_x-Bildungsprozesse während der Gasphasen-Verbrennung in Biomasse-Rostfeuerungen erarbeitet. In weiterer Folge wurden diese Modelle an ein bereits bestehendes CFD-Simulationsprogramm für Biomassefeuerungsanlagen zur Anlagenentwicklung und Anlagenoptimierung gekoppelt.

Es wird darauf hingewiesen, dass diese Arbeiten zusammen mit den Tätigkeiten mit Rahmen des gekoppelten FFF-Projekt Nr. 804089 – „CFD-gestützter Entwurf und Entwicklung einer Low-NO_x/CO-Biomassefeuerung mit Fuzzy-Logic Regelung durchgeführt wurden, wobei das FFF-Projekt schwerpunktmäßig die praktische Umsetzung und Anwendung der genannten Modelle beinhaltet. Die im vorliegenden Projekt erarbeiteten Modelle wurden bzw. werden im FFF-Projekt für die Auslegung von Biomasse-Rostfeuerungen eingesetzt und getestet.

In diesem BMVIT-Projekt wurden, wie bereits erwähnt, Modelle für den Abbrand fester Biomasse am Rost entwickelt sowie NO_x-Simulationsroutinen für Biomasse-Rostfeuerungen erarbeitet. Die Modellbildung wurde in den vier nachfolgend aufgezählten und erläuterten Arbeitspaketen durchgeführt.

2.1 Entwicklung eines Abbrandmodells für den Brennstoff Spanplatten und Erweiterung für die Brennstoffe Altholz und Rinde

Anhand von Versuchsergebnissen aus Testläufen an einem speziell konzipierten Laborreaktor für den Brennstoff Spanplatten sowie von Literaturdaten sollte aufbauend auf bereits vorhandenen Modellansätzen zur Beschreibung der Freisetzung für die Verbrennung wesentlicher Spezies (CO, CO₂, CH₄, H₂ und H₂O), ein empirisches Freisetzungsmodell entwickelt werden. Zusätzlich sollte insbesondere auch die Freisetzung der wichtigsten N-Verbindungen (NH₃, HCN und NO) entlang eines Rostes beschrieben werden, um Randbedingungen für anschließende CFD-Berechnungen zu definieren. Als wesentlicher Bestandteil des Modells war daher auch eine kompatible Schnittstelle zum CFD-Code FLUENT zu entwickeln. Aufbauend auf diesem Basismodell erfolgte eine entsprechende Erweiterung für die Brennstoffe Altholz und Rinde. Die für die Erweiterung des Modells notwendigen Daten wurden ebenfalls mittels entsprechender Experimente am genannten Laborreaktor ermittelt und in das Modell implementiert.

2.2 Evaluierung verschiedener Verbrennungsmodelle hinsichtlich ihrer Eignung als CFD-NO_x-Postprozessor

Die Simulation des NO_x-Bildungsprozesses in turbulenten reaktiven Strömungen erfordert neben einer Behandlung der Reaktionskinetik auch eine Abbildung der turbulenten Strömung sowie der Wechselwirkung von Turbulenz und Reaktionskinetik. Zur Beschreibung letzteren

Prozesses gibt es viele Ansätze, die im Allgemeinen als „Verbrennungsmodelle“ bezeichnet werden. Da die N-Spezies in relativ kleinen Konzentrationen in Biomasse-Feuerungen vorliegen, haben diese einen relativ geringen Einfluss auf den Verbrennungsprozess und deshalb auch auf das Strömungsbild. Unter dieser Voraussetzung kann man die Stickstoffbildung mit den Verbrennungsmodellen nach vorher durchgeführter Strömungs- und Verbrennungssimulation berechnen (CFD-NO_x-Postprozessor).

In einer umfassenden Literaturrecherche zu den Möglichkeiten der Umsetzung eines NO_x-Postprozessors wurden verschiedene Ansätze miteinander verglichen und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur 3D-Simulation des NO_x-Bildungsprozesses in Biomasse-Rostfeuerungen geprüft und evaluiert.

Aus den möglichen Ansätzen wurden drei verschiedene Modelle für Testrechnungen für eine Biomasse-Rostfeuerung (Versuchsanlage der Fa. MAWERA) ausgewählt, da diese unter den Aspekten Modellgültigkeit, Berechnungszeitbedarf, numerische Stabilität und Berechnungsgenauigkeit am geeignetsten erschienen.

2.3 Evaluierung detaillierter, reduzierter und globaler NO_x-Reaktionsmechanismen hinsichtlich Ihrer Eignung für die Beschreibung der NO_x-Kinetik in Biomasse-Feuerungen

Verschiedene detaillierte chemische Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Gasphasenverbrennung unter Einschluss der Stickoxidbildung standen zu Beginn des Projektes zur Auswahl. Da vorerst davon auszugehen war, dass eine Berechnung mittels detaillierten chemischen Reaktionsmechanismen unmöglich ist (aus Gründen der Berechnungszeit), sollten die verschiedenen NO_x-Reaktionsmechanismen evaluiert und aus einem detaillierten Referenzmechanismus ein reduzierter Reaktionsmechanismus entwickelt werden. Aufgrund von numerischen Problemen und auch mit reduzierten Mechanismen relativ langen Berechnungszeiten sowie anfänglicher Schwierigkeiten, einen Referenzmechanismus zu finden (stark unterschiedliche Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen mit idealen Reaktormodellen), wurde vorderhand davon abgesehen, einen eigenen reduzierten Mechanismus zu entwickeln und einzusetzen.

Alternativ wurden verschiedene globale Reaktionsmechanismen aus der Literatur untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Behandlung der komplexen chemischen Prozesse bei der NO_x-Bildung durch globale Mechanismen dem Problem nicht gerecht wird. Außerdem wurde durch die Implementierung neuer Berechnungsmodelle schließlich sogar die Möglichkeit geschaffen, detaillierte Mechanismen für einen CFD-Postprozessor zu verwenden. Die Zielsetzungen wurden daher an diese Entwicklungen entsprechend angepasst.

Die für die Biomasseverbrennung verwendeten NO_x-Reaktionsmechanismen wurden kritisch hinsichtlich ihrer Unterschiede geprüft und mit Hilfe neuer Erkenntnisse aus der internationalen Fachliteratur war man schließlich in der Lage, einen bzw. mehrere geeignete detaillierte Referenzmechanismen auszuwählen. Im Rahmen des vorliegenden Projektes konnte weiters gezeigt werden, dass die Berechnung der NO_x-Bildung durch CFD NO_x-Postprocessing mittels detaillierter Reaktionskinetik möglich ist. Allerdings muss festgestellt werden, dass bei einer detaillierten Berücksichtigung der Strömungs- und Mischungsverhältnisse trotz neuartiger Techniken die Berechnungszeiten für ingenieurmäßige Anwendungen zu lang sind. Um derartige CFD-Simulationen besser handhabbar zu machen, wurde entschieden, für zukünftige Anwendungen einen reduzierten

Reaktionsmechanismus einzusetzen. Aus diesem Grund wurde die grundlegende Vorgangsweise zur Reduktion von detaillierten Reaktionsmechanismen erarbeitet und beispielhaft dargestellt.

2.4 Implementierung und Test verschiedener NO_x-Post-Prozessor-Varianten

Verschiedene NO_x-Prozessor-Varianten wurden entwickelt und mittels Simulations-Rechnungen für eine Versuchsanlage der Fa. MAWERA getestet. Um eine direkte Vergleichbarkeit aller drei implementierten Postprozessor-Konzepte gewährleisten zu können, wurden die Vergleichsrechnungen für einen ausgewählten Versuchslauf an der selben Anlage durchgeführt:

- In einem ersten Ansatz wurden Testrechnungen mit verschiedenen CFD-NO_x-Postprozessoren (Eddy Dissipation Model - EDM, presumed temperature PDF) in Kombination mit globaler Reaktionskinetik durchgeführt, da eine Berechnung in Kombination mit detaillierter bzw. reduzierter Kinetik mit den zur Verfügung stehenden Modellen wegen des enormen Berechnungszeit-Bedarfes nicht möglich war. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Berechnungen wenig befriedigend waren und eine detailliertere Berücksichtigung der NO_x-Kinetik erforderlich ist.
- Deshalb wurde als zusätzlicher Ansatz gegenüber den ursprünglichen Projektzielen ein Reaktor-Verschaltungsmodell in Kombination mit detaillierter NO_x-Reaktionskinetik auf Basis der mit den CFD-Simulationen errechneten Strömungs- und Temperaturprofile erstellt. Mit diesem Modell ist eine sehr schnelle Berechnung von Feuerungen möglich. Der Nachteil dieses Ansatzes ist, dass auf Basis einer Reaktorverschaltung wiederum keine detaillierte Berücksichtigung von lokalen Strömungs- und Mischungszuständen sowie räumlich aufgelösten Temperaturverteilungen möglich ist.
- Mit der neuartigen Technologie des ISAT-Algorithmus zur adaptiven Laufzeit-Tabellierung von thermochemischen Zustandsräumen (Berechnungszeit-Gewinn um bis zu einem Faktor 100) war erstmals der Einsatz des Eddy Dissipation Concept (EDC) in Kombination mit umfangreichen Reaktionsmechanismen gestattet. Mit diesem Modell war also eine detaillierte Behandlung von Strömung und gleichzeitig Reaktionskinetik möglich. Der wesentliche Nachteil dieses Modells ist derzeit noch der Umstand, dass sehr lange Berechnungszeiten benötigt werden.

Von den drei entwickelten Modellen wird das Reaktorverschaltungsmodell in Kombination mit detaillierter Reaktionskinetik bereits im gekoppelten FFF-Projekt als Tool für die Feuerungsauslegung eingesetzt und geprüft. Der Einsatz des sehr vielversprechenden CFD-NO_x-Postprozessors (EDC) in Kombination mit detaillierter Reaktionskinetik für praktische Anwendungen ist wegen sehr langer Berechnungszeiten noch verfrüht. Im Rahmen des parallel laufenden FFF-Projektes sind jedoch weitere Testrechnungen des CFD-NO_x-Postprozessors mit detaillierter Reaktionskinetik vorgesehen, um dessen genaue Beurteilung zu ermöglichen und die Modell-Entwicklung weiter voranzutreiben. Die Entwicklung/Implementierung eines reduzierten Berechnungsmechanismus zur Berechnungszeitersparnis ohne wesentlichen Genauigkeitsverlust wird in weiterführenden

Arbeiten angestrebt, um dieses Modell in Zukunft auch für praktische Anwendungsfälle einsetzen zu können.

3 Entwicklung eines Abbrandmodells

In den letzten Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, die Verbrennung von Biomasse durch computergestützte Verfahren (z.B.: CFD – Computational Fluid Dynamics) zu modellieren und in weiterer Folge durch gezielten Einsatz dieser Simulationswerkzeuge den Verbrennungsvorgang zu optimieren. Eine wesentliche Randbedingung der Simulation der Gasphase in einer Biomasse-Rostfeuerung stellen dabei die aus der Brennstoffschüttung in den Feuerraum eintretenden Gasströme dar. Ein Abbrandmodell für die Schüttschicht muss eine ortsaufgelöste Beschreibung von Temperaturen, Gaszusammensetzung und Massenflüssen an der Oberfläche des Brennstoffbettes für die weitere Simulation bereitstellen.

Für diese Arbeit wurde die Beschreibung des Brennstoffabbrandes durch ein empirisches Modell gewählt. Im Gegensatz zu detaillierten Modellen, die aufgrund der Komplexität der zugrundeliegenden chemischen und physikalischen Vorgänge lange Berechnungszeiten benötigen, sind damit rasche Beurteilungen des Abbrandes sowie des Einflusses verschiedener Verbrennungsparameter möglich. Des Weiteren erlaubt der empirische Ansatz eine relativ einfache Integrierung der Freisetzung von NO_x-Vorläufersubstanzen. Der Aufbau des Modells basiert auf bereits vorliegenden experimentellen Daten von Analysen der Brennstoffzusammensetzung in einer Schüttschicht [2] und auf Literaturdaten zur Gaszusammensetzung über dem Brennstoffbett einer Unterschubfeuerung [6], sowie andererseits auf Abbrandversuchen mit dem Brennstoff Spannplatten an einem speziell konstruierten Laborreaktor. Das erhaltene Modell wurde in einem zweiten Schritt durch Abbrandversuche am genannten Laborreaktor mit den Brennstoffen Rinde und Altholz validiert und angepasst.

3.1 Methodik

Da die Berechnungszeit für eine detaillierte mathematische Modellierung einer reagierenden Schüttschicht sehr hoch ist [1], wird in dieser Arbeit ein einfacher empirischer Ansatz angewendet. Dazu werden neben eigenen Messungen aus der Literatur bekannte Daten [6] zum Abbrandverhalten und zur Speziesfreisetzung bei der Biomasseverbrennung verwendet, um die Masse- und Energiegleichungen zu lösen. Das Brennstoffbett wird dabei in schmale, vertikale Sektoren unterteilt. Innerhalb eines Sektors laufen im allgemeinen Trocknung, Vergasung und Holzkohleausbrand gleichzeitig ab. Dieser Ansatz ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

In jedem einzelnen Sektor reagiert der feste Brennstoff zu gasförmigen Zwischenprodukten der Verbrennung. Brennstoff wird abgebaut und in ein Rohgasgemisches umgewandelt, das in den Feuerraum strömt. Dieser Vorgang wird in einem zweistufigen Prozess modelliert. Im ersten Schritt wird der Abbau und die Freisetzung von Elementen aus der Brennstoffschüttung berechnet. Im zweiten Schritt wird die Umwandlung der Brennstoffelemente in verschiedene Rohgaspezies berechnet (siehe Abbildung 3-2). Die benötigten Korrelationen basieren dabei auf Analysen der Brennstoffzusammensetzung von

Proben die aus dem im Brennstoffbett einer 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerungsanlage der Firma MAWERA gezogen wurden, sowie auf Literaturdaten und Messungen an einem Laborreaktor für den Brennstoff Spanplatten.

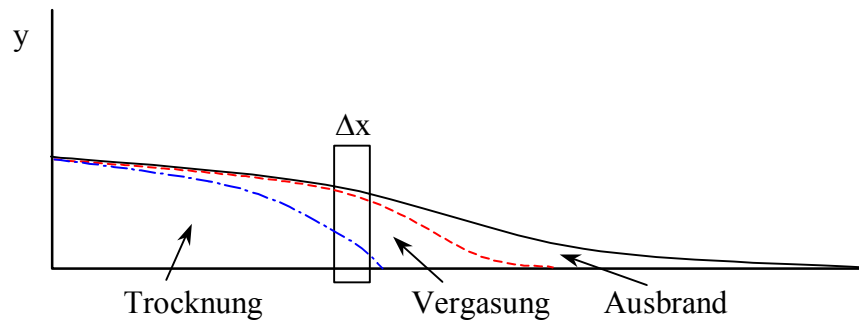


Abbildung 3-1: Einteilung des Brennstoffbettes in vertikale Schichten

Erläuterungen: Einteilung des Brennstoffbettes in die drei Hauptzonen: Trocknung, Vergasung und Holzkohleausbrand; das Rechteck zeigt die horizontale Einteilung des Brennstoffbettes in schmale Sektoren, wobei Δx die Sektorbreite bezeichnet.

Der Brennstoff wird aus den Elementen C, H, O, N, Asche und H₂O zusammengesetzt beschrieben. Die Asche verbleibt zum Großteil im Brennstoffbett, die übrigen Komponenten werden aus dem Brennstoffbett freigesetzt. Die komplexen physikalischen und chemischen Vorgänge in der Brennstoffschüttschicht bei Erwärmung, Trocknung, Vergasung, Zündung und dem Abbrand der Holzkohle werden nicht detailliert im Modell abgebildet, sondern treten gegenüber einer ganzheitlichen Beschreibung des Abbrandes einer Schüttschichtsäule in den Hintergrund, die Schüttschicht auf dem Rost wird über die gesamte Rostlänge einheitlich behandelt. Die wesentlichen Eigenschaften der reagierenden Schüttschicht sollen daher durch wenige freie empirische Modellparameter erfasst werden. Die für das Modell ausgewählten Parameter betreffen die Geschwindigkeit des Abbaues verschiedener Brennstoffkomponenten sowie die Umwandlung der freigesetzten Brennstoffkomponenten in die Gaskomponenten.

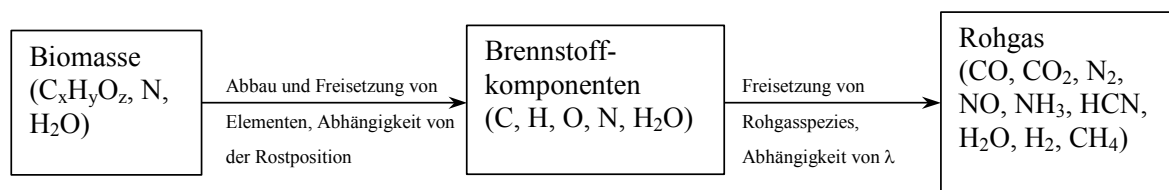


Abbildung 3-2: Zweistufiger Modellierungsansatz des empirischen Abbrandmodells

Erläuterungen: λ ist die Luftverhältniszahl.

Als Näherung wird nur ein eindimensionales Profil des Rostes betrachtet. Effekte, die am Rand des Rostes, d.h. in der Nähe zu den Feuerraumwänden entstehen könnten, werden nicht berücksichtigt. Des weiteren wird der Brennstoffabbau auf dem Rost in einem stationären Gleichgewichtszustand zwischen Zufuhr und Abbrand des Brennstoffes angenommen. In diesem Gleichgewichtszustand sind die Profile des Abbaues des Brennstoffes und der

Freisetzung der entstehenden Gasspezies zeitlich stabil, es kommt zu keiner zeitabhängigen Änderung des Abbau- und Freisetzungsverhaltens des Brennstoffes auf dem Rost.

Der Abbrand auf dem Rost und die weitere Verbrennung im Feuerraum sind durch Vorwärtskopplung miteinander verknüpft, d.h. es gibt keine Rückkopplung auf die Vorgänge auf dem Rost durch die Verbrennung im Feuerraum. Die durch Strahlung und Wärmeleitung beeinflussten Prozesse von Erwärmung, Trocknung und Vergasung des Brennstoffes werden durch die vorgegebene Abbauprofile beschrieben. Die Umwandlung der abgebauten Brennstoffkomponenten in Zwischenprodukte der Verbrennung wird nicht über den Ansatz von chemischen Reaktionsmodellen berechnet, sondern durch experimentell belegte Umwandlungsparameter festgelegt. Die Brennstoffkomponenten werden in folgende Gaskomponenten umgewandelt:

N zu NO, NH₃, HCN und N₂,

C zu CH₄, CO₂ und CO,

H zu NH₃, HCN, CH₄, H₂O und H₂,

O zu CO₂, CO, H₂O und O₂.

Die wichtigsten chemischen Modelle mit globalen Reaktionsmechanismen verwenden ebenfalls diese Spezies [46, 44, 52]. Aufgrund dieser Vereinfachungen können einzelne physikalische Vorgänge bei der Verbrennung auf dem Rost durch das Modell nicht detailliert beschrieben werden, es können auch keine Aussagen über Abläufe bei instationären Zuständen der Brennstoffschüttung getroffen werden, wie sie etwa beim Anfahren einer Feuerung vorliegen. Es wird jedoch eine extreme Reduktion des komplexen Problems der Beschreibung des Abbrandes einer Biomasseschüttung erreicht, die es ermöglicht, rasch Eingangsprofile für weiterführende Simulationen und Berechnungen zu erstellen, und dabei auch verschiedene Parameter des Brennstoffbettes zu variieren.

3.2 Abbau und Freisetzung der Brennstoffkomponenten

In diesem Projekt vorausgegangenen Untersuchungen, wurde der Abbau des Brennstoffes in einer Schüttschicht durch die Ziehung von Brennstoffproben aus dem Bett einer Rostfeuerungs untersucht. Um einen Vergleich über die Abbaucharakteristik verschiedener Biomassebrennstoffe herstellen zu können, wurden diese Untersuchungen für die Brennstoffe Spanplatten, Hackgut und Altholz durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigten ein ähnliches- Abbau- und Freisetzungsverhalten für alle untersuchten Brennstoffe. Aus diesem Grund wurden diese Ergebnisse auch für den in diesem Projekt zusätzlich untersuchten Brennstoff Rinde verwendet.

Abbildung 3-3 zeigt eine schematische Darstellung des unteren Teils der für Testläufe verwendeten 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerungs, bestehend aus dem Vorschubrost, dem Brennstoffbett und dem ersten Zug der Feuerungs. Die Positionen der Probeentnahme wurden repräsentativ für die Hauptphasen der Verbrennung (Trocknung, Vergasung der flüchtigen Bestandteile und Holzkohleausbrand) gewählt und sind schematisch in Abbildung 3-3 dargestellt.

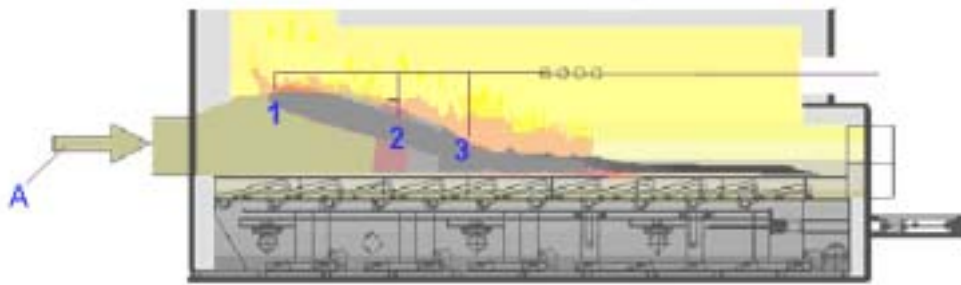


Abbildung 3-3: Überblick über Positionen der Entnahme von Brennstoffproben aus der Brennstoffschüttung

Erläuterungen: die Probenahme wurde an der 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerung der Firma MAWERA durchgeführt; die Abbildung zeigt die Positionen der Entnahme von Brennstoffproben zur Bestimmung des Abbaues des Brennstoffes; Position A bezeichnet die Probenahme des unverbrannten Brennstoffes, Position 1 zeigt die Probenahme in der Trocknungszone, 2 zeigt die Position der Probeentnahme in der Vergasungszone und 3 bezeichnet den Ort der Probeentnahme, wo der Holzkohlenabbrand in der Schüttschicht dominiert

Durch die Probenahme konnte jedoch keine statistisch eindeutige Korrelation zwischen der Freisetzung bestimmter Brennstoffkomponenten und einer bestimmten Rostposition festgestellt werden. Dies lässt sich durch leicht variierende Ausbrandgeschwindigkeiten des Brennstoffes auf dem Rost, aber vor allem durch die beschränkte Anzahl der analysierbaren Proben und die Unsicherheiten bei der Probenahme erklären. In Abhängigkeit von der Tiefe der Probenahme werden nämlich unterschiedliche Anteile an getrocknetem, teilweise entgastem und bereits im Stadium des Holzkohleausbrandes befindlichen Brennstoff entnommen. Die Brennstoffzusammensetzung ist somit nicht nur von der horizontalen Position der Probenahme abhängig, es besteht auch eine ausgeprägte Sensitivität in Bezug auf die vertikale Position der Probenahme. Aus diesem Grund wurden die Brennstoffproben ohne Bezugnahme auf den Ort der Probenahme analysiert, und der Abbau der einzelnen Brennstoffkomponenten miteinander korreliert (Abbildung 3-4, Abbildung 3-5). Eine Prämisse war dabei, möglichst einfache Zusammenhänge zwischen dem Abbau der einzelnen Brennstoffkomponenten herzustellen. Für die Komponenten C, O, N und H ergaben sich sehr gute lineare Korrelationen. Der Abbau dieser Brennstoffkomponenten zeigt einen linearen Zusammenhang [2]. Der Abbau des im Brennstoff enthaltenen Wassers lässt sich näherungsweise ebenfalls durch eine lineare Regressionsgerade beschreiben, allerdings ist das zugehörige Konfidenzintervall breiter und der Zusammenhang ist statistisch schwächer ausgeprägt. Die Trocknung des Brennstoffes erfolgt rascher als der übrige Brennstoffabbau (Abbildung 3-5). Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein charakteristisches Abbauverhalten von Biomassebrennstoffen angenommen. Die aus den Brennstoffanalysen gewonnenen Korrelationen lassen sich zu einem Abbaupfad in einem mehrdimensionalen Zustandsraum zusammenfassen (siehe Abbildung 3-6). Damit kann in einer ersten Näherung die Zusammensetzung des Brennstoffgemisches in einem Abschnitt der Schüttung angegeben werden, wenn der Abbau nur einer Komponente bekannt ist. Für die folgende Modellbildung wurde Kohlenstoff als Leitparameter ausgewählt. Es ist wichtig anzumerken, dass dieser

Abbaupfad auf ein Gemisch von teilweise abgebranntem Brennstoff in der Schüttung anzuwenden ist. Für die in der Probe enthaltenen Einzelpartikel können die Korrelationen im Allgemeinen nicht übernommen werden.

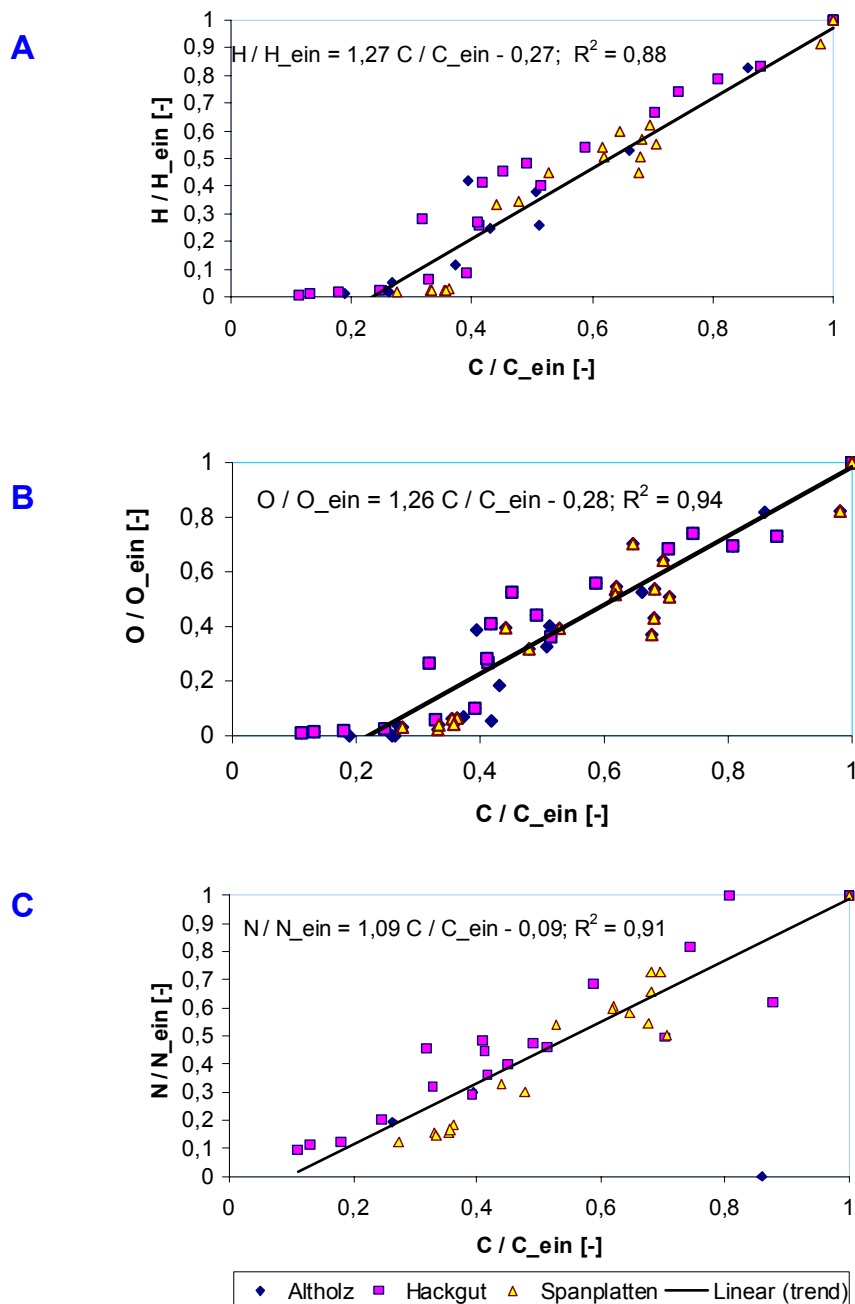


Abbildung 3-4: Korrelation zwischen dem Abbau einzelner Brennstoffkomponenten beispielhaft für Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff

Erläuterung: Analysen von Proben aus dem Brennstoffbett einer 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerung; relativer Abbau der Brennstoffkomponenten berechnet über den Aschegehalt der Brennstoffprobe. A ... Korrelation zwischen dem Abbau von Sauerstoff und Kohlenstoff; B ... Korrelation zwischen dem Abbau von Wasserstoff und Kohlenstoff; C... Korrelation zwischen dem Abbau von Stickstoff und Kohlenstoff.

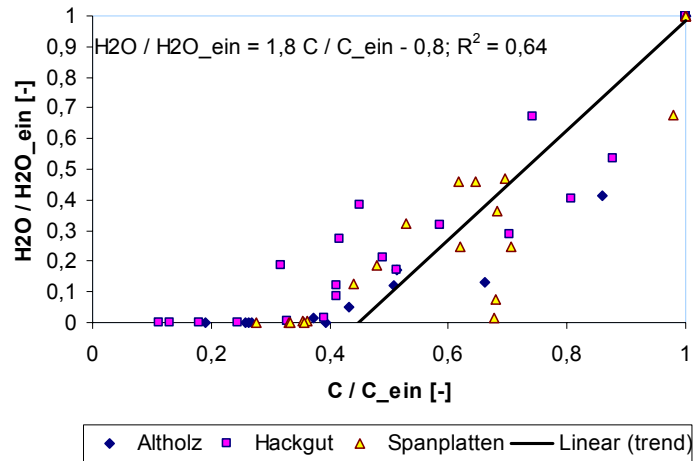


Abbildung 3-5: Korrelation zwischen dem Abbau von Brennstoffwassergehalt und Kohlenstoff

Erläuterung: Analysen von Proben aus dem Brennstoffbett einer 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerung; relativer Abbau der Komponenten berechnet über den Aschegehalt der Probe.

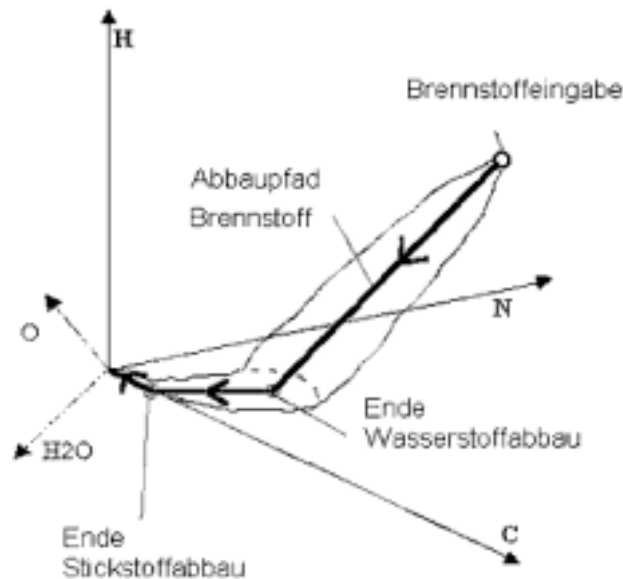


Abbildung 3-6: Zusammenfassung des Abbaues der Brennstoffkomponenten in einer Schüttschicht in einen Abbaupfad

Erläuterung: Analysen von Proben aus dem Brennstoffbett einer 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerung; relativer Abbau der Komponenten C, H, O, N und H₂O berechnet über den Aschegehalt der Probe.

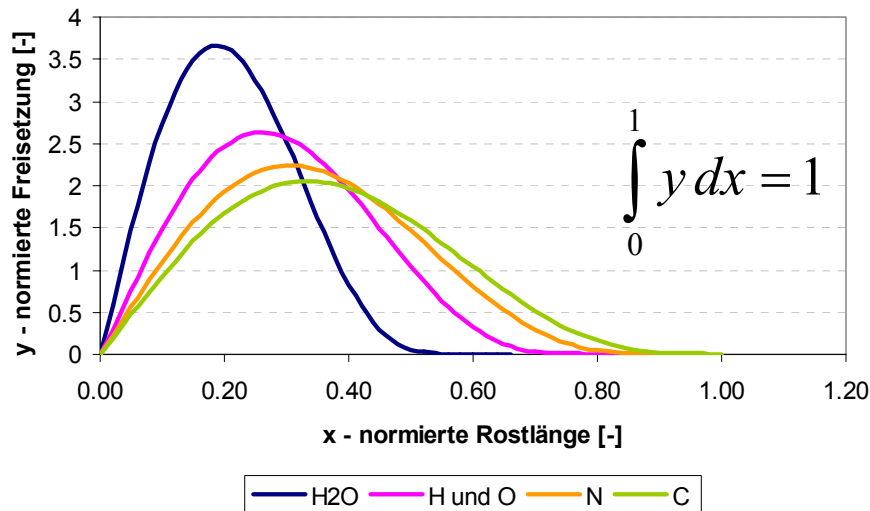


Abbildung 3-7: Normierte Freisetzungsp Profile der Brennstoffkomponenten basierend auf der Freisetzung der Leitkomponente Kohlenstoff

Erläuterung: Analysen von Proben aus dem Brennstoffbett einer 440 kW_{th} Low-NO_x Pilotfeuerung; relativer Abbau der Komponenten C, H, O, N und H₂O berechnet über den Aschegehalt der Probe.

Um den mittleren zeitlichen und örtlichen Abbau des Brennstoffes zu beschreiben wird ein Freisetzungsp Profile für den Leitparameter Kohlenstoff verwendet, welches den geglätteten Mittelwert aus verschiedenen Versuchsläufen wiedergibt. Auch bei den Abbrandversuchen im Laborreaktor konnte dieses Freisetzungsp Profile bestätigt werden. Die Freisetzungsp Profile der übrigen Brennstoffkomponenten ergeben sich, wie in Abbildung 3-7 dargestellt, unter Berücksichtigung des Abbaupfades dann aus dem Freisetzungsp Profile des Leitparameters.

3.3 Umwandlung der Brennstoffkomponenten in Rohgasspezies

Die Brennstoffbestandteile werden wie bereits erläutert in die folgenden Spezies des freigesetzten Rohgases umgewandelt:

N zu NO, NH₃, HCN und N₂,

C zu CH₄, CO₂ and CO,

H zu NH₃, HCN, CH₄, H₂O and H₂,

O zu CO₂, CO, H₂O and O₂.

Die Freisetzung wird dabei durch einen Satz von Umwandlungsparametern bestimmt. Die Brennstoffkomponente j wird zu ein Anteil u_{jk} [%] in die Rohgasspezies k umgewandelt. Die Umwandlungsparameter sind im allgemeinen abhängig von einer Vielzahl von Parametern des Brennstoffbettes, als bestimmender Einfluss wurden jedoch die jeweiligen stöchiometrischen Verhältnisse im Brennstoffbett λ angenommen. Mit dieser Vereinfachung gilt:

$$u = f(\lambda)$$

Gleichung 3-1

Aus Messungen der Gaszusammensetzung über dem Brennstoffbett einer Unterschubfeuerung wurden folgende empirische Beziehungen für die Umwandlung des im Brennstoff enthaltenen Wasserstoffes zu H₂O, H₂, und CH₄ erhalten [6]:

$$u_{H_2O} = 148 \cdot \lambda - 31$$

Gleichung 3-2

$$u_{H_2} = -127 \cdot \lambda + 102$$

Gleichung 3-3

$$u_{CH_4} = -46 \cdot \lambda + 41$$

Gleichung 3-4

Analog zu den Umwandlungsgrade für H werden die Umwandlungsgrade für C zu CO und CO₂ erhalten. Nach Abzug des für die Bildung von HCN und CH₄ verbrauchten Kohlenstoffes ergibt sich folgende Abhängigkeit von den Luftverhältnissen im Brennstoffbett.

$$u_{CO} = -46 \cdot \lambda^2 - 31 \cdot \lambda + 85$$

Gleichung 3-5

$$u_{CO_2} = +46 \cdot \lambda^2 + 31 \cdot \lambda + 15$$

Gleichung 3-6

Der Zusammenhang zwischen dem Abbau der Brennstoffkomponente N und den freigesetzten Rauchgaskomponenten NO, NH₃ und HCN wird ebenfalls über Umwandlungsparameter erhalten. Gegenüber den Hauptkomponenten des Brennstoffes C, H und O erwies es sich jedoch als notwendig zusätzlich zur Luftverhältniszahl den Gehalt an Brennstoffstickstoff *n* zu berücksichtigen.

$$u = f(\lambda_{\text{Bett}}, n)$$

Gleichung 3-7

Das Modell ist so flexibel gestaltet, dass durch eine Änderung dieser Parameter eigene Messwerte zur Anpassung des Modells implementiert werden können. Zwischen der Bildung von H₂ und CH₄ besteht ein annähernd linearer Zusammenhang. Der Anteil des gebildeten CO nimmt mit zunehmenden λ ab. Bei überstöchiometrischen Verhältnissen wird der Kohlenstoff beinahe ausschließlich zu CO₂ umgewandelt.

Üblicherweise sind die Gesamtumwandlungsgrade von Brennstoff – N zu NO_x bei Biomasse-Brennstoffen mit niedrigen N-Gehalten (Hackgut, Rinde) größer als bei Brennstoffen mit hohem N-Gehalten (Altholz, Spanplatten). Neben einer experimentellen Ermittlung von N –

Umwandlungsfunktion für jeden einzelnen Brennstoff, ist eine Abschätzung der zu erwartenden Umwandlungsgrade für Brennstoffe mit abweichendem N-Gehalt von Interesse.

Aus Messungen an zwei Brennstoffen mit unterschiedlichem Gehalt an Stickstoff über dem Brennstoffbett einer Unterschubfeuerung [6] ergaben sich jeweils zwei lineare Näherungsgleichungen für die Umwandlungsgrade zu NO, NH₃ und HCN in Abhängigkeit von den Primärluftverhältnissen (siehe Abbildung 3-8 und Gleichung 3-8):

$$\begin{aligned} n = 0,15 \text{ Gew\%TS} : \quad u_j &= k_{1,j} \cdot \lambda + d_{1,j} \\ n = 1,96 \text{ Gew\%TS} : \quad u_j &= k_{2,j} \cdot \lambda + d_{2,j} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Um Umwandlungsgrade für andere Brennstoffe mit abweichendem Gehalt an Brennstoff-Stickstoff abschätzen zu können, wurde zwischen den beiden gemessenen Werten interpoliert. Für die Umwandlung von Brennstoff-N in Gesamtemissionen von NO_x zeigt sich für verschiedene Feuerungssysteme eine tendenzieller Zusammenhang vom Gehalt an Brennstoffstickstoff n über eine Potenzfunktion [2].

$$u \approx a \cdot n^{-b} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Für die Umwandlung von Brennstoffstickstoff in die NO_x-Vorläufersubstanzen NO, NH₃ und HCN wird eine äquivalente Abhängigkeit angenommen und der Potenzansatz wird auch auf das unvollständig verbrannte Rohgasgemisch direkt über der Brennstoffschüttung übertragen. Die beiden Parameter a und b werden bei gegebenem λ aus den beiden linearen Näherungen für die Stickstoffgehalte $n_1=0,15\%$ und $n_2=1,96\%$ berechnet. Aus den zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} a \cdot n_1^{-b} &= k_1 \cdot \lambda + d_1 = \xi_1 \\ a \cdot n_2^{-b} &= k_2 \cdot \lambda + d_2 = \xi_2 \end{aligned}$$

folgt

$$a = \frac{\xi_1}{n_1^{-b}} \quad [-]; \quad b = \frac{\ln \xi_2 - \ln \xi_1}{\ln n_1 - \ln n_2} \quad [-]. \quad \text{Gleichung 3-10}$$

Für den interpolierten Umwandlungsgrad als Funktion des Stickstoffgehaltes n und dem stöchiometrischen Verhältnis λ ergibt sich

$$u(n, \lambda) = \xi_1 \cdot n_1^{b(\lambda)} \cdot n^{-b(\lambda)} \quad [-]. \quad \text{Gleichung 3-11}$$

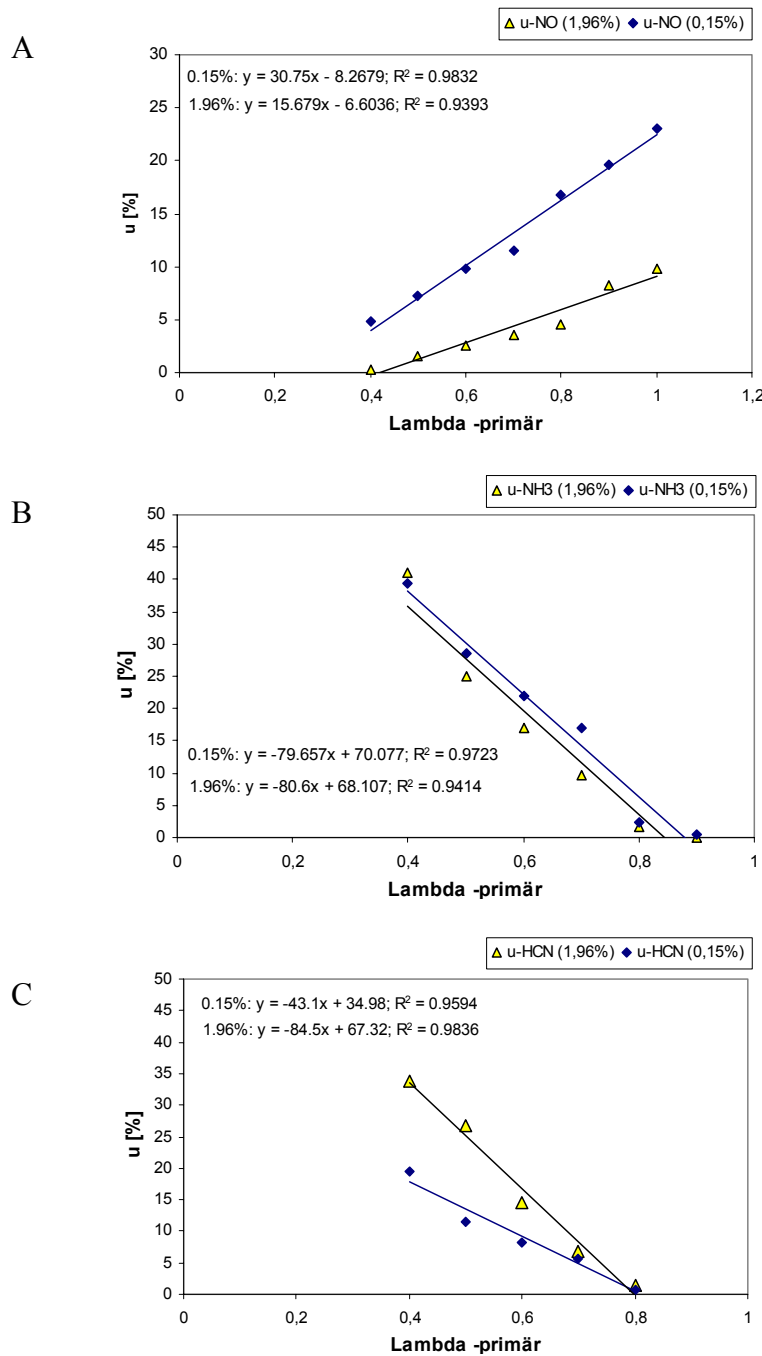


Abbildung 3-8: Umwandlungsgrade von Brennstoff–N zu NO, NH₃ und HCN in Abhängigkeit von der Primärluftzahl – lineare Näherung

Erläuterung: Brennstoff 1: Spannplatten mit Stickstoffgehalt n von 1,96 Gew%TS; Brennstoff 2: Hackgut mit Stickstoffgehalt n von 0,15 Gew%TS; A – Umwandlungsgrade N→ NO in Abhängigkeit von λ ; B – Umwandlungsgrade N→NH₃ in Abhängigkeit von λ ; C – Umwandlungsgrade N→ HCN in Abhängigkeit von λ ; Messungen an einer Unterschubfeuerung [6]

Bei Stickstoffgehalten kleiner als n_1 verursachen die Logarithmen in dieser Gleichung allerdings eine Singularität bei $\lambda > 0$, die Umwandlungsgrade gehen nach unendlich. Daher ist für eine Abschätzung durch Interpolation die Reihenentwicklung dieser Funktion nach λ bis zum 1. Glied besser geeignet.

Tabelle 3-1: Modellparameter aus Literaturdaten für die Beschreibung der Umwandlung von Brennstoff-N zu Stickstoffkomponenten

Erläuterungen: Koeffizienten der linearen Näherungsgleichungen für die Umwandlungsgrade von Brennstoff-N zu NO, HCN und NH₃ als Funktion der Luftverhältniszahl, Interpolation von Messdaten [6]

Brennstoff	n	NO	NO	NH3	NH3	HCN	HCN
		k	d	k	d	k	d
Spanplatten	1,96%	15,68	-6,06	-67,21	60,52	-59,79	53,74
Hackgut	0,15%	30,75	-8,27	-69,4	64,26	-31,68	28,7

Mit den Substitutionen

$$D = \frac{\ln d_1 - \ln d_2}{\ln n_1 - \ln n_2} \quad ; \quad E = \frac{k_1}{d_1} - \frac{k_2}{d_2} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

folgt

$$u(n, \lambda) = n^D \cdot n_1^{-D} \cdot d_1 + n^D \cdot n_1^{-D} \cdot \left(k_1 + d_1 \cdot E \cdot \frac{\ln n - \ln n_1}{\ln n_1 - \ln n_2} \right) \cdot \lambda \quad , \quad \text{Gleichung 3-13}$$

vereinfachend ebenfalls als Geradengleichung geschrieben:

$$u = k_n \cdot \lambda + d_n \quad \text{Gleichung 3-14}$$

mit

$$k_n = n^D \cdot n_1^{-D} \cdot \left(k_1 + d_1 \cdot E \cdot \frac{\ln n - \ln n_1}{\ln n_1 - \ln n_2} \right) \quad [-] \quad \text{Gleichung 3-15}$$

und

$$d_n = n^D \cdot n_1^{-D} \cdot d_1 \quad [-] \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Damit lässt sich die Umwandlung von Brennstoffstickstoff zu den NO_x-Vorläuferverbindungen NH₃, NO und HCN in Abhängigkeit vom Luftverhältnis in der Brennstoffschüttung und dem Gehalt an Brennstoffstickstoff durch 12 Modellkoeffizienten näherungsweise beschreiben. Die aus Literaturdaten gewonnen Parameter sind in Tabelle 3-1 angegeben. In weiterer Folge werden diese Parameter durch Ergebnisse der Laborreaktorversuche für die Brennstoffe Spannplatten, Altholz und Rinde ergänzt, verifiziert und angepasst (siehe Kapitel 3.9).

3.4 Massen- und Energiebilanzen

Die Massenbilanzen für den Brennstoff am Rost sind durch die normierten Profile für Brennstoffabbau, Primärluftzufuhr und Rauchgasrezirkulation vorgegeben (siehe Kapitel 3.2.). Für jeden Sektor des Rostes kann eine diskrete Bilanzierung vorgenommen werden. Die folgenden Ausführungen beziehen sich beispielhaft auf einen einzelnen, beliebig gewählten, Rostsektor *i*.

Die Massen der pro Stunde im betrachteten Sektor freigesetzten Brennstoffkomponenten *j* (die Elemente C, H, O und N) ergeben sich durch Multiplikation der normierten Freisetzungsrates $f_{j,i}$ mit der gesamten Brennstoffzufuhr des Brennstoffbettes \dot{m}^0 [kg/h] und der Brennstoffzusammensetzung y_j unter Berücksichtigung des Wassergehaltes *w* zu

$$\begin{aligned} \dot{m}_{j,i} &= \dot{m}^0 f_{j,i} y_j (1-w) & [\text{kg/h}] \\ \dot{m}_{H_2O,i} &= \dot{m}^0 f_{H_2O,i} w & [\text{kg/h}] \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

Hier ist eine Unterscheidung zwischen der freigesetzten Brennstofffeuchtigkeit und den Komponenten der Brennstoff-Trockensubstanz notwendig, da – der üblichen Konvention entsprechend - für den Gehalt an H₂O (*w* in [Gew%FS]) und den Gehalten der übrigen Brennstoffkomponenten (y_j in [Gew%TS]) unterschiedliche Einheiten verwendet werden.

Die normierten Freisetzungsrates werden aus den in Kapitel 3.2 eingeführten Freisetzungprofilen erhalten. Es gilt die folgende Normierungsbedingung über alle Rostsektoren (*N* ist die Gesamtzahl der Sektoren):

$$\sum_{i=1}^N f_{j,i} = 1 \quad \text{Gleichung 3-18}$$

Die gesamte im Rostsektor i pro Stunde freigesetzte Brennstoffmasse \dot{m}_i erhält man durch Summierung über die Freisetzung aller Brennstoffkomponenten j (C, H, O, N und H₂O werden einheitlich beschrieben, d.h. $\dot{m}_{H_2O,i} = \dot{m}_{S,i}$).

$$\dot{m}_i = \sum_{j=1}^{J=5} \dot{m}_{j,i} \quad \text{Gleichung 3-19}$$

Mit dieser Beschreibung wird der Massenstrom von teilweise verbranntem Brennstoff in und aus einem Rostsektor (\dot{m}_i^{Ein} beziehungsweise \dot{m}_i^{Aus} , [kg/h]) durch die normierten Freisetzungprofile vorgegeben.

$$\begin{aligned} \dot{m}_i^{Ein} &= \dot{m}^0 - \sum_{k=1}^{i-1} \dot{m}_k = \sum_{k=i}^N \dot{m}_k \\ \dot{m}_i^{Aus} &= \dot{m}^0 - \sum_{k=1}^i \dot{m}_k = \sum_{k=i+1}^N \dot{m}_k \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-20}$$

Die Massenströme von im Rostsektor zugeführter Primärluft und Rauchgasrezirkulation werden ebenfalls über entsprechende Verteilungsprofile (f_{pri} und f_{rez}) errechnet. Durch Multiplikation dieser Profile mit den gesamten Massenströmen der unter dem Rost zugeführten Primärluft \dot{m}_{prim}^0 und Rauchgasrezirkulation \dot{m}_{rez}^0 wird die dem Rostsektor i zugeführte Gasmenge ermittelt.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{prim,i} &= \dot{m}_{prim}^0 f_{prim,i} \quad [kg/h] \\ \dot{m}_{rez,i} &= \dot{m}_{rez}^0 f_{rez,i} \quad [kg/h] \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3-21}$$

Der dem Rostsektor zugeführte Massenstrom des Primärluftgemisches $\dot{m}_{PG,i}$ ([kg/h]), bestehend aus dem rezirkulierten Rauchgas und der Primärluft ist

$$\dot{m}_{PG,i} = \dot{m}_{prim,i} + \dot{m}_{rez,i} \quad [kg/h] \quad \text{Gleichung 3-22}$$

Durch die Oberfläche des Rostsektors i entweicht ein teilweise reagiertes Verbrennungsgasgemisch $\dot{m}_{Gas,i}$. Der Massenstrom dieses Gemisches ist durch

$$\dot{m}_{Gas,i} = \dot{m}_i + \dot{m}_{PG,i} \quad \text{Gleichung 3-23}$$

gegeben.

Eine zusätzliche Option des Modells besteht in der Möglichkeit, im Brennstoffbett auftretende Falschluffströme durch einen Falschlufffaktor FL [-] zu berücksichtigen. Falschluffströme können etwa durch eine ungleichmäßige Bettbelegung oder Tunnelbildung verursacht werden. Die effektiv für den Verbrennungsvorgang im Rostsektor zur Verfügung stehende Strom an Primärluftgemisch $\dot{m}_{PG,i}^{eff}$ errechnet sich aus

$$\dot{m}_{PG,i}^{eff} = \dot{m}_{PG,i} (1 - FL) \quad [kg/h] \quad \text{Gleichung 3-24}$$

Die Umwandlung der Brennstoffkomponenten in Spezies des aus dem Rostsektor entweichenden Rauchgases wird durch die in Kapitel 3.3 gegebenen Umwandlungsfunktionen in Abhängigkeit des stöchiometrischen Luftverhältnisses λ vorgegeben, wobei für die Berechnung des Luftverhältnisses die Sauerstoffkonzentration im Primärluftgemisch Y_{PG,O_2} und der effektiv für den Verbrennungsprozess zur Verfügung stehende Massenstrom des Primärluftverhältnisses $\dot{m}_{PG,i}^{eff}$ herangezogen wird. Das lokale stöchiometrische Verhältnis berücksichtigt also sowohl den durch die Rauchgasrezirkulation zugeführten Sauerstoff, als auch die eventuell auftretenden Falschluffströme. Im folgenden wird aus Platzgründen die Indizierung des Rostsektors i in den Gleichungen nicht mehr angeschrieben, es ist aber klar dass die Gleichungen für alle Rostsektoren gelten.

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{PG}^{eff} Y_{PG,O_2}}{MG_{O_2}} \left(\frac{\dot{m}_C}{MG_C} + \frac{\dot{m}_H}{4MG_H} - \frac{\dot{m}_O}{2MG_O} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 3-25}$$

Die Zusammensetzung des entweichenden Verbrennungsgasgemisches wird über die in Kapitel 3.3 beschriebenen Umwandlungsparameter $u(\lambda, n)$ errechnet, die eine Funktion des stöchiometrischen Verhältnisses und – für die Stickstoffspezies – des Stickstoffgehaltes des Brennstoffes sind. Benützt man die Indizierung k für alle im Modell enthaltenen Spezies des Verbrennungsgasgemisches (CO₂, CO, CH₄, H₂, H₂O, NH₃, HCN, NO, O₂ und N₂), und j zur Indizierung der freigesetzten Brennstoffkomponenten (C, H, O, N, H₂O), so kann aus den empirischen molaren Umwandlungsgraden für die verschiedenen Spezies eine Umwandlungsmatrix $U_{k,j}$ erstellt werden und es gilt die Gleichung

$$\dot{m}_{Gas,k} = MG_k \left(U_{k,j} \frac{\dot{m}_j}{MG_j} \right) + \dot{m}_{PG} Y_{PG,k} \quad [kg/h] \quad \text{Gleichung 3-26}$$

Für die Umwandlung von 5 Brennstoffkomponenten in 10 Spezies des Verbrennungsgasgemisches ergibt sich eine 5 mal 10 Matrix. In der programmtechnischen Umsetzung wird zur schnelleren Berechnung ein Verfahren eingesetzt, das die Gaszusammensetzung in einem schrittweisen Verfahren berechnet.

- Im ersten Schritt wird der Brennstoffstickstoff zu den Spezies NH₃, HCN und NO umgewandelt. Die dabei verbrauchten Mengen von H, O und C werden von der Bilanzierungsmenge abgezogen und der restliche Brennstoffstickstoff wird zu N₂.
- Der zweite Schritt beinhaltet die Umwandlung des restlichen Wasserstoffes zu den Spezies H₂, H₂O und CH₄. Die verbrauchten Mengen an O und C werden wieder von der Bilanzierungsmenge abgezogen.
- Im abschließenden Schritt erfolgt die Umwandlung des Kohlenstoffes in die Rauchgasspezies CO₂ und CO. Der restliche Sauerstoffmenge wird als O₂ aus dem Brennstoffbett freigesetzt.

Die Massenbilanzierung für einen Rostsektor ist schematisch in Abbildung 3-9 dargestellt.

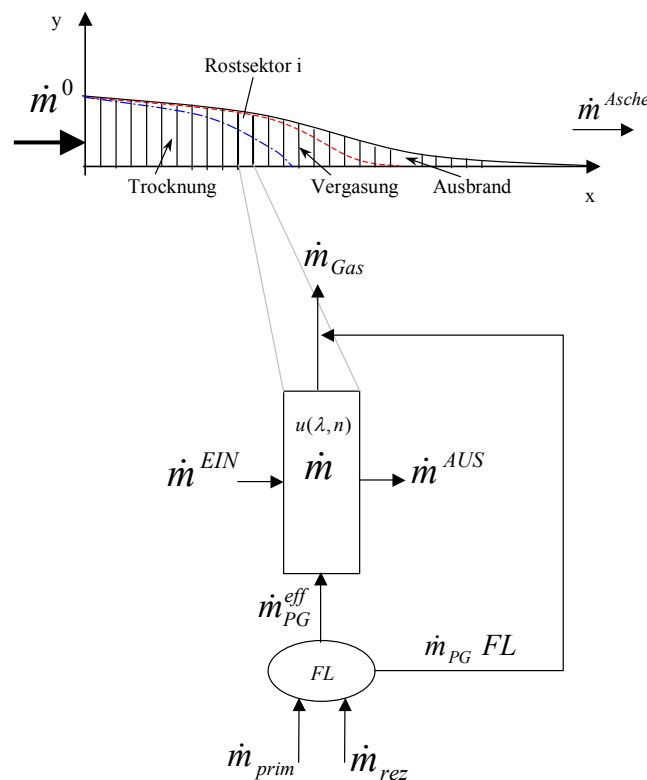


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Massenbilanzierung für einen Rostsektor

Erläuterungen: siehe Text

Der obere Heizwert wird gemäß einer für Biomassebrennstoffe gültigen Näherung nach *Gaur et al.* [3] aus der Brennstoffzusammensetzung berechnet (*c*, *h*, *s*, *o* und *asche* sind die auf die Brennstoffrockensubstanz bezogenen Massen-Konzentrationen der Brennstoffkomponenten).

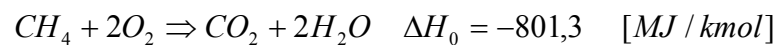
$$H_o = 34,91 \cdot c + 117,83 \cdot h - 1,51 \cdot n + 10,05 \cdot s - 10,34 \cdot o - 2,11 \cdot asche \quad [MJ / kg TS]$$

Gleichung 3-27

Die Umrechnung auf den unteren Heizwert H_u erfolgt durch

$$H_u = H_o \cdot \left((1-w) - 2,5 \cdot w - 2,5 \cdot h \cdot \frac{18,02}{2} \cdot (1-w) \right) \quad [MJ / kgFS] \quad \text{Gleichung 3-28}$$

Da das Rohgas über dem Brennstoffbett nicht vollständig reagiert ist, müssen noch die auf die vollständige Verbrennung fehlenden Bildungsenthalpien subtrahiert werden. Dabei werden folgenden drei Reaktionen berücksichtigt:



Die freigesetzte Energie \dot{Q} in einem Rostsektor ergibt sich somit zu

$$\dot{Q} = H_u \cdot \dot{m} - 801,3 \cdot \frac{\dot{m}_{Gas} Y_{Gas,CH_4}}{MG_{CH_4}} - 241,8 \cdot \frac{\dot{m}_{Gas} Y_{Gas,H_2}}{MG_{H_2}} - 280,0 \cdot \frac{\dot{m}_{Gas} Y_{Gas,CO}}{MG_{CO}} \quad [MJ / h]$$

Gleichung 3-29

Im Modell wird als Näherung angenommen, dass die gesamte freigesetzte Energie das freigesetzte Rohgasgemisch aufheizt. Aufgrund der temperaturabhängigen Wärmekapazitäten cp_k der Rauchgaskomponenten, muss die adiabate Temperatur des Rohgasgemisches aus folgender Beziehung implizit bestimmt werden.

$$\dot{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_k \dot{m}_{Gas} Y_{Gas,k} cp_k(T) dT = \sum_k \dot{m}_i Y_{Gas,k} \left[a0_k T + \frac{a1_k T^2}{2} + \frac{a2_k T^3}{3} + \frac{a3_k T^4}{4} \dots \right]_{T_1}^{T_2}$$

Gleichung 3-30

3.5 Rauchgaszusammensetzung und Rauchgasrezirkulation

In die Bilanzierung der Gaszusammensetzung über der Schüttschicht, geht die zugeführte Menge der Rauchgasrezirkulation ein. Um die Elementbilanzierung durchführen zu können, müssen die Menge und die Zusammensetzung des rezirkulierten Rauchgases anhand einer globalen Verbrennungsrechnung bestimmt werden. Dabei wird von einer vollständigen Verbrennung des Brennstoffes ausgegangen. Die minimale Sauerstoffmenge pro Masseneinheit des eingesetzten Brennstoffes beträgt:

$$n_{O_2 \min} = (1-w) \left(\frac{c}{MG_C} + \frac{h}{4 \cdot M_H} - \frac{o}{2 \cdot M_O} \right) \left[\frac{kmol}{kgFS} \right] \quad \text{Gleichung 3-31}$$

Aus der Luftzusammensetzung folgt für den Eintrag an molekularen Stickstoff

$$n_{N_2 \min} = \frac{21}{79} \cdot n_{O_2 \min} \left[\frac{kmol}{kgFS} \right] \quad \text{Gleichung 3-32}$$

Der Kohlenstoff wird zu CO₂ oxidiert.

$$n_{CO_2} = \frac{c(1-w)}{M_C} \left[\frac{kmol}{kgFS} \right] \quad \text{Gleichung 3-33}$$

Wasserdampf entsteht durch die Verdampfung des im Brennstoff enthaltenen Wassers sowie durch Oxidation des im Brennstoff enthaltenen Wasserstoffes.

$$n_{H_2O} = \frac{w}{M_{H_2O}} + \frac{h(1-w)}{2 \cdot M_H} \left[\frac{kmol}{kgFS} \right] \quad \text{Gleichung 3-34}$$

NO und N₂ aus Brennstoff-Stickstoff werden über den Gesamtumwandlungsgrad der Feuerung u_{NO-ges} berechnet.

$$n_{NO} = u_{NO-ges} \cdot \frac{n(1-w)}{M_N} \left[\frac{kmol}{kgFS} \right] \quad \text{Gleichung 3-35}$$

$$n_{N_2-Brnst} = (1 - u_{NO-ges}) \cdot \frac{n(1-w)}{M_N} \left[\frac{kmol}{kgFS} \right] \quad \text{Gleichung 3-36}$$

Die minimale feuchte Rauchgasmenge ergibt sich dann durch folgende Gleichung:

$$Rgf_{\min} = ((n_{N_2-\min} + n_{N_2-Brnst}) MG_{N_2} + n_{CO_2} MG_{CO_2} + n_{H_2O} MG_{H_2O} + n_{NO} MG_{NO}) \cdot \dot{m}^0 \quad [kg/h] \quad \text{Gleichung 3-37}$$

Die feuchte Rauchgasmenge am Kamin, nach der Abzweigung eines möglichen Rauchgas-Rezirkulationsstromes, errechnet sich aus

$$Rgf = Rgf_{\min} + (\lambda - 1) \cdot (n_{O_2 \min} MG_{O_2} + m_{N_2 \min} MG_{N_2}) \cdot \dot{m}^0 \quad [kg / h]$$

Gleichung 3-38

Der Rezirkulationsfaktor ist durch

$$R = \frac{Rgf_{Rez}}{Rgf + Rgf_{Rez}} \quad [-]$$

Gleichung 3-39

definiert. Der Massenstrom des rezirkulierten Rauchgases Rgf_{Rez} ergibt sich mit dem Rezirkulationsfaktor R zu

$$Rgf_{Rez} = Rgf \frac{R}{1 - R} \quad [kg / h]$$

Gleichung 3-40

Die Volumenströme errechnen sich über die Molzahlen der Gaskomponenten äquivalent. Damit sind Massen- und Volumenströme des Rauchgases festgelegt. Die Zusammensetzung kann beispielsweise über den Massenanteil der Gasspezies errechnet werden. Für die Massenkonzentration von CO₂ ergibt sich beispielhaft

$$Y_{CO_2} = \frac{MG_{CO_2} n_{CO_2} \dot{m}^0}{Rgf} \quad \left[\frac{kg}{kg} \right]$$

Gleichung 3-41

Das Modell bietet die zusätzliche Möglichkeit über einen Parameter den rezirkulierten Rauchgasstrom zu teilen. Ein Teilstrom wird entsprechend dem vorgegeben Profil unter dem Rost eingeblasen und in die Berechnung der Rohgasfreisetzung aus dem Brennstoffbett miteinbezogen. Der zweite Teil wird über der Brennstoffschüttung direkt in den Feuerraum eingeblasen (siehe auch Abbildung 3-10).

3.6 Realisierung des Modells

Zur Umsetzung des beschriebenen Modells wurde am Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme das Programmpaket BIOSB entwickelt. Eine Übersicht über das Modell vermittelt Abbildung 3-10. Das Paket besteht aus einem Bilanzierungsmodell mit einer Eingabeoberfläche und der automatischen Datenauswertung in Excel-VBA, sowie dem eigentlichen Berechnungsmodell, welches in der Programmiersprache C++ erstellt wurde. Es werden drei Ausgabedateien generiert. Die erste konvertiert die berechneten Daten in ein für das CFD Programmpaket FLUENT® lesbares Format, eine „Text“-Ausgabedatei enthält eine Übersicht über die wesentlichen Betriebsparameter der Feuerung, die dritte Datei enthält die Ausgabeprofile von Gaskonzentrationen, Temperaturverlauf sowie Massen- und Energieströmen. Diese Datei wird für eine grafische Aufbereitung der Ergebnisse in ein Excel-File

umgewandelt. Eine Übersicht über den strukturellen Aufbau ist in Tabelle 3-2 und Abbildung 3-11 dargestellt.

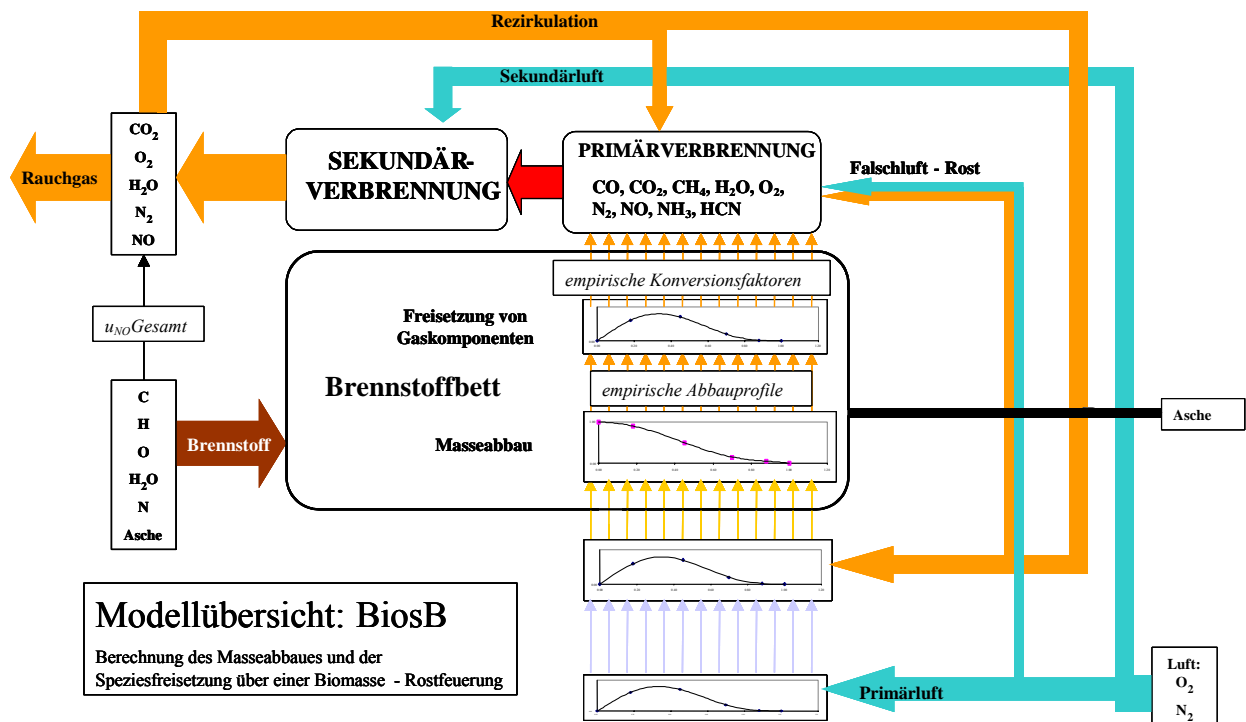


Abbildung 3-10: Übersicht über das Berechnungsmodell BiosB

3.6.1 Eingabe und automatische Auswertung – Modul BioSB.XLS

Die gesamte Ablaufsteuerung ist im Modul BioSB.XLS integriert. Die Dateneingabe erfolgt über ein Excel-Sheet. Mittels eines VISUAL-BASIC-Moduls wird ein Eingabefile (BMSB.TXT) für die eigentliche Berechnung der Profile erzeugt. Danach wird das Berechnungsprogramm BM.EXE gestartet. Die Berechnungsergebnisse werden eingelesen, automatisch in Diagrammen visualisiert und als Excel-Datei abgespeichert.

3.6.2 Berechnung der Profile – Modul BM.EXE

Das eigentliche Programm zur Berechnung der Freisetzungprofile wurde in der Programmiersprache C⁺⁺ realisiert. Die Eingabedaten werden aus der Datei BMSB.TXT gelesen. Aus der Nennleistung der betrachteten Feuerung und der Zusammensetzung des Brennstoffes kann der Brennstoffbedarf kalkuliert werden. Daraus werden mit einer globalen Verbrennungsrechnung Luftbedarf, Rauchgaszusammensetzung sowie die Rezirkulations- und Rauchgas-mengen berechnet. Für die erhaltene Rauchgaszusammensetzung wird in einem iterativen Newtonverfahren die adiabate Flammentemperatur berechnet. Nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren werden Profile für den Abbau der Brennstoffkomponenten auf dem Rost festgelegt. Für jeden Rostabschnitt wird iterativ der Massenabbau aus den erhaltenen Profilen bestimmt.

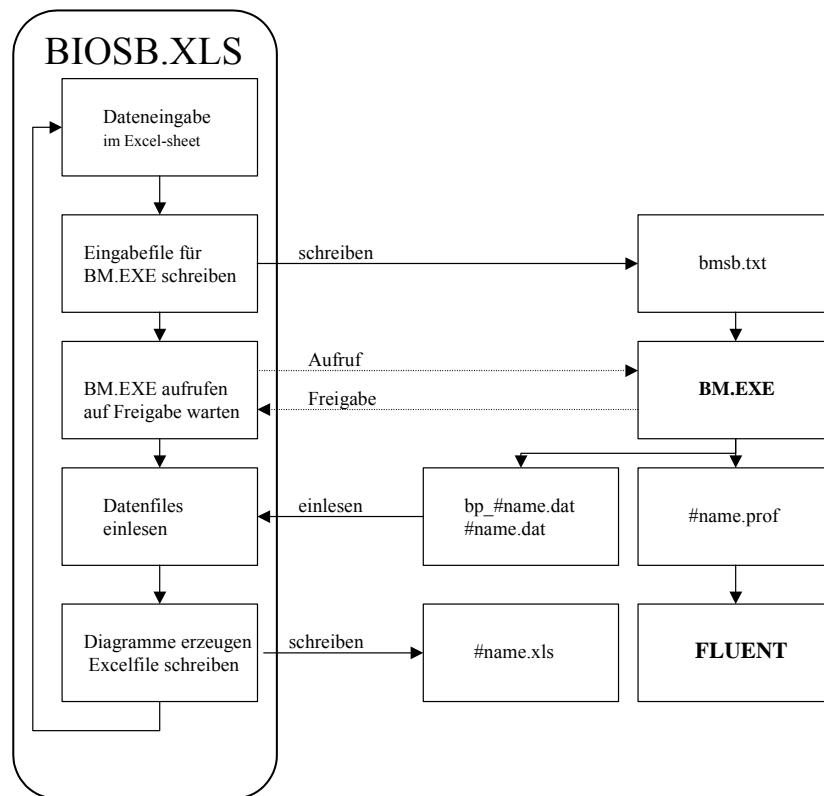


Abbildung 3-11: Programmschema des Moduls BioSB.XLS.

Erläuterungen: #name ist die Bezeichnung für die jeweils durchgeführten Berechnung

Aus den abgebauten Gaskomponenten wird zuerst die Umwandlung des Brennstoff-N in die Spezies NO, HCN und NH₃ anhand von Umwandlungsfunktionen berechnet. Dies ergibt Umwandlungsgrade, abhängig vom Stickstoffgehalt des Brennstoffes und den lokalen Luftverhältnissen (siehe Kapitel 3.3 und Kapitel 3.9). Das gleiche Verfahren wird bezüglich der Umwandlung des Kohlenstoffs in die Spezies CH₄, CO und CO₂, angewendet. Zwei Varianten stehen zur Auswahl:

- Die Konversion wird anhand von fixen Konversionsparametern über das gesamte Brennstoffbett berechnet. Diese Konversionsparameter richten sich nach den Luftverhältnissen in der Hauptfreisetzungszone. Dieses Verfahren wird üblicherweise für die Berechnung der Komponenten C, H und O angewendet und die Vereinfachung kann damit begründet werden, dass in der Hauptfreisetzungszone der Großteil des Brennstoffes umgesetzt wird, und sich das Luftverhältnis λ in diesem Bereich nur wenig ändert. Die Berechnung wird damit vereinfacht und es ergeben sich gleichmäßigere Konzentrations- und Temperaturverläufe.
- Bei der Berechnung mit variablen Konversionsraten wird, wie bei der Berechnung der Stickstoffumwandlung, von einem lokalen Lambda in der Schüttschicht ausgegangen. In der Hauptfreisetzungszone ist der Luftüberschuss am geringsten (λ ca. 0,4), in Richtung von Brennstoffaufgabe und Holzkohleabbrand erfolgt ein Anstieg von λ . Für die Berechnung der Umwandlung des Brennstoffstickstoffes in Stickstoffspezies wird üblicherweise diese Variante verwendet.

Tabelle 3-2: Verwendete Programm- und Ausgabedateien

Erläuterungen: #name: in BMSB.XLS eingegebener Name der Berechnung

Programmdateien	Zweck	Beschreibung
BMSB.XLS	Eingabe und Ablaufsteuerung	Excel-Datei, die ein Bilanzierungsmodul für Versuchsdaten, die Eingabeoberfläche für die Berechnung der Rostprofile sowie die automatisierte Ablaufsteuerung und Datenauswertung enthält.
BM.CPP / BM.EXE	Berechnung der Rostprofile	In C ⁺⁺ realisiertes Berechnungsmodul, generiert die Ausgabefiles bp_#name.dat, #name.dat und #name.prof.
Ausgabedateien	Zweck	Beschreibung
bp_#name.dat	Ausgabedatei - Betriebsparameter	Enthält die wesentlichen Betriebsparameter der Feuerung, sowie die Kennzahlen der Stickstoffmodellierung.
#name.dat	Ausgabedatei - Freisetzungsprofile	Enthält Profile für Gaskonzentrationen, Temperatur, Enthalpie und Geschwindigkeiten. Wird von BMSB.XLS automatisch in die Exceldatei #name.xls umgewandelt.
#name.xls	Ausgabedatei mit automatischer Datenauswertung und Visualisierung	BMSB.XLS liest #name.dat und speichert es als Exceldatei. Dabei wird automatisch für jedes Profil ein Diagramm generiert.
#name.prof	Ausgabedatei - Fluent	Gibt die Profile in einem für Fluent lesbaren Meshformat aus.
bmsb.txt	Eingabedaten für BM.EXE	Wird von BMSB.XLS ausgegeben und von BM.EXE eingelesen.

Mit den berechneten Umwandlungsgraden werden die Massenbilanzen abgeglichen und die Gaszusammensetzung im betrachteten Rostabschnitt berechnet. Aus dem Brennstoffabbau wird der Heizwert und die Gastemperatur berechnet. Für die Erstellung der Eingabedateien für die CFD-Simulation mit FLUENT© werden die Datenprofile für die Ausgabe noch in y-Rostrichtung vervollständigt.

3.7 Beschreibung der Laborreaktorversuche

Diesem Projekt vorangegangene experimentellen Untersuchungen an den Pilotanlagen einer Wanderrostfeuerungs- und einer Flachschieberrostfeuerungsanlage bestätigten die These, dass die Freisetzung von N-Komponenten aus einer Schüttschicht in Abhängigkeit von verbrennungsspezifischen Parametern beschrieben werden kann. Für die NO_x-Emissionen zeigt sich ein Zusammenhang mit den mittels in-situ FT-IR-Absorptionsspektroskopie im heißen Feuerraum gemessenen Konzentrationen an NO_x-Vorläufersubstanzen. Ebenfalls gefundene Korrelationen zwischen der NH₃-Konzentration und den CH₄- sowie den CO-Konzentrationen oberhalb des Brennstoffbetts lassen auch auf eine Abhängigkeit der

Freisetzung dieser drei Komponenten untereinander schließen. Daraus wurde die These abgeleitet, dass sich die N-Freisetzung aus dem Brennstoffbett über verbrennungsspezifische Parameter und die Beschreibung der Freisetzung der C-Verbindungen aus dem Brennstoffbett ableiten lässt [4].

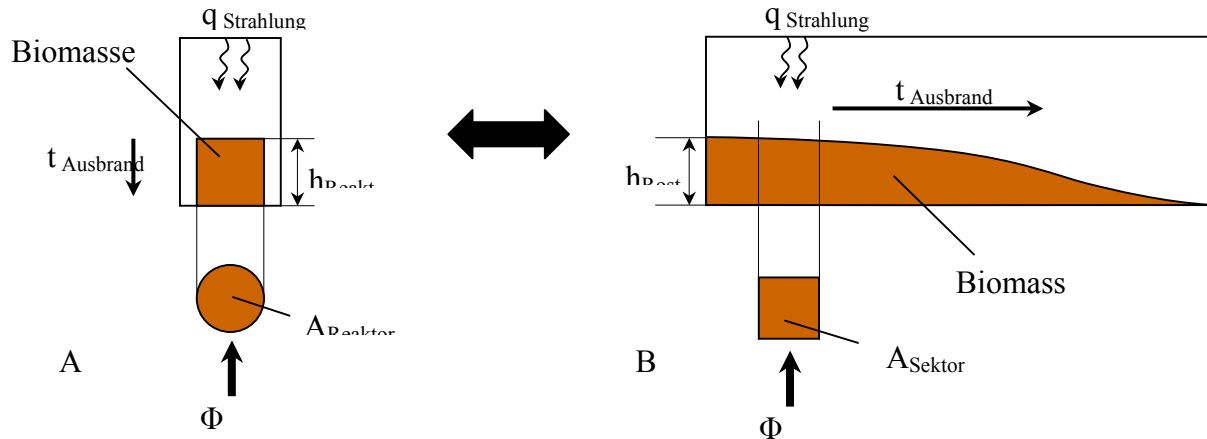


Abbildung 3-12: Vergleich zwischen dem Abbrand einer Schüttschichtsäule im Laborreaktor und dem Abbrand in einer Rostfeuerung

Erläuterungen: A: Vereinfachte 2-d Darstellung des Laborreaktors B: Vereinfachte 2-d Darstellung des Brennstoffbettes in einer Rostfeuerung; bei Vernachlässigung von Wechselwirkungen in Rostrichtung entspricht der Verbrennungszustand im Kontrollvolumen des Laborreaktors dem Verbrennungszustand in einer dünnen Schicht der Rostfeuerung.

Um diese Abhängigkeit genauer beschreiben zu können, wurde ein Laborreaktor konzipiert. Durch die spezielle Konzeption des Laborreaktors ist es möglich, gleichzeitig die Freisetzung der relevanten Substanzen oberhalb des Brennstoffbettes, den Verbrennungsfortschritt, die Verbrennungstemperaturen, sowie den Massenabbau als Funktion der Zeit zu beschreiben. Dies bietet mehrere entscheidende Vorteile gegenüber den Versuchen an der Pilot-Feuerungsanlage. Der Massenverlust der Schüttschicht lässt sich mit der Freisetzung der gemessenen Gasverbindungen als Funktion der Zeit beschreiben. Die Beschreibung des Abbrandes in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich, unter Berücksichtigung des Vorschubes des Brennstoffbettes, in eine Ortskurve entlang des Rostes transformieren. Dadurch können Massenabbauprofile und Freisetzungsprofile der N-Verbindungen entlang des Rostes berechnet werden (siehe Abbildung 3-12). Ein Schema der experimentellen Anordnung der Versuche inklusive der notwendigen automatisierten Messdatenerfassung ist in Abbildung 3-13 dargestellt.

3.7.1 Aufbau des Laborreaktors

Der Laborreaktor besteht aus einer SiC-Retorte. Siliziumkarbid ist ein unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen äußerst inertes Material, das verwendet wurde, um mögliche Reaktionen zwischen der Retorte und den Verbrennungsgasen zu unterbinden. Die Retorte ist zylindrisch ausgeführt und weist einen Innendurchmesser von 12 cm auf.

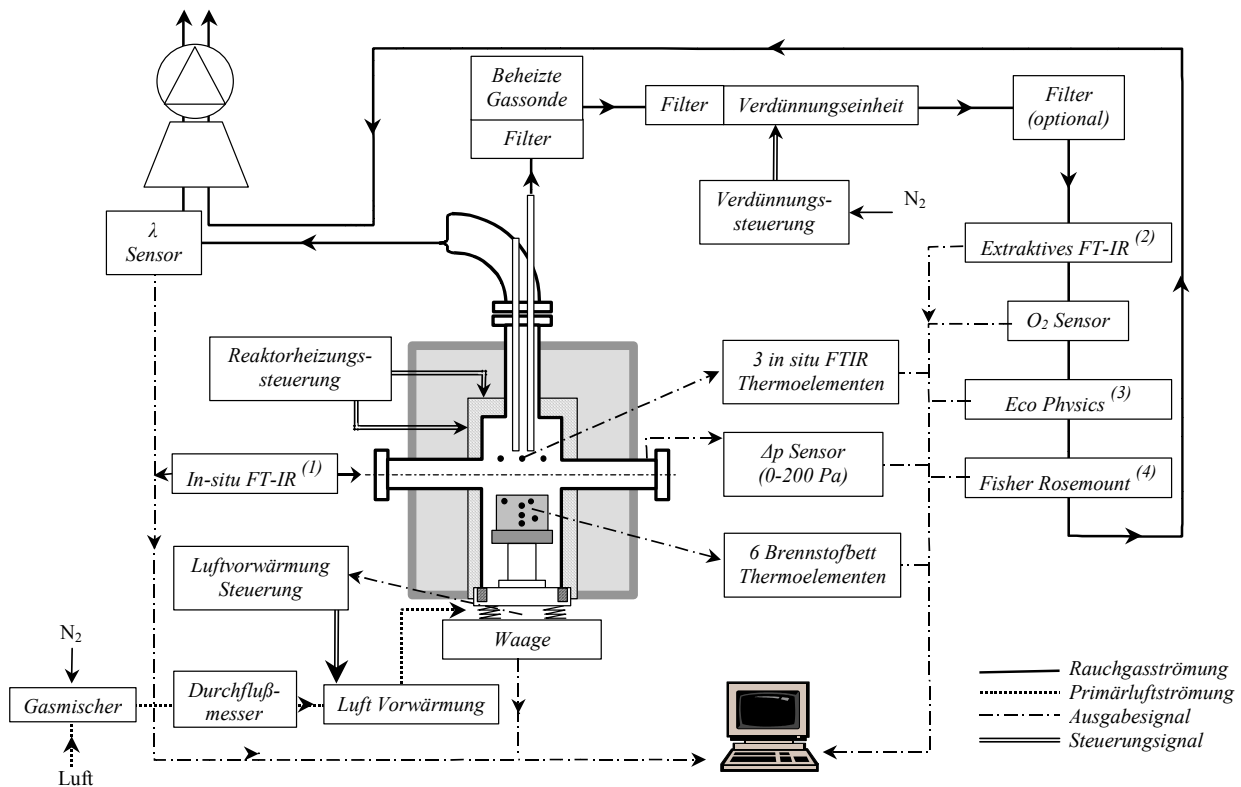


Abbildung 3-13: Schematischer Versuchsaufbau der Laborreaktorversuche

Erläuterungen: (1) Messung von H₂O, CO₂, CO, CH₄ und NH₃; (2) Messung von H₂O, CO₂, CO, NO, N₂O, NO₂, CH₄, NH₃, HCN sowie höheren Kohlenwasserstoffen; (3) Messung von NO und NO₂; (4) Messung von CO, CO₂ und O₂.

Im oberen Drittel der Retorte sind seitlich 2 Messkanäle für die in-situ FTIR-Messung mit 5 cm Durchmesser vorgesehen. Die Halterung und die Umrandung des Brennstoffbettes sind ebenfalls aus SiC ausgeführt und stehen auf einem Untersatz, der mittels einer Kurbel in den Reaktor eingefahren werden kann. Damit ist eine Befüllung des Brennstoffbettes außerhalb des Reaktors gewährleistet, allerdings mussten die Zufuhr von Primärluft in das Brennstoffbett, sowie die Messanschlüsse für die Thermoelemente im Brennstoffbett entsprechend flexibel ausgeführt werden. Die Verbrennungsluft wird von unten dem Brennstoffbett zugeführt und kann mit einem Gasmischer und einem Flow-Controller in der Zusammensetzung und der Durchströmungsmenge variiert werden, eine Heizpatrone ermöglicht die Vorheizung der Primärluft bis auf ca. 150°C. Ein Schema und ein Foto der Retorte und des Laborreaktors sind in Abbildung 3-14 dargestellt. Um die Retorte ist eine thermische Isolationsschicht angebracht, in die 2 getrennte elektrische Heizzonen eingebettet sind. Damit können die Bereich oberhalb der Brennstoffprobe, sowie der Bereich neben, bzw. unterhalb der Brennstoffprobe auf verschiedenen, definierten Temperaturen gehalten werden. Ein typisches Temperaturverhältnis für die Vorheizung des Laborreaktors lag bei 750 °C oberhalb der Brennstoffprobe sowie bei 450 °C im unteren Bereich.

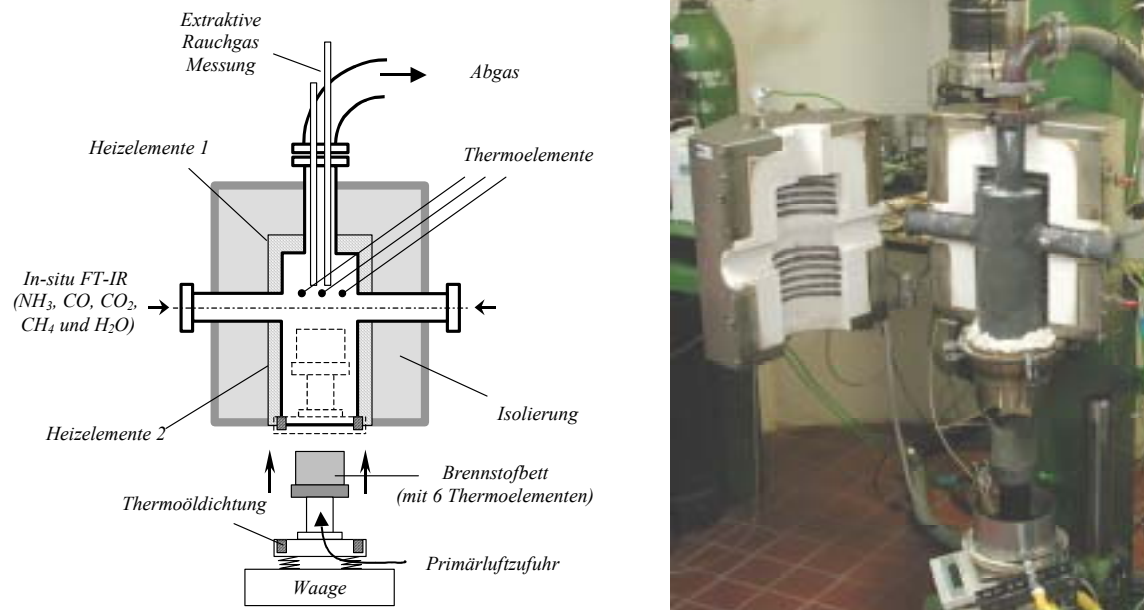


Abbildung 3-14: Schematischer Aufbau und Vorderansicht des Laborreaktors in geöffnetem Zustand

An die SiC Retorte wurde oben ein Krümmer angeflanscht, der die Anbringung einer beheizten Gasentnahmesonde ermöglicht (Absaugung der Rauchgase mittels eines Edelstahlrohres direkt über dem Brennstoffbett) sowie eine Einschrauböffnung für eine Breitband ZrO₂-Sonde zur O₂-Messung bereitstellt. Das Rauchgas wird dann weiter über einen flexiblen Schlauch zur Absaugung geführt.

3.7.2 Messung der Gaszusammensetzung mittels in-situ FTIR

Das Messprinzip der FT-IR Absorptionsspektroskopie basiert auf der Absorption von Photonen. Jedes Molekül absorbiert Photonen bei verschiedenen Frequenzen bzw. Wellenzahlen. Aufgrund der charakteristischen Wellenzahlen können die einzelnen Komponenten bestimmt werden. Das Messprinzip und die Funktionsweise wird im Folgenden kurz erläutert. Für detailliertere Informationen sei in diesem Fall auf die Literatur verwiesen [5].

Die Absorption von Infrarotstrahlung eines Gases wird bestimmt durch das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 12-3).

$$A_m(\nu) = \alpha(\nu) \cdot n \cdot \ell$$

Gleichung 3-42

Mit $A_m(\nu)$ als der gemessenen Absorption, $\alpha(\nu)$ dem Absorptionskoeffizient, n der Konzentration der absorbierenden Partikel und ℓ der Pfadlänge der Strahlung durch das absorbierende Medium. Der Absorptionskoeffizient, $\alpha(\nu)$, eines IR-aktiven Gases ist von der Gastemperatur, der Gaskonzentration, der Gaszusammensetzung und dem Absolutdruck des Gases abhängig. Die Absorptionskoeffizienten können mittels einer Spektraldatenbank berechnet, oder während Kalibrationsmessungen bei bekannter Konzentration bestimmt

werden. Die Pfadlänge ergibt sich aus den geometrischen Rahmenbedingungen. Damit lässt sich die Konzentration n berechnen.

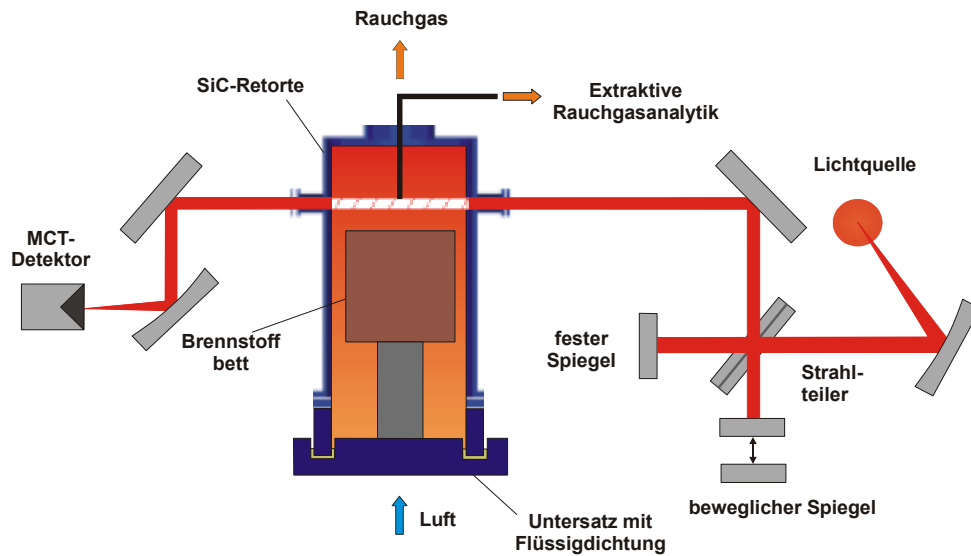


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der FT-IR in-situ Absorptionsspektroskopie für die Messungen am Laborreaktor

Erläuterungen: Datenquelle [5]; Weglänge des IR-Strahles im absorbierenden Medium schraffiert dargestellt

Bei den Abbrandversuchen am Laborreaktor erfolgten in-situ FT-IR Messungen von CO, CO₂, H₂O, CH₄ und NH₃ direkt über dem Brennstoffbett. Die Messöffnungen (Durchmesser 3,6 cm) befinden sich in Edelstahlstutzen (Länge 20 cm) die an die Retorte angeflanscht sind (Messung mit ZnSe Fenstern). Die Fenster befinden sich damit nicht im beheizten Teil der Retorte und werden zusätzlich mit einer Stickstoffspülung gekühlt. Optional können Fensterhalterungen für Saphirfenster (Durchmesser 2,5 cm) in den Strahlengang gebracht werden, die eine definierte Weglänge von 12 cm der absorbierenden Gasschicht in der Retorte vorgeben (siehe Abbildung 3-16). Allerdings absorbiert Saphir im niedrigen Wellenzahlbereich, so dass eine in-situ - Messung von NH₃ mit dieser Variante unmöglich ist. Ohne Saphirfenster wird die Absorptionsweglänge in der Retorte von der Stickstoffspülung der Fenster bestimmt. Bei der verwendeten N₂ - Spülraten von 1,5 l/min wird die Weglänge der Messstrecke jedoch nur minimal von der Fensterspülung beeinflusst, es kann daher ebenfalls von einer effektiven Messstrecke von 12 cm ausgegangen werden. Drei Thermoelemente vom Typ K befinden sich im Strahlengang des Spektrometers (eines in der Mitte und zwei jeweils am Rand, 1 cm von der Fensteröffnung entfernt), um das Auftreten von Temperaturgradienten im Strahlengang zu untersuchen, sowie um das Temperaturniveau für die Auswertung der gemessenen Absorptionsspektren zu definieren.

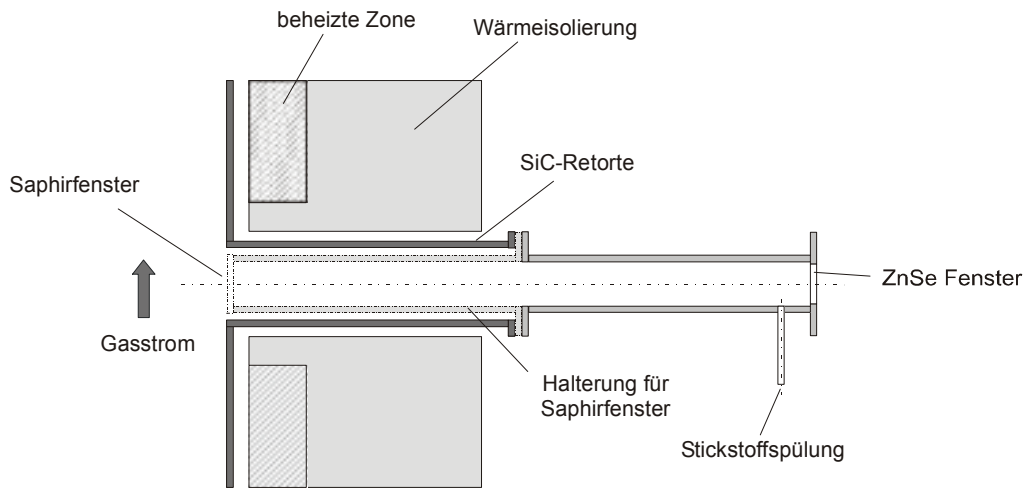


Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der Fensteranordnung der in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bei den Messungen am Laborreaktor
Erläuterungen: Datenquelle [5]

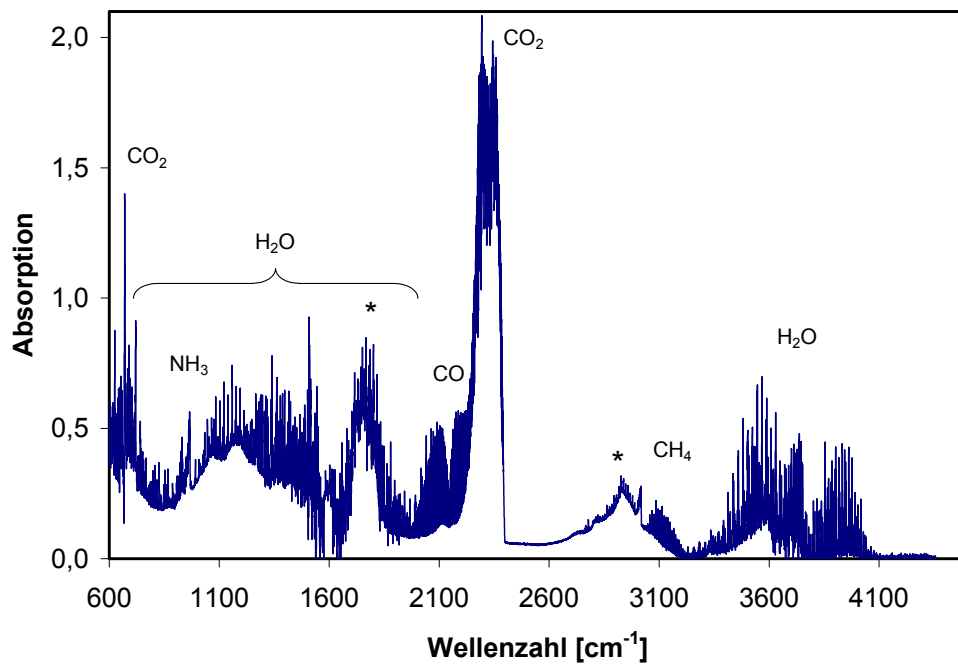


Abbildung 3-17: Infrarot-Absorptionsspektrum als Funktion der Wellenzahl sowie die Auswertungsbereiche der Komponenten

Erläuterungen: das Spektrum wurde nach einer Versuchsdauer von 660 Sekunden aufgenommen, Luftspülrate 20 l/min, mit * gekennzeichnete Spektralbereiche können nicht eindeutig zugeordnet werden; Brennstoff: Spanplatten.

Während der Laborreaktorversuche werden je Messung 20 Scans durchgeführt und daraus die mittleren Konzentrationen bestimmt. Eine Messung dauert damit etwa 16 Sekunden. Die Temperaturen im Bereich des Messpfades werden mit 3 Thermoelementen Typ K

aufgezeichnet. Ein typisches Messspektrum und die Bereiche der Wellenzahl, welche für die Auswertung der Komponenten herangezogen werden, sind in Abbildung 3-17 dargestellt.

Durch die Messung der Absorption und der Gastemperatur kann die Konzentration bestimmt werden. Für die am Laborreaktor gemessenen Konzentrationen der freigesetzten Substanzen ergibt sich eine Schwankungsbreite der berechneten Konzentrationen im Bereich +/- 15-20% bei der Verwendung von ZnSe-Fenstern mit der erforderlicher Fensterspülung und von ca. +/- 5-10% bei Verwendung von Saphir-Fenstern [5].

3.7.3 Messung des Masseabbaues und Temperaturmessungen im Brennstoffbett

Der Untersatz des Laborreaktors, der zur Befüllung aus dem Reaktor ausgefahren werden kann, steht auf einer Waage (Sartorius 4100 Gold; +/- 0,1 g). Damit kann der zeitliche Verlauf des Masseabbaus der Brennstoffprobe bestimmt werden. Die Entkoppelung der Waage von der Retorte erfolgt mechanisch mittels einer Flüssigdichtung. Als Dichtungsmittel wird ein synthetisches Thermoöl (Therminol 66) verwendet. Durch den nachgeschalteten Absaugventilator entsteht in der Retorte ein Unterdruck, der vom Rauchgasvolumenstrom durch das Absaugrohr abhängig ist. Da schon geringe Druckdifferenzen einen bedeutenden Einfluss auf die Waagemessung haben, wird dieser Einfluss durch Messung des Unterdruckes im Reaktor rechnerisch korrigiert (siehe Abbildung 3-18). Die aufgenommenen Kalibrationskurve zeigte, wie erwartet, einen linearen Zusammenhang zwischen dem Unterdruck im Reaktor und dem von der Waage angezeigten Messwert.

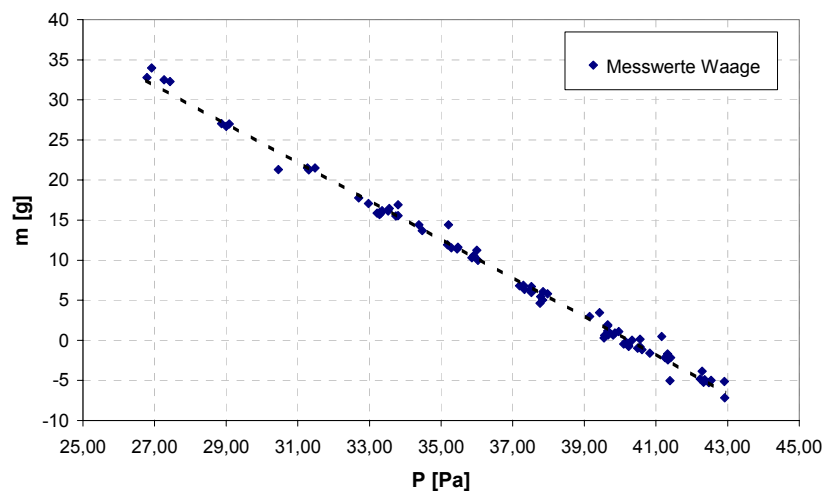


Abbildung 3-18: Korrelation des Messwerts für die Brennstoffmasse mit dem im Reaktor herrschenden Unterdruck

In unterschiedlicher Höhe im Bett sind 6 Thermoelemente vom Typ K positioniert, um den Temperaturverlauf in der Schüttschicht während des Versuches zu messen (Abbildung 3-19). Dadurch kann der Verlauf der Reaktionsfront im Brennstoffbett verfolgt werden. Durch eine seitliche Versetzung der Thermoelemente kann zusätzlich überprüft werden, ob der Fortschritt der Reaktionsfront gleichmäßig erfolgt, oder ob es am Rand zu einem schnellern oder verzögerten Abbrand kommt.

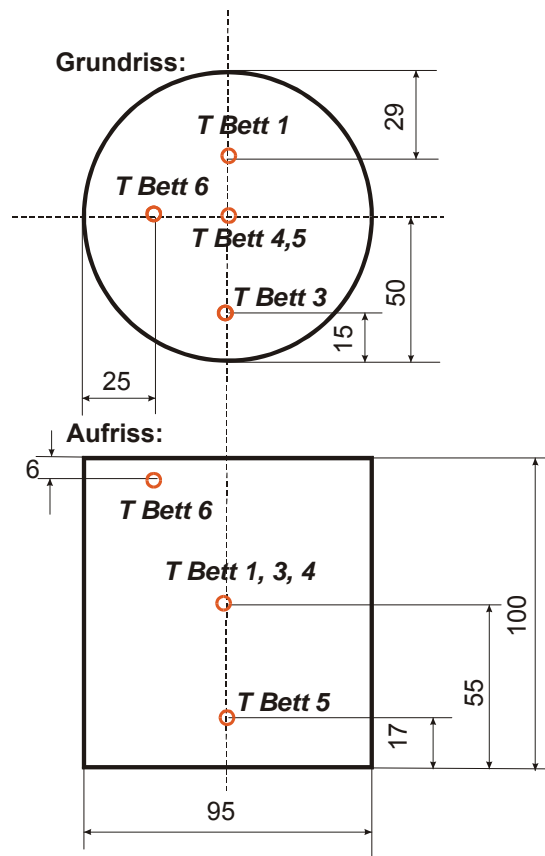


Abbildung 3-19: Anordnung der Thermoelemente in der Probeschale des Laborreaktors

Erläuterungen: Einheiten [mm]; Thermoelement T Bett 2 ist zur Messung der Temperatur des Verbrennungsgemisches unterhalb dem Rost angebracht.

3.7.4 O₂-Messung mittels Breitband-ZrO₂-Sauerstoff-Sensor

ZrO₂-Sensoren messen den Partialdruck von O₂ im Verhältnis zum O₂ Partialdruck in einer Referenzzelle. Ein klassischer Lambdasensor liefert eine steile Spannungsflanke bei $\lambda=1$. Üblicherweise kann daher nur zwischen unterstöchiometrischen oder überstöchiometrischen Verhältnissen unterschieden werden. Bei der in den Laborreaktorversuchen verwendeten Breitbandsonde ist zusätzlich eine Pumpzelle mit einer katalytischen Oberfläche vorhanden, die in Abhängigkeit von einem selbstregelnden Pumpstrom entweder O₂ oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe verbraucht (Abbildung 3-20). Die Stromstärke des Pumpstromes ist ein Maß für Sauerstoffüberschuss beziehungsweise Sauerstoffmangel oder, äquivalent dazu, die Luftverhältniszahl λ . Damit ist auch eine Messung im unterstöchiometrischen Bereich möglich. Für diese Versuche wurde eine Sonde vom Typ NTK L1H1 UEGO verwendet, da diese Sonde in der Automobilindustrie eingesetzt wird, entsprechend stabil und zuverlässig ist und mit der Regeleinheit zu einem günstigen Preis verfügbar ist.

Die Sonde kann direkt im heißen, partikelbeladenen Rauchgasstrom positioniert werden, es ist keine zwischengeschaltete Verdünnung und Filterung erforderlich. Dadurch entfallen die mit der Gasaufbereitung verbundenen Unsicherheiten und das Messsignal steht mit nur sehr geringer Zeitverschiebung (ca. 1-3 Sekunden) gegenüber der in-situ FTIR-Messung zur Verfügung. Um den Anwendungsbereich der Sonde zu überprüfen, wurden Vergleichs-

messungen durchgeführt. Dabei wurden eine paramagnetische O₂-Messung und eine TÜV-zertifizierte, konventionelle ZrO₂-Sonde (Dittrich MF010-O) im überstöchiometrischen Bereich, sowie CO-Prüfgas im unterstöchiometrischen Bereich eingesetzt, wobei das Ausgangssignal des Sensors im unterstöchiometrischen Bereich als negative O₂-Konzentration interpretiert wurde (Die Umrechnung der durch die Sonde gemessenen negativen O₂-Konzentration in die äquivalente CO-Konzentration erfolgte durch Multiplikation mit dem Faktor 2).

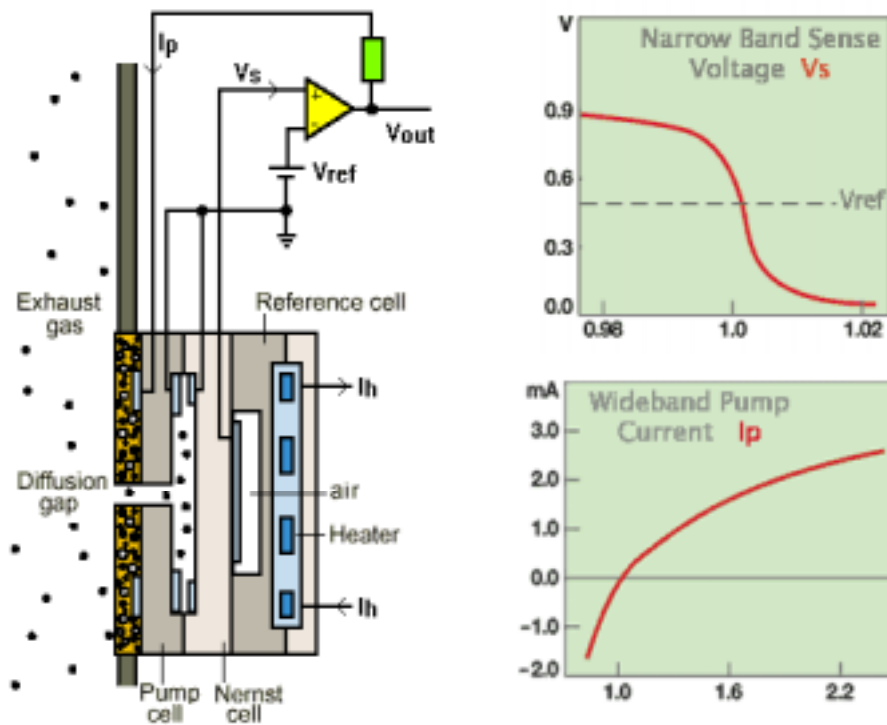


Abbildung 3-20: Funktionsprinzip einer Breitband ZrO₂-Sauerstoffsonde

Erläuterungen: links: schematischer Schichtaufbau der Sonde mit Pumpstromregelung; rechts oben: Ausgangssignal der Nernst-Zelle in Abhängigkeit von der Luftverhältniszahl λ (steile Spannungsflanke bei $\lambda=1$) wird als Steuersignal für die Pumpzelle verwendet; rechts unten: Pumpstrom in Abhängigkeit von λ , das Ausgangssignal ist proportional der O₂-Konzentration beziehungsweise dem O₂-Mangel.

Der Vergleich zeigt eine sehr gute Korrelation der Messverfahren im überstöchiometrischen Bereich, sowie eine gute Korrelation mit der CO-Konzentration im unterstöchiometrischen Bereich, wobei zusätzlich das Ansprechverhalten der Breitbandsonde deutlich schneller ist als das der anderen Messmethoden (Abbildung 3-21, Abbildung 3-22). Der Einsatzbereich der Sonde wird vom Hersteller mit $0,7 < \lambda < 1,8$ angegeben. Die Erfahrungen der Abbrandversuch zeigten jedoch, dass der Einsatz im Bereich $0,6 < \lambda < \infty$ durchaus möglich ist, allerdings sind laufende Nachkalibrierungen erforderlich.

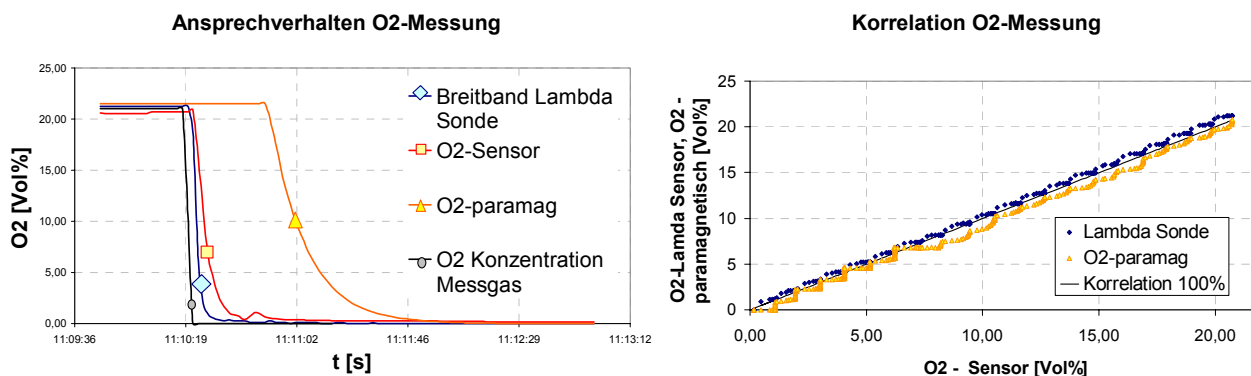


Abbildung 3-21: Vergleich verschiedener Methoden der O₂-Messung

Erläuterungen: links: Ansprechverhalten der Sonde bei Sprung von 21% O₂ auf 0%O₂; rechts: Korrelation der Messmethoden bei stufenweiser Veränderung des Sauerstoffgehaltes – Abweichungen entstehen durch das unterschiedliche Ansprechverhalten der Messmethoden.

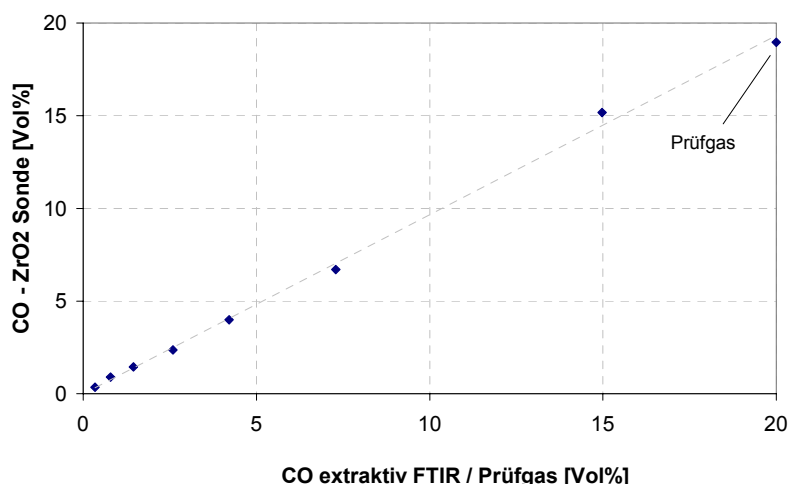


Abbildung 3-22: CO-Messung mit der ZrO₂-Sonde im unterstöchiometrischen Bereich

Erläuterungen: Prüfung des Messverhaltens der Sonde im unterstöchiometrischen Bereich durch Aufgabe von CO Prüfgas (20 Vol%) und Mischung mit N₂.

3.7.5 Extraktive Rauchgasanalytik

Direkt über dem Brennstoffbett, gleich oberhalb der Messstrecke für die in-situ-FTIR-Messung wird ein Gasstrom für extraktive Rauchgasanalysen abgezogen. Nach Filterung des Gasstromes in einer beheizten Gasentnahmesonde wurde der Gasstrom in einer beheizten Verdünnungskapillare mit N₂ im Verhältnis 1:12 verdünnt. Damit wurde Kondensation verhindert und die Konzentration der Rauchgase auf ein den im nachfolgenden Messverfahren angepasstes Niveau reduziert. An extraktiven Messmethoden kamen dabei Chemolumineszenzdetektion (CLD 700 El ECO Physics) zur NO-Bestimmung sowie bei den Brennstoffen Rinde und Altholz ein extraktives FTIR (Temet Gasanalysator) zur Bestimmung von HCN, NO₂ und höheren Kohlenwasserstoffen zum Einsatz. Die ebenfalls extraktiv

durchgeführte nasschemische Rauchgasanalytik wird im nächsten Abschnitt getrennt beschrieben. Zusätzlich wurde eine paramagnetische Kontrollmessung des Sauerstoffgehaltes sowie eine Kontrollmessung von CO und CO₂ mittels NDIR durchgeführt, die gute Übereinstimmung mit den in-situ FTIR-Messungen und den Messungen mittels Breitband ZrO₂-Sonde ergaben. Die CLD-Messung wurde in diesem Anwendungsfall nur zur Messung der NO-Konzentrationen verwendet, da der ebenfalls vorhandenen Messkanal zur NO₂-Analyse durch eine starke Querempfindlichkeit zu NH₃ nicht eingesetzt werden konnte.

Das eingesetzte extraktive FTIR ist ein Multikomponenten-Gasanalysator der Firma Temet mit einem spektralen Auflösungsverhältnis von 8 cm⁻¹ sowie einer Absorptionslänge der Messzelle von 5 Metern. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der CALCMET98-Software. Damit war die zusätzliche Messung von HCN, NO₂, N₂O sowie höheren Kohlenwasserstoffen möglich.

3.7.6 Nasschemische Probenahme und Analyse

Mittels der nasschemischen Analyse können Ammoniak (NH₃) und Cyanwasserstoff (HCN) im Rauchgas bestimmt werden. Der Gasstrom wird dabei über einen Filter, eine Batterie von 3 Waschflaschen mit 2 verschiedenen Absorptionslösungen, einen Trockenturm, eine Pumpe und eine Gasuhr geleitet.

Ammoniak wird in einer sauren Lösung 2-stufig in den ersten beiden Waschflaschen abgeschieden, HCN in einer alkalischen Lösung, 1-stufig in der 3. Waschflasche abgeschieden. Eine 2-stufige Abscheidung des HCN wurde getestet, es zeigte sich aber, dass die erste Waschflasche bereits zu einer beinahe vollständigen Abscheidung ausreicht. Ein Schema der Anordnung, sowie der experimentelle Aufbau sind in Abbildung 3-23 dargestellt. Die Zusammensetzung der Waschlösungen ist in Tabelle 3-3 angegeben. Die weitere Analyse der Proben erfolgt mittels photometrischer Bestimmung.

Die Konzentration im Rauchgas [Y_i] wird anschließend aus der abgesaugten Abgasmenge V_{Gas} [m³], dem Volumen der Waschflasche V_{fl} [l] und der Konzentration c_i [mg/l] in der Flüssigkeit gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$[c_{gas}] = \frac{V_{fl} \cdot c_i}{V_{Gas}} \quad [mg / m^3] \quad \text{Gleichung 3-43}$$

Unter der Annahme, dass der Abscheidegrad für eine Komponente in den beiden hintereinander geschalteten Absorptionsflaschen derselbe ist, ergibt sich für die Gaskonzentration der betrachteten Komponente (in diesem Fall NH₃)

$$[c_{gas}] = \frac{(V_{fl,1} \cdot c_{fl,1})^2}{V_{gas} \cdot (V_{fl,1} \cdot c_{fl,1} - V_{fl,2} \cdot c_{fl,1})} \quad [mg / m^3] \quad \text{Gleichung 3-44}$$

Mit:

- [c_{gas}] Konzentration in der Abgasprobe [mg/m³]
- V_{gas} abgesaugter Gasstrom [m³]
- V_{fl,i} Volumen der Absorptionslösung der i-ten Gasflasche [l]
- c_{fl,i} Konzentration in der Absorptionslösung der i-ten Gasflasche [mg/l]

Die Methode liefert einen Durchschnittswert der Gaskonzentration über den betrachteten Zeitraum. Das heißt, die am Laborreaktor mit dieser Methode ermittelten Konzentrationen können nur mit den über den Versuchszeitraum integrierten Mittelwerten der mit kontinuierlichen Messverfahren gemessenen Konzentrationen verglichen werden.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung der Absorptionslösungen für die nasschemische Analyse von HCN und NH₃

	Zusammensetzung der Waschlösung		Menge	Anzahl Stufen
NH ₃	0,1 mol	H ₂ SO ₄	150 ml	2
HCN	0,1 mol	NaOH	145 ml	1
	0,117 M	PbAce.3H ₂ O	5 ml	

Die mit den Werten der nasschemischen Analyse ermittelten Umwandlungsgrade NH₃/Brennstoff-N bzw. HCN/Brennstoff-N können als mittlere Umwandlungsgrade über die gesamte Rostlänge einer Feuerung interpretiert werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sie nicht den tatsächlichen Profilverlauf der Konzentrationen über dem Rost widerspiegeln können.

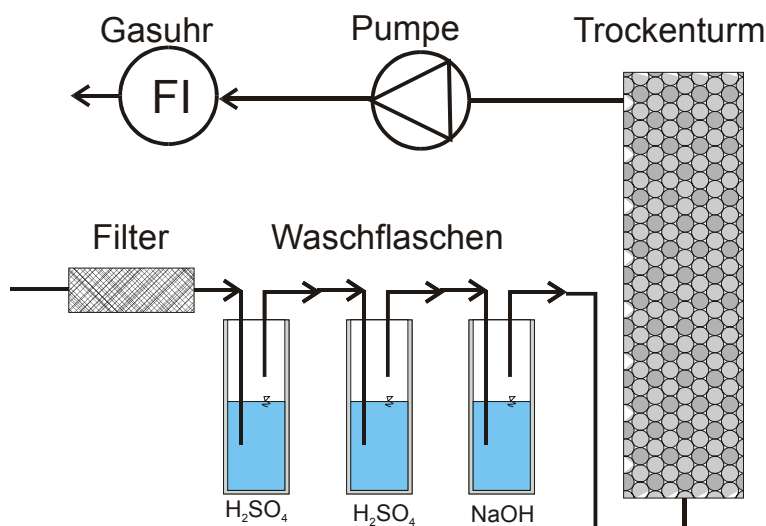


Abbildung 3-23: Schema der Messanordnung für die nasschemische Probenahme

Erläuterungen: Zusammensetzung der Absorptionslösungen Tabelle 3-3

Im Rahmen dieses Projektes wurde die nasschemische Analyse für den Nachweis von NH₃ und HCN bei den Abbrandversuchen mit Spanplatten eingesetzt. Die Ergebnisse der Analysen für NH₃ waren in guter Übereinstimmung mit den mittels in-situ FTIR bestimmten NH₃ Konzentrationen. Durch die nasschemischen Analysen konnte jedoch, in Widerspruch zu Literaturangaben, nur sehr kleine Mengen von HCN im Rauchgas nachgewiesen werden. Dies war mit ein Grund, bei den folgenden Abbrandversuchen für Rinde und Altholz eine extraktives FTIR einzusetzen, da damit auch eine Bestimmung der HCN-Konzentrationen im Rauchgas möglich ist. In der Tat wurden auch bei Rinde und Altholz nur sehr geringe HCN-Konzentrationen im Rauchgas gemessen. Zur Kontrolle der HCN-Messung mittels extraktivem FTIR wurden bei einem Teil dieser Abbrandversuche zusätzlich eine nasschemische Analyse durchgeführt, die diese Ergebnisse bestätigte.

3.7.7 Im Rahmen dieses Projektes untersuchte Brennstoffe

Im Rahmen dieses Projektes wurden 3 Biomasse-Brennstoffe auf Ihr Abbrand- und Freisetungsverhalten hin untersucht. Da besonders Brennstoffe mit hohem Gehalt an Brennstoff-N in Bezug auf die Einhaltung von NO_x-Emissionslimits von Relevanz sind und zusätzlich die messtechnische Erfassung von Stickstoffkomponenten bei höheren Konzentrationen mit größerer Genauigkeit möglich ist, wurden Brennstoffe mit hohem Stickstoffgehalt für die Versuche ausgewählt. Die ursprünglich ebenfalls geplanten Versuche für den Brennstoff Hackgut wurden aus diesem Grunde nicht durchgeführt (sehr niedriger Stickstoffgehalt von Hackgut), dafür wurden zusätzliche Testmessungen bezüglich Sensitivitätsanalysen für die Brennstoffe Spanplatte, Altholz und Rinde durchgeführt. Spanplatten weisen durch den Zusatz von stickstoffhaltigen Bindemitteln die höchsten Gehalte an Brennstoffstickstoff auf. Durch die Beimengung von Spanplatten und anderen behandelten Holzprodukten weist auch Altholz hohe Stickstoffgehalte auf. Die thermische Verwertung dieser Brennstoffsportimente ist aufgrund der günstigen Brennstoffkosten von großem Interesse. Rinde ist ein in österreichischen Biomasseanlagen sehr häufig verwendeter Brennstoff. Gegenüber Hackgut enthält Rinde 2-3 mal höhere Konzentrationen an Brennstoffstickstoff, wodurch auch diesem Brennstoff eine entsprechende Relevanz bezüglich der NO_x Emissionen zukommt.

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der untersuchten Brennstoffsportimente

Erläuterungen: Altholz*: sortiertes und aufbereitetes Altholz, AH Qualitätsklassen Q1 bis Q4 laut österreichischem Branchenkonzept Holz; Nach Aufbereitung und Homogenisierung der Brennstoffproben wurden eine 5-fach Analyse durchgeführt.

Brennstoff	C [Gew%TS]	H [Gew%TS]	O [Gew%TS]	N [Gew%TS]	Asche [Gew%TS]	w [Gew%FS]
Spanplatten	49,4 ± 0,4%	5,8 ± 0,9%	39,2 ± 0,6%	3,8 ± 1,5%	1,8 ± 0,1%	10,0 ± 0,8%
Rinde	48,2 ± 0,9%	5,6 ± 1,5%	40,1 ± 1,4%	0,3 ± 3,7%	4,5 ± 0,1%	28,1 ± 5,2%
Altholz*	49,5 ± 0,9%	6,0 ± 2,0%	43,1 ± 1,8%	1,0 ± 8,7%	1,7 ± 16,4%	17,4 ± 1,5%

Nach einer entsprechenden Aufbereitung und Homogenisierung der untersuchten Proben wurde die Zusammensetzung der Brennstoffe nach den in Abbildung 3-5 angeführten Methoden untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3-4 angegeben. Die Brennstoffe zeigten für die durchgeführten Versuche eine ausreichende Homogenität, wobei beim Brennstoff Altholz, wie erwartet, die größten Abweichungen auftraten.

Tabelle 3-5: Verwendete Methoden für den Aufschluss und die Analyse von Biomasse-Brennstoffen

Parameter	Methode
Wassergehalt	in Anlehnung an ÖNORM G 1074; Dreifachanalyse
C, H, N	Verbrennung mit nachgeschalteter gaschromatografischer Trennung; Elementaranalysator (Erba EA 1108); Doppelbestimmung (in Anlehnung an ÖNORM G 1071, G 1072, G 1073); bei N-Konzentrationen unter 1.000 mg / kg TS erfolgt die Bestimmung nach Kjeldahl (DIN 51722).
O	berechnet aus C-, H-, N- und Aschegehalt (mittels Bilanzierungsdifferenz auf 100 Gew%TS)
Aschegehalt	in Anlehnung an SS 187171 (bei 550 °C)

3.7.8 Versuchsablauf

Die Experimente wurden anhand eines genauen Ablaufplanes durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten und die Anzahl der fehlerhaft durchgeführten Versuche zu minimieren. Zu Beginn stand jeweils die Justierung des in-situ FTIR Gerätes und das Aufheizen von Reaktor, Messgeräten und beheizten Schläuchen und Filtern auf die jeweilige Betriebstemperatur. Nach dem Start der Messwertaufzeichnung wurde die Brennstoffprobe in den Reaktor eingefahren.

In der ersten Phase des Versuches, wird die oberste Schicht des Brennstoffbettes getrocknet. Nach vollständiger Trocknung eines Teiles des Brennstoffes erwärmt sich dieser weiter und es setzen Vergasungsreaktionen ein. Ein Teil der gebildeten Gase reagiert unter überstöchiometrischen Verhältnissen exotherm zu CO₂ weiter. Die Zündung des Gasmisches erfolgt bei einer Temperatur von etwa 450 °C, es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der Gastemperatur und der Konzentrationen der Verbrennungsprodukte. Ein typischer Konzentrations- sowie Temperatureverlauf über die Versuchsdauer ist in Abbildung 3-24 dargestellt. Die Vergasung des Brennstoffes mit abnehmender O₂-Konzentration setzt etwa bei t=350 s verstärkt ein, die Zündung erfolgt bei t=600 s. Die Vergasungsreaktionen sind ab t=1000 s großteils beendet und es folgt der Holzkohlenausbrand, zuerst im unterstöchiometrischen Bereich (Vergasung), dann ab t=1100 s im überstöchiometrischen Bereich (Verbrennung).

Bei den Temperaturverläufen ist interessant zu beobachten, dass die von den einzelnen Thermoelementen gemessenen Temperaturanstiege sehr steil sind. Es ist also tatsächlich von einer sehr ausgeprägte Reaktionsfront auszugehen, die sich gegen den Strom der

Primärluftzufuhr im Brennstoffbett fortpflanzt. Im Vergasungsbereich sinken die Temperaturen nach Durchgang der Flammenzone zunächst wieder ab. Die höchsten Temperaturen werden im Übergangsbereich zwischen Vergasung und Holzkohlausbrand gemessen (ca. 1200 °C). Die Rauchgastemperatur in Abbildung 3-24 stellt den Mittelwert der drei, direkt im Messpfad des in-situ FTIR angebrachten, Thermoelemente dar. Hier ist zu berücksichtigen, dass die angezeigte Rauchgastemperatur vom Strahlungsaustausch der Thermoelemente mit den Reaktorwänden beeinflusst wird.

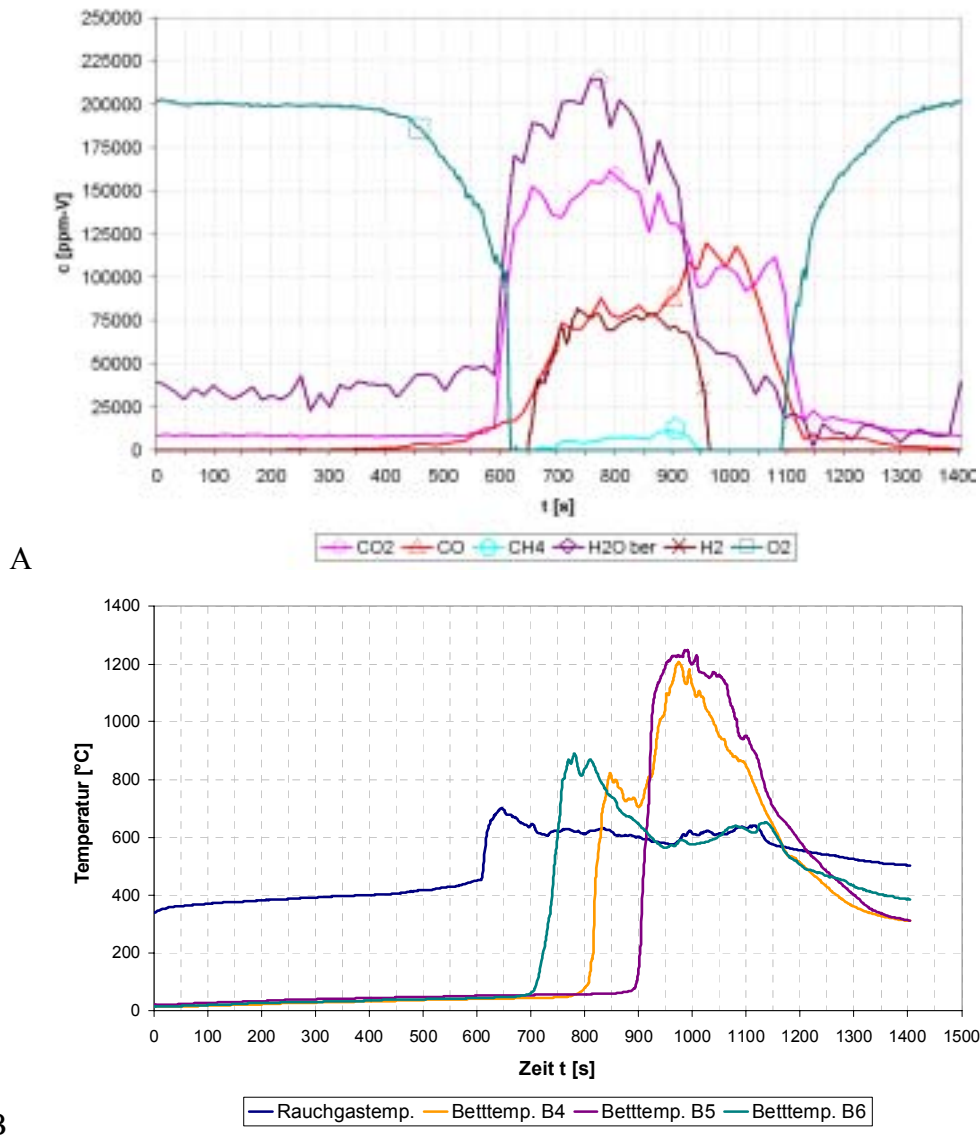


Abbildung 3-24: Gaskonzentrationen über dem Brennstoffbett und Temperaturverlauf während eines Abbrandversuches

Erläuterungen: Brennstoff Rinde, Wassergehalt 30%, Primärluft 30l/min; Einwaage 166 g; Temperatur Primärluft 30 °C; A: Konzentrationsmessung mittels in-situ FTIR, O₂ Messung über Breitbandlamdasonde, H₂ wird als Bilanzierungsgröße aus dem understöchiometrischen Verhältnis errechnet; B: Temperaturverlauf während des Abbrandversuches; T₁ Reaktor 750°C, T₂ Reaktor 450 °C; Positionen der Thermoelemente entsprechend Abbildung 3-19.

3.7.9 Massenbilanzierung über die gemessenen Gaskonzentrationen

Die Messung des Masseabbaues ist möglich, da das Brennstoffbett auf einer Waage stehend in den Reaktor eingefahren wird, und der Reaktor durch eine Flüssigdichtung (Thermoöl) abgedichtet wird. Die Absaugung und der variable Rauchgasstrom verursachen durch den Strömungswiderstand im Abgasschlauch einen variablen Unterdruck im Reaktor. Daher ist es nötig die Messanzeige durch eine Differenzdruckmessung zum Umgebungsdruck zu korrigieren.

Eine Massenbilanz über die auftretenden Gaskonzentrationen ist unter der Annahme möglich, dass durch die Messung alle relevanten Rauchgasspezies erfasst werden und die Restkonzentration N₂ ist. Da der N₂-Eintrag durch Primärluft in das System bekannt ist, lässt sich daraus der Masseabbau des Brennstoffes bilanzieren [4]. Bei Bilanzierung über die Konzentrationsmessung mittels in-situ FTIR werden höhere Kohlenwasserstoffe nicht erfasst, die mit dem extraktiven FTIR in der Gasphase nachgewiesen werden können. Der Gesamtbeitrag der höheren Kohlenwasserstoffe zur Massenbilanz überstieg aber nie 3% der gesamten Brennstoffeinwaage, und wurde deshalb vernachlässigt (Fehler geringer als möglicher Messfehler).

Unter diesen Annahmen gilt für die N₂-Konzentration in der Gasphase oberhalb des Brennstoffbettes:

$$X_{N_2} = 1 - \sum_k X_k \quad [mol / mol], \quad \text{Gleichung 3-45}$$

wobei der Index j hier die mit in-situ FT-IR gemessenen Spezies CO₂, CO, CH₄, H₂O und NH₃, sowie die Spezies O₂ und H₂ repräsentiert. Die O₂- und H₂-Konzentration werden aus den Messwerten der ZrO₂-Sonde erhalten, die einer positiven O₂-Konzentration im überstöchiometrischen Bereich, beziehungsweise einer negative O₂-Konzentration (Sauerstoffmangel) im unterstöchiometrischen Bereich entsprechen. Mit dieser Annahme errechnet sich die H₂-Konzentration aus der doppelten negativen O₂-Konzentration vermindert durch die Beiträge der übrigen - durch die FTIR Messung festgestellten – reduzierenden Spezies.

Da der eintretende und austretende N₂ –Massenstrom gleich groß sind, gilt folgende Formel für den Produktgasstrom aus der Schüttschicht (der Einfachheit halber wird in der folgenden Darstellung auf den Verweis zum Zeitpunkt t verzichtet; sofern es sich nicht um die Betrachtung des gesamten Versuches handelt sind alle Größen eine Funktion der Zeit):

$$\dot{V}_{Gas} = \frac{X_{PL,N_2}}{X_{Gas,N_2}} \dot{V} = \frac{1 - X_{PL,O_2}}{1 - \sum_k X_k} \cdot \dot{V}_{PL} \quad [NI / s] \quad \text{Gleichung 3-46}$$

Dabei ist berücksichtigt, dass die Umwandlung von Brennstoff-N zu N₂ keinen signifikanten Einfluss auf die N₂-Gesamtmenge hat (Selbst bei den sehr hohen Stickstoffgehalten von Spanplatten übersteigt der mögliche Beitrag des Brennstoffstickstoffes zur Gesamtmenge an N₂ nicht 3%). Unter Verwendung des spezifischen Molvolumens V_m erfolgt die Umrechnung der gemessenen in-situ Konzentrationen von Molenbruch auf Volumskonzentrationen in der Gasphase mit der Beziehung:

$$[X_k] = \frac{X_k}{V_m} \quad [mol / NI] \quad \text{Gleichung 3-47}$$

Daraus kann eine molare Freisetzungsrates berechnet werden. Zur Ermittlung der freigesetzten Menge der untersuchten Spezies j erfolgt die Skalierung der gemessenen in-situ Konzentration mit dem Produktgasstrom. Dadurch wird die momentane Freisetzungsrates r_{mol} ermittelt:

$$r_{mol,k} = [X_k] \cdot \dot{V}_{Gas} \quad [mol / s] \quad \text{Gleichung 3-48}$$

Durch Multiplikation mit dem Molgewicht wird die Massenfreisetzungsrates erhalten.

$$r_{Masse,k} = r_{mol,k} \cdot MG_k \quad [g / s] \quad \text{Gleichung 3-49}$$

Die Integration über die Zeit, bzw. bei Diskretisierung des Integrals durch Aufsummierung der einzelnen Zeitabschnitte des Versuches ergibt die gesamte (integrale) molare Freisetzung N_j der Spezies.

$$N_k = \sum_t r_{mol,k} \cdot \Delta t \quad [mol] \quad \text{Gleichung 3-50}$$

Der Gesamtmassenabbau zu einem Zeitpunkt t während des Abbrandes wird durch aufsummieren der entsprechenden Massenfreisetzungsrates erhalten. Es zeigten sich gute Übereinstimmungen der durch die Bilanzierung erhaltenen Freisetzung und dem durch die Waage gemessenen Massenverlust (siehe Abbildung 3-25). Mithilfe der molaren Freisetzung ist es in weiterer Folge möglich, die Umwandlungsgrade der Brennstoffkomponenten in Gasphasenspezies zu bestimmen.

Zur Bestimmung der molaren Umwandlungsgrade u der Brennstoffkomponente j in die Rauchgasspezies k muss berücksichtigt werden, dass die Spezies im allgemeinen auch mehrere Atome ν der Brennstoffkomponente enthalten kann. Der momentane Umwandlungsgrad einer Brennstoffkomponente j in eine Rauchgasspezies k berechnet sich dann nach folgender Formel:

$$u_{k,j} = \frac{MG_j r_{mol,k}}{\nu_k \dot{m}_j} \quad [-] \quad \text{Gleichung 3-51}$$

Ist m^0 die Brennstoffeinwaage so gilt für den molaren Gesamtumwandlungsgrad

$$u_{k,j}^{ges} = \frac{MG_j N_k}{\nu y_j m^0} \quad [-] \quad \text{Gleichung 3-52}$$

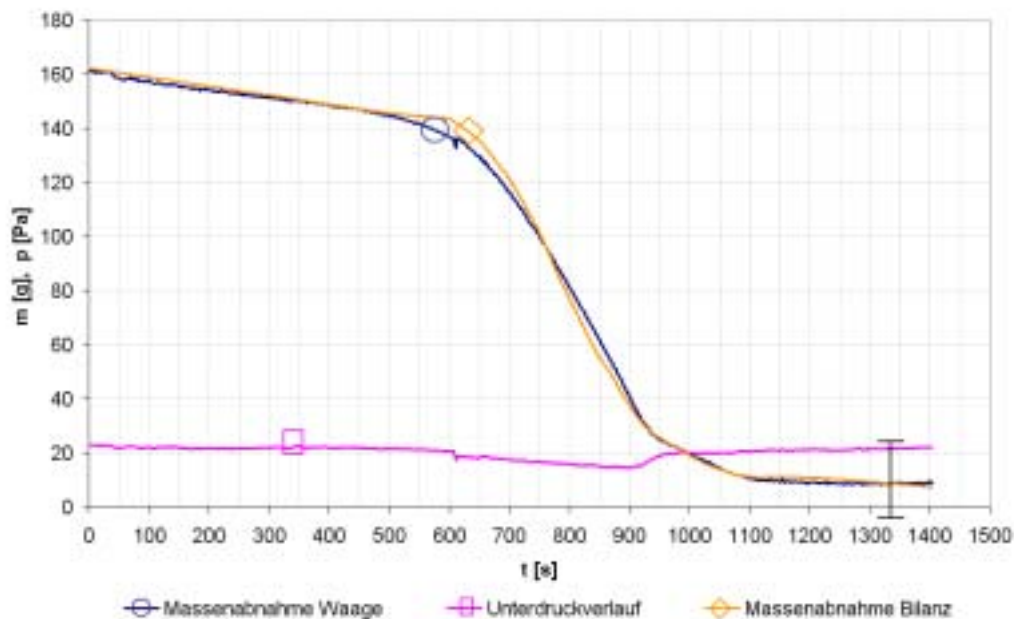


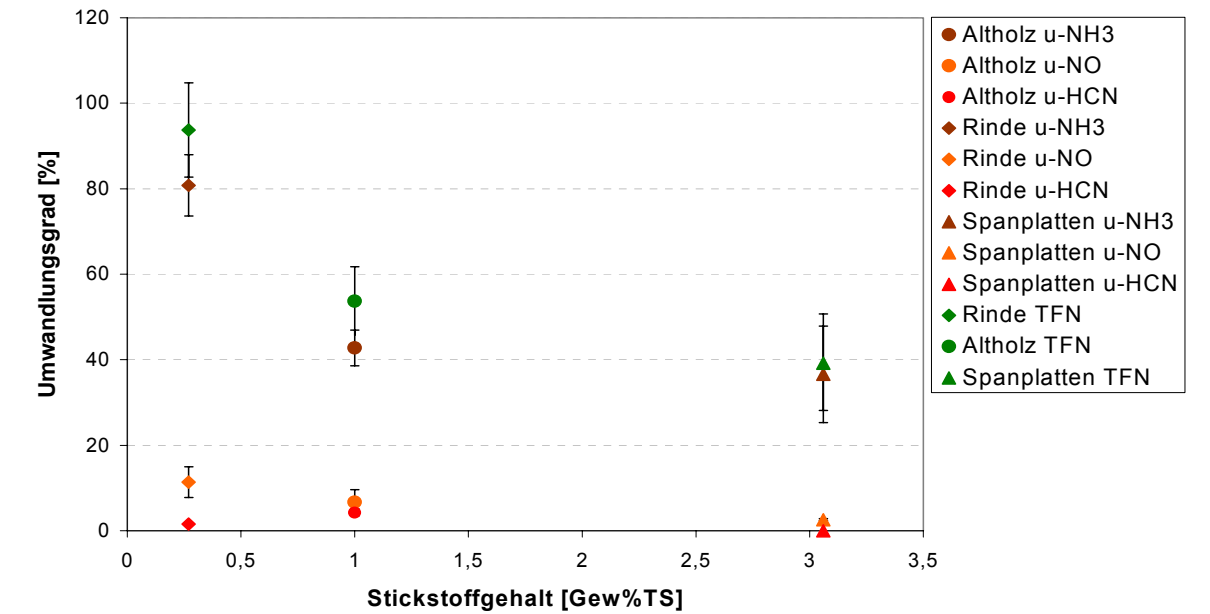
Abbildung 3-25: Gemessener Masseabbau im Vergleich mit dem über die Gasmessung bilanzierten Masseabbau

Erläuterungen: Brennstoff Rinde, Wassergehalt 30%, Primärluft 30l/min; Temperatur Primärluft 30 °C Bilanzierung über Gaskonzentrationen in-situ FTIR, Auswertung mittels gemessenen H₂O-Absorptions-Referenzspektren. Schwankungsbreite der Bilanzierung proportional zur Schwankungsbreite der in-situ FTIR-Konzentrationsmessung (10% - 20%)

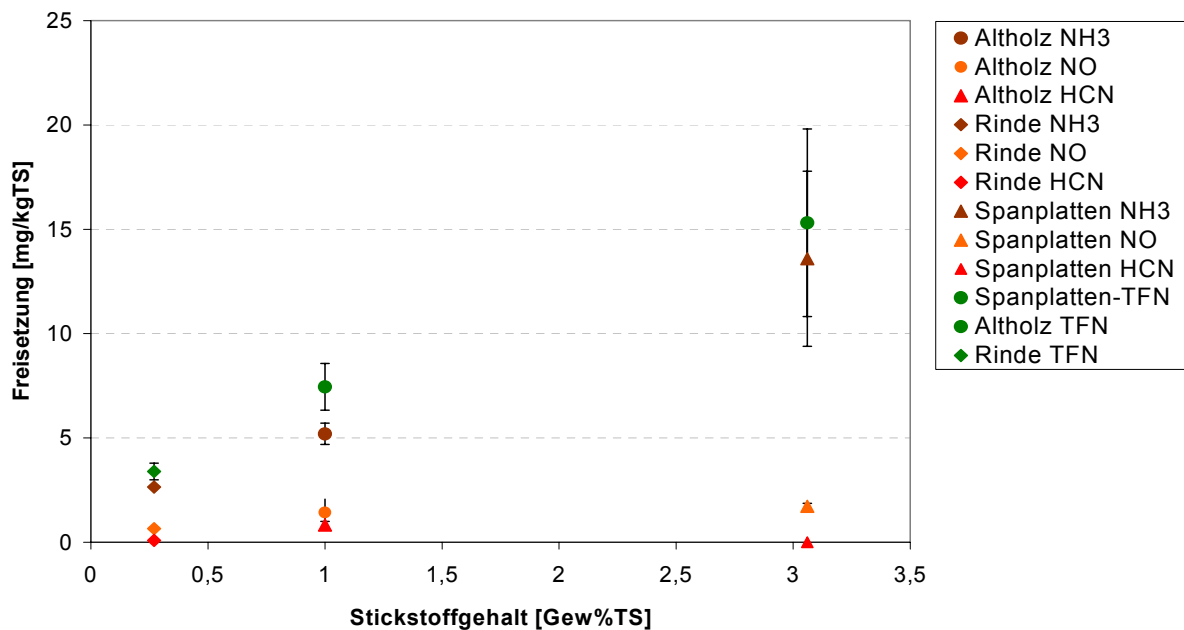
3.8 Ergebnisse Abbrandversuche – Umwandlungsgrade der Stickstoffkomponenten

Die Bestimmung der NH₃ Konzentration erfolgte mittels in-situ FTIR-Messung, NO wurde mittels CLD gemessen. Für die HCN-Messung stand bei den Abbrandversuchen mit dem Brennstoff Spanplatten nur die nasschemische Analyseverfahren zur Verfügung. Sowohl die nasschemischen Untersuchungen, als auch die bei den Brennstoffen Altholz und Rinde zusätzlich durchgeführten Messungen von HCN mittels extraktivem FTIR zeigten, dass nur geringe Mengen an HCN im Rauchgas nachweisbar waren.

Die Experimente bestätigten die Vermutung, dass die Umwandlungsgrade für Brennstoffe mit niedrigem Stickstoffgehalt höher liegen, als für Brennstoffe mit sehr hohem Stickstoffgehalt. Für NH₃ wurden für Rinde im Durchschnitt ein Umwandlungsgrad von etwa 80% festgestellt, während für Spanplatten durchschnittlich nur 36% erhalten wurde. Die NH₃-Umwandlungsgrade für Altholz lagen mit ca. 43% zwischen diesen Werten. Diese Charakteristik gilt auch für die NO Umwandlungsgrade. Bei Rinde wurden durchschnittlich 10% des Brennstoffstickstoffes in NO umgewandelt. Bei Altholz lag der Umwandlungsgrad zu NO bei 7% und bei Spanplatten wurden nur mehr etwa 1% des Brennstoffstickstoffes in NO umgewandelt. Die Umwandlungsgrade von HCN zeigen ein abweichendes Verhalten. Bei Rinde wird anteilmäßig weniger Stickstoff als HCN freigesetzt als bei Altholz, der Umwandlungsgrad stieg mit steigendem Gehalt an Brennstoffstickstoff. Eine mögliche



A



B

Abbildung 3-26: Umwandlung von Brennstoffstickstoff zu NH₃, HCN und NO

Erläuterungen: A: Umwandlungsgrade; B: Gesamtfreisetzung; Brennstoffe: Rinde mit Stickstoffgehalt 0,27 Gew%TS; Spanplatten mit Stickstoffgehalt 3,06 Gew%TS; Altholz mit Stickstoffgehalt 1,0 Gew%TS; Primärluftzufuhr: 30l/min; Temperatur Primärluft 30 °C; Bilanzierung über Gaskonzentrationen in-situ FTIR, Auswertung mittels gemessenen H₂O Absorptions-Referenzspektren; die Standardabweichung der Mittelung über die Versuchsläufe ist dargestellt; NO-Messung über CLD; HCN-Messung über extraktives FTIR für Rinde und Altholz sowie mittels nasschemischer Analyse für Spanplatten; Messung von NH₃ mittels in-situ FTIR; Mittelung über jeweils 3 Versuche mit denselben Abbrandparametern;

Erklärung liegt in der inhomogeneren Zusammensetzung und stärkeren Verunreinigung des Altholzes. Bei den Abbrandversuchen mit Spanplatten wurde durch die nasschemischen Analysen ein Umwandlungsgrad zu HCN von nahezu 0 erhalten. Die bei den Abbrandversuchen mit Rinde und Altholz zur Kontrolle durchgeführten nasschemischen Analysen bezüglich der HCN-Freisetzung bestätigten die Größenordnung der mittels extraktivem FTIR gemessenen HCN- Freisetzung.

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass für Biomassebrennstoffe die Gesamtumwandlung von TFN (Total Fixed Nitrogen) mit steigendem Gehalt an Brennstoffstickstoff abnimmt, dass es aber brennstoffspezifische Abweichungen, vor allem bei den geringen Umwandlungsraten zu HCN, gibt. Der Stickstoffgehalt des Brennstoffes stammt sowohl bei Altholz als auch bei Spanplatten zu einem Großteil nicht aus dem in die Biomasse eingebundenen N, sondern ist in verschiedenen Zusätzen, wie Leim und Bindemitteln, enthalten. Brennstoffspezifische Abweichungen müssen also bei diesen Brennstoffen in jedem Fall berücksichtigt werden. Trotz wesentlich niedriger Umwandlungsgrade für Spanplatte und Rinde wird insgesamt mehr TFN in der Gasphase nachgewiesen (siehe Abbildung 3-26, B). Die Wiederholbarkeit der Abbrandversuche bei gleichen Verbrennungsbedingungen war sehr zufriedenstellend. Die Ergebnisse wurden durch Variation verschiedener Versuchsparameter auf ihre Plausibilität hin abgesichert.

3.9 Modellbildung aus den Laborreaktorversuchen

Zur Validierung des N-Freisetzungsmodells wurden die, mit Hilfe des Modells erhaltenen, Profile mit den Ergebnissen der Laborreaktorversuche für den Brennstoff Spanplatten verglichen. Ein Vergleich der Ergebnisse des Laborreaktors mit dem Abbrandmodell für den Rost ist möglich, wenn der Zeitachse für den Abbrand im Versuchsreaktor eine Rostposition zugeordnet wird. Dies erfolgt unter der Annahme, dass auf dem Rost keine Wechselwirkungen in Längs- und Querrichtung stattfinden.

Das Profil für die Freisetzung des Leitparameters Kohlenstoff wurde äquivalent zu dem aus den Messungen an einer Rostfeuerung erhaltenen Profil gewählt (siehe Kapitel 3.2). Für das Profil der Primärluftzufuhr wurde gemäß der konstanten Zufuhr von Primärluft im Laborreaktor ein konstantes Luftprofil für die Modellberechnung angenommen. Massenstrom und Primärluftzufuhr werden entsprechend den Luftverhältnissen im Laborreaktorversuch gewählt. Die Umwandlungsgrade der einzelnen Komponenten wurden gemäß dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren aus Literaturdaten ermittelt [6] und sollten in einem weiteren Schritt mit den Ergebnissen der Laborreaktorversuche verifiziert werden.

Die Primärluftzufuhr von 30 l/min entspricht einem Luftverhältnis von $\lambda=0,8$ für die Gesamtverbrennung. Damit wurden die fixen Umwandlungsgrade für Kohlenstoff und Wasserstoff von $H \rightarrow H_2$: 30 %, $H \rightarrow CH_4$: 5 %, $C \rightarrow CO$: 20 % erhalten. Die Umwandlung des Brennstoffstickstoffes wurde mit variablen Konversionsparametern abhängig von λ_{Brst} berechnet. Die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung der Modelloptionen einer Rauchgas-Rezirkulation, Sekundärluftzufuhr und Falschluff. Die, mit diesen Einstellungen, errechneten Spezieskonzentrationen, wurden mit den Messergebnissen aus den Laborreaktorversuchen verglichen. Für die Spezies H₂O, CO₂, CO und CH₄ zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Messdaten des Laborreaktors. Insbesondere der qualitative Verlauf der Speziesfreisetzung wird gut wiedergegeben (Abbildung 3-27).

Die Freisetzung von CO₂ wird durch das Modell mit zwei Konzentrationsmaxima zu Beginn und am Ende des Verbrennungsvorganges ebenfalls richtig beschrieben, insgesamt wird jedoch im Vergleich mit den Messwerten eine um 10 % bis 30 % geringere Umwandlung des Brennstoffkohlenstoffs zu CO₂ vorhergesagt. Die Maxima der Konzentrationen werden im Modell durch den, bei niedrigen Reaktionsraten vorherrschenden, Luftüberschuss verursacht. Im Vergleich zum Experiment wird die CO-Konzentration vom Modell, vor allem in der Hauptabbrandzone und im Bereich des beginnenden Holzkohleabbrandes, höher berechnet.

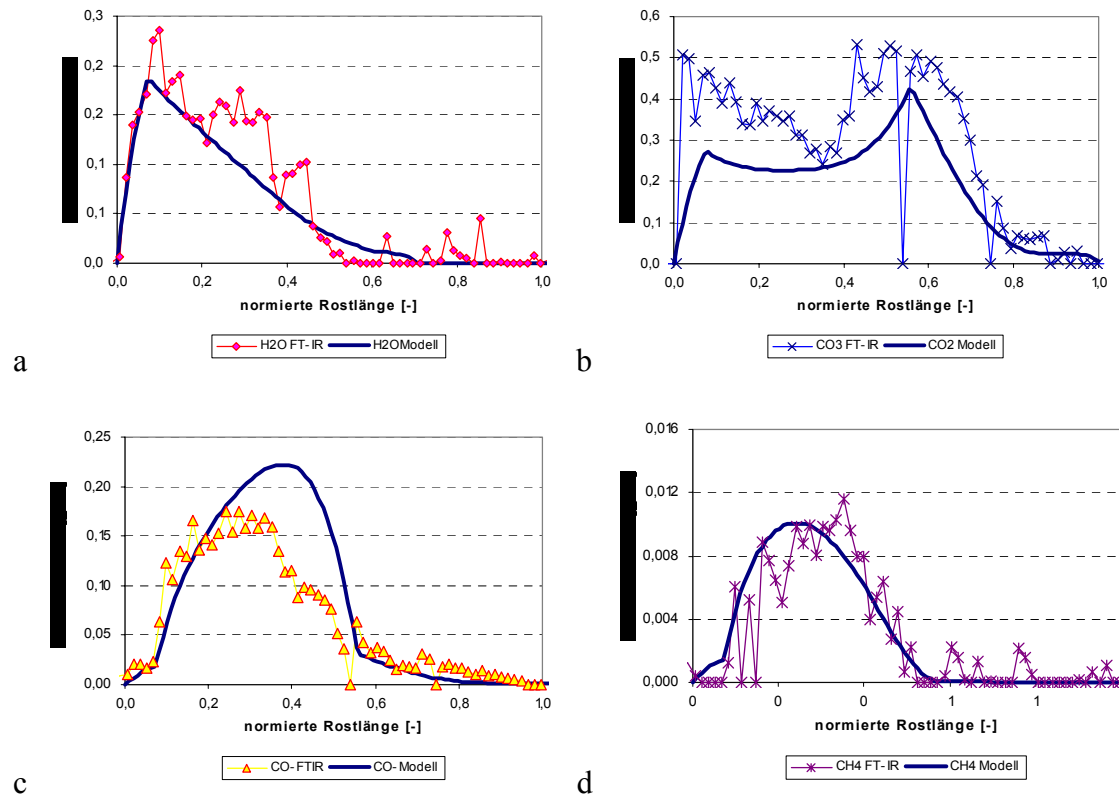


Abbildung 3-27: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die C- und H-Spezies

Erläuterung: die Spezieskonzentrationen H₂O (a), CO₂ (b), CO (c), CH₄ (d) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt, die Konzentrationsangaben beziehen sich auf feuchtes Rauchgas, ohne O₂-Normierung; die H₂ Konzentration wurde nicht gemessen sondern indirekt über die Luftverhältniszahl berechnet (siehe Kapitel 3.7.4)

Bei den Stickstoffkomponenten wurde ebenfalls eine qualitative Übereinstimmung der Modellberechnung mit den Laborreaktoraten festgestellt. Die Freisetzung von Stickstoffkomponenten in der Aufheizphase des Laborreaktors ($t < 180$ s) kann durch die Freisetzung von flüchtigen organischen Substanzen erklärt werden. Da Spanplatten einen hohen Anteil von Bindemitteln enthalten, wird angenommen, dass ein Teil dieser Bindemittel schon in der Aufheizphase freigesetzt werden. In diesem Fall ist die Freisetzung von NH₃ in Aufheizbereich ein Charakteristikum des Brennstoffes Spanplatten (siehe Abbildung 3-28, hier ist der Konzentrationsverlauf über der Versuchsdauer aufgetragen). Bei Übertragung dieser Freisetzungseigenschaft auf eine normierte Rostlänge entspricht dies einer N-Freisetzung vor der Zündung und damit einer zugeordneten negativen Rostlänge (siehe Abbildung 3-28).

NO₂ wurde durch die CLD-Messung zwar angezeigt, allerdings lag hier eine starke Querempfindlichkeit zu NH₃ vor. Die Messungen mit dem extraktiven FTIR bestätigten, dass NO₂ nur in sehr geringen Mengen im Gasgemisch über der Brennstoffschicht nachweisbar ist, deshalb wurde diese Komponente für die Modellierung vernachlässigt.

Ein wesentliches Ergebnis der Abbrandversuche war, dass sich die im Laborreaktor gemessene HCN-Freisetzung stark von publizierten HCN-Umwandlungsgraden unterscheidet. Im Projektjahr 1 war dieses Ergebnis noch nicht durch zusätzlichen Messungen abgesichert und es wurde angenommen, dass die Zusammensetzung der Additive der Spanplatten einen starken Einfluss auf die HCN-Freisetzung hat. Aus diesem Grund wurde das Modell so gestaltet, dass das HCN/NH₃-Verhältnis vorgegeben werden kann. Wird das gesamte freigesetzte HCN der Modellrechnung in NH₃ umgerechnet, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen für den Brennstoff Spanplatten (Abbildung 3-29). Die Messungen der HCN-Freisetzung die bei den Abbrandversuchen von Rinde und Altholz in Projektjahr 2 durchgeführt werden konnten, bestätigten die deutlich geringeren Umwandlungsgrade von Brennstoff-N zu HCN gegenüber den Literaturdaten.

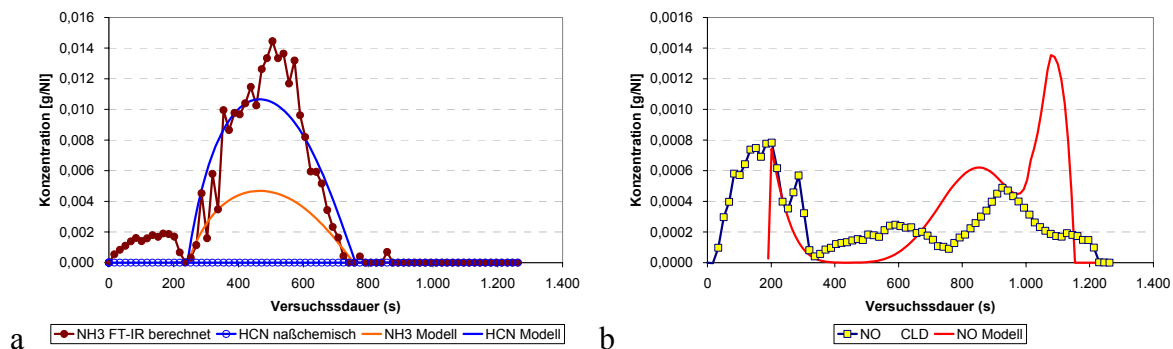


Abbildung 3-28: Brennstoff Spanplatten: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die N-Spezies

Erläuterungen: die Spezieskonzentrationen NH₃ (a) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt, HCN (a) extraktiv mittels nasschemischer Analyse, sowie NO (b) mittels CLD-Verfahren; Konzentrationen aufgetragen gegen die Abbrandzeit im Laborreaktorversuch; NH₃ und NO Bildung vor der Zündung der Schüttschicht bei t=180 s

Die Bildung von NO wird qualitativ mit zwei Konzentrationsspitzen in den sauerstoffreichen Zonen zu Beginn und am Ende des Abbrandes ebenfalls richtig beschrieben. Allerdings wird in der Hauptreaktionszone des Laborreaktors auch NO gemessen, während das Modell hier keine Freisetzung von NO vorhersagt. Um die Modellparameter der Stickstofffreisetzung anzupassen, wurden die Umwandlungsraten von Keller so abgeändert, dass kein HCN entsteht und die Umwandlungsrate zu NH₃ um genau diesen Faktor erhöht wird. Für die Bildung von NO wurden die Umwandlungsraten von Brennstoff-N zu NO insgesamt um ca. 2 % abgesenkt und es wurde eine minimale NO-Umwandlungsrate von 0,5% für geringe λ eingeführt. Mit den in Tabelle 3-6 angeführten Modellparametern wurde eine akzeptable Übereinstimmung der berechneten Stickstoffumwandlung des Modells mit den Laborreaktordaten erzielt.

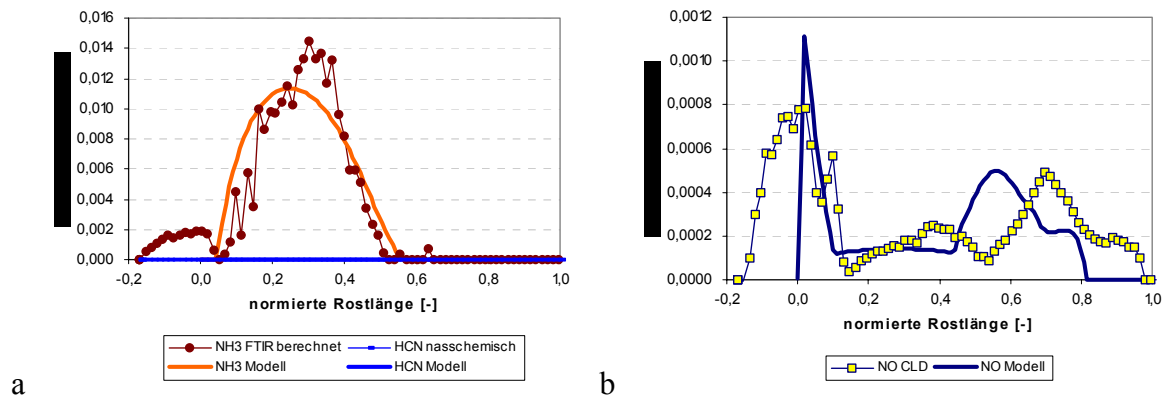


Abbildung 3-29: Brennstoff Spanplatten: Vergleich von Laborreaktordaten mit der Modellrechnung nach Anpassung der Modellparameter für die N - Spezies

Erläuterungen: die Spezieskonzentrationen NH₃ (a) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt, HCN (a) extraktiv mittels nasschemischer Analyse, sowie NO (b) extraktiv mittels CLD-Verfahren.

Die vom Modell beschriebenen Konzentrationsverläufe, sowie die Größenordnung der Bildung von NH₃ und NO weisen dabei eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laborreaktorversuche auf (siehe Abbildung 3-29). Als einzige Ausnahme tritt bei den Laborreaktorversuchen eine Bildung von flüchtigen Stickstoffverbindungen vor Einsetzen der Pyrolysereaktion auf, die vom Modell nicht vorhergesagt werden kann. Wie schon besprochen wird angenommen, dass es sich um die Freisetzung einer leichtflüchtigen Fraktion von Bindemitteln handelt. Dieses Verhalten, eine Freisetzung von TFN vor der Zündung der Schüttschicht, ist eine Eigenheit des Brennstoffes Spanplatten. Bei Rinde und Altholz konnte eine Freisetzung von Stickstoffkomponenten vor der Zündung nur in wesentlich geringerem Ausmaße beobachtet werden, beziehungsweise liegt sie in der Größenordnung der auftretenden Messunsicherheit.

Im 2. Projektjahr wurden Laborreaktorversuche mit den Brennstoffen Rinde und Altholz durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden wieder mit den Modellergebnissen verglichen. Die Umwandlung der Brennstoffkomponenten C und H wurde analog zur Berechnung für Spanplatten mit fixen Umwandlungsgraden durchgeführt. Für den Brennstoff Rinde wird der Verlauf des Abbrandes durch das empirische Abbrandmodell zufriedenstellend wiedergegeben. Für H₂O liefert das Abbrandmodell ein Maximum bei etwa 20% der Ausbrandlänge, während die Messwerte eher auf einen über einen gewissen Bereich konstante Konzentration von H₂O hindeuten. Die Entstehung von CO₂ wird durch das Modell leicht zeitverzögert, jedoch in der richtigen Größenordnung beschrieben. Berücksichtigt man die höheren Kohlenwasserstoffe, die durch die Messung mit dem extraktiven FTIR im Rauchgas nachgewiesen wurden, so liegt der durch das Modell berechnete CH₄-Wert näher an der gesamten Freisetzung von Kohlenwasserstoffen. Der Umwandlungsgrad H→CH₄ wurde daher auf dem Wert von 5% belassen, da dann durch das Modell die stöchiometrischen Verhältnisse auch annähernd richtig wiedergegeben werden (Abbildung 3-30). Die CO Konzentration für Rinde wird im Vergleich zu den Abbrandversuchen im Hauptabbrandbereich zu niedrig vorhergesagt. Dies kann auf Abweichungen des im Modell verwendeten idealisierten Freisetzungsverhaltens der Brennstoffkomponenten vom realen Masseabbau im Versuch zurückgeführt werden. Vergleicht man die, während des

Abbrandversuches gemessenen Luftverhältnisse mit den entsprechenden Luftverhältnissen im Modell, so erkennt man, dass gerade im Bereich mit abweichenden CO Konzentrationen auch die Luftverhältnisse entsprechende Abweichungen aufweisen.

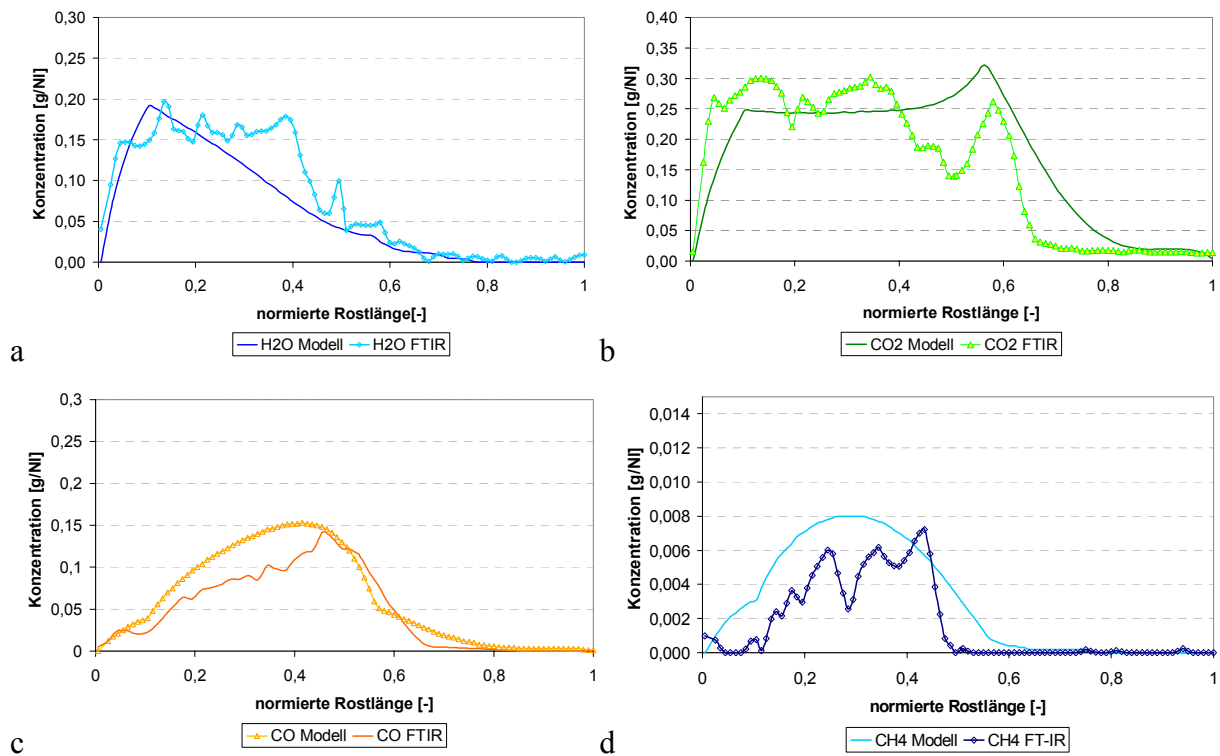


Abbildung 3-30: Brennstoff Rinde: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die C- und H-Spezies

Erläuterung: die Spezieskonzentrationen H₂O (a), CO₂ (b), CO (c), CH₄ (d) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt, die Konzentrationsangaben beziehen sich auf feuchtes Rauchgas, ohne O₂-Normierung. ; die H₂ Konzentration wurde nicht gemessen sondern indirekt über die Luftverhältniszahl berechnet (siehe Kapitel 3.7.4)

Um die Freisetzung von Brennstoff-N zu beschreiben wurden die durch das in Kapitel 3.3 beschriebene Näherungsverfahren erhaltenen Umwandlungsgrade weiter angepasst. Im Vergleich mit Literaturdaten mussten die Umwandlungsgrade für NH₃ wesentlich erhöht werden um eine angemessene Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zu erhalten, dafür wurden für die Freisetzung von HCN im Vergleich zu den Literaturdaten deutlich niedrigere Umwandlungsgrade erhalten (Abbildung 3-31). Der NO-Konzentrationspeak zu Beginn des Abbrandes von Rinde konnte durch das Modell nicht vollständig erfasst werden. Möglicherweise liegt hier ein brennstoffspezifisch abweichendes Verhalten mit variierenden Freisetzungprofilen aus dem Brennstoff gegenüber den im Modell verwendeten idealisierten Freisetzungprofilen (siehe Kapitel 3.2) vor.

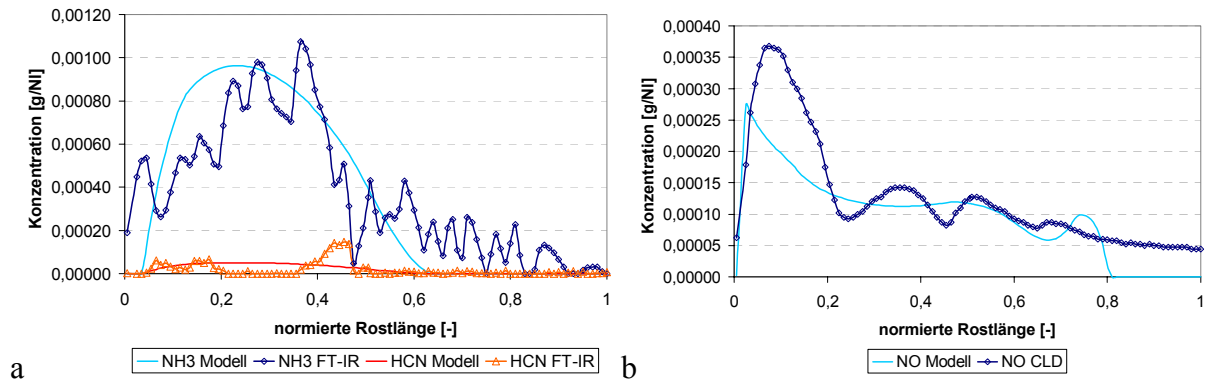


Abbildung 3-31: Brennstoff Rinde: Vergleich von Laborreaktordaten mit der Modellrechnung nach Anpassung der Modellparameter für die N - Spezies

Erläuterungen: die Spezieskonzentrationen NH₃ (a) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt, HCN (a) mittels extraktivem FTIR, sowie NO (b) extraktiv mittels CLD-Verfahren; die Konzentrationsangaben beziehen sich auf feuchtes Rauchgas, ohne O₂-Normierung

Durch Erhöhung der Umwandlungsgrade von Brennstoff N zu NO um 10% konnte jedoch ein qualitativ richtiger Verlauf der NO-Konzentration über dem Brennstoffbett erzielt werden. Damit liegt auch die durch das Modell berechnete Gesamtumwandlung zu NO in der richtigen Größenordnung. Die angepassten Umwandlungsparameter sind in Tabelle 3-6 angegeben.

Der Vergleich der Modellberechnung mit den Laborreaktorexperimenten für den Brennstoff Altholz brachte ebenfalls eine qualitativ akzeptable Übereinstimmung, jedoch werden in diesem Fall etwas zu hohe Konzentrationen von CO₂ sowie eine deutlich unterschiedliche Charakteristik der CO Freisetzung erhalten, da wiederum in der Hauptabbrandzone und im Bereich des beginnenden Holzkohlenabbrandes deutlich zu hohe CO-Konzentrationen berechnet wurden. Diese Abweichung kann, wie später noch genauer erläutert wird, aus einer Abweichung von dem im Modell angenommenen Abbauverhalten des Brennstoffes erklärt werden (Abweichung des stöchiometrischen Verhältnisses im Abbrandversuch und in der Modellberechnung – siehe Abbildung 3-34). Wie bereits beim Modellvergleich für Rinde diskutiert, wurden die Umwandlungsgrade für die Spezies H₂O, CH₄, CO und CO₂ beibehalten. Für CH₄ werden auch bei Altholz mit einem Umwandlungsgrad von H₂→CH₄ von 5% tendenziell etwas zu hohe CH₄-Konzentrationen erhalten. Die Beibehaltung des Umwandlungsparameters für CH₄ wird damit begründet, dass freigesetzte höhere Kohlenwasserstoffe bisher nicht durch das Modell berücksichtigt werden und auf diese Weise vorerst näherungsweise durch die Modellierung wiedergegeben werden können.

Auch für Altholz wurden die Parameter der Näherungslösungen für die Stickstoffumwandlung an die Versuchsdaten angepasst (Abbildung 3-33). Im Vergleich zu den Umwandlungsparametern aus Literaturdaten (Tabelle 3-1) konnten die Umwandlungsgrade für NO ohne Anpassung übernommen werden. Wie bei Rinde mussten die Umwandlungsgrade für NH₃ deutlich erhöht und die Umwandlungsgrade von Brennstoff N zu HCN wesentlich verringert werden. Die angepassten Modellparameter für die Brennstoffe Spanplatten, Altholz und Rinde sind in Tabelle 3-6 angeführt. Im Vergleich zu Literaturdaten wurden die Umwandlungsgrade zu NH₃ durchgängig erhöht, während für alle Brennstoffe deutlich niedrigere HCN-Umwandlungsgrade erhalten wurden.

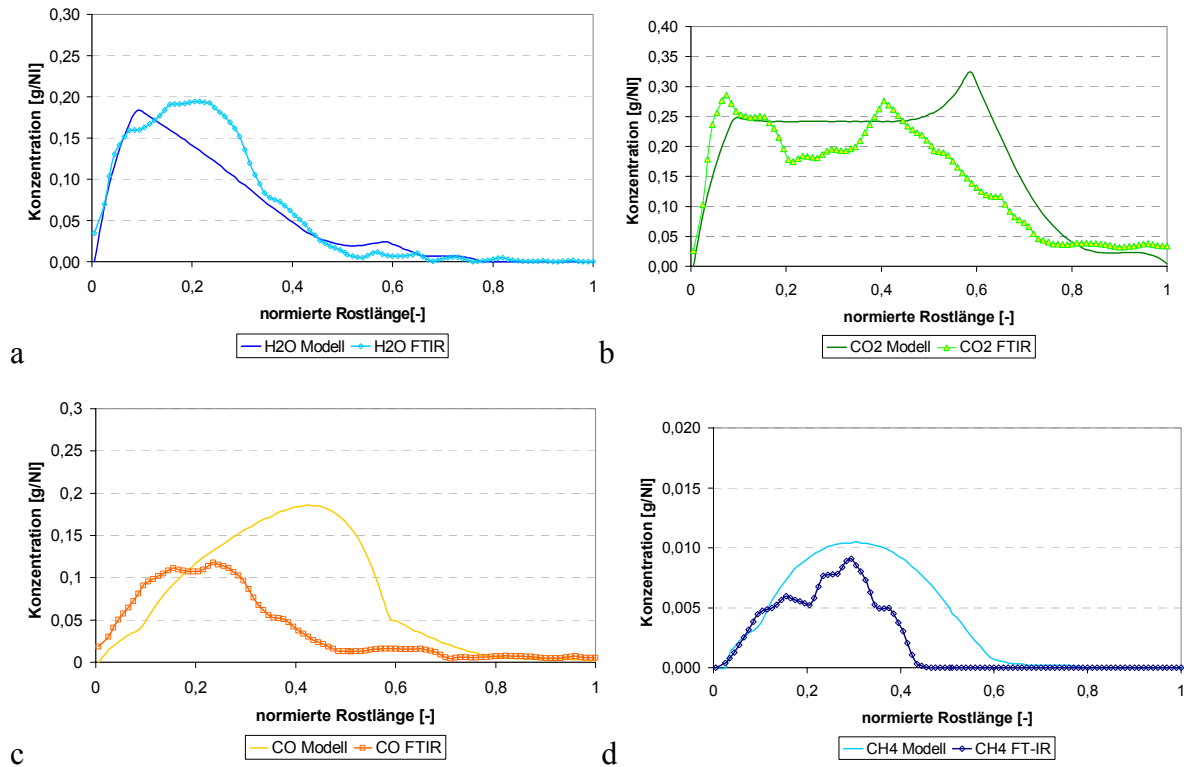


Abbildung 3-32: Brennstoff Altholz: Vergleich der gemessenen Konzentrationen aus den Laborreaktorversuchen mit den vorhergesagten Konzentrationen der Modellrechnungen für die C- und H-Spezies

Erläuterung: die Spezieskonzentrationen H₂O (a), CO₂ (b), CO (c), CH₄ (d) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt; die Konzentrationsangaben beziehen sich auf feuchtes Rauchgas, ohne O₂-Normierung; die H₂ Konzentration wurde nicht gemessen sondern indirekt über die Luftverhältniszahl berechnet (siehe Kapitel 3.7.4)

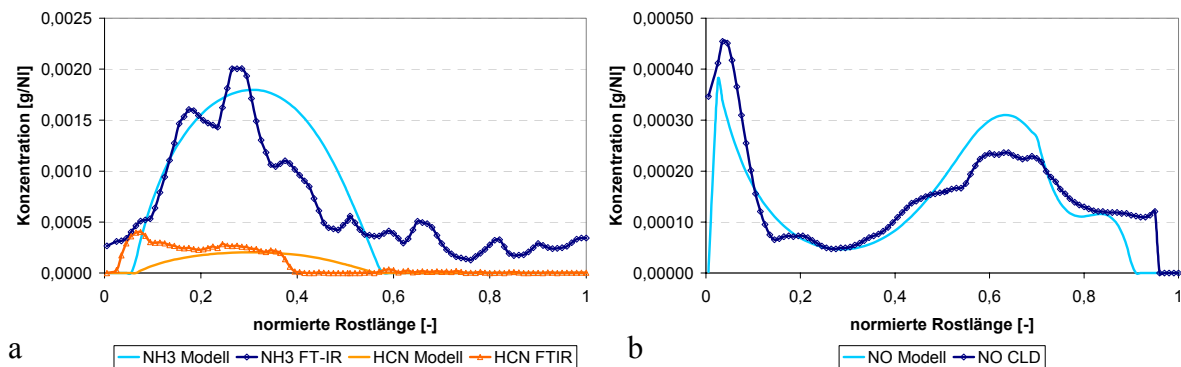


Abbildung 3-33: Brennstoff Altholz: Vergleich von Laborreaktordaten mit der Modellrechnung nach Anpassung der Modellparameter für die N - Spezies

Erläuterungen: die Spezieskonzentrationen NH₃ (a) wurden mit in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie bestimmt, HCN mittels extraktivem FTIR, sowie NO (b) mittels CLD-Verfahren; die Konzentrationsangaben beziehen sich auf feuchtes Rauchgas, ohne O₂-Normierung.

In den betrachteten Fällen konnte das empirische Abbrandmodell die Freisetzung von Gasphasenspezies aus dem Brennstoffbett mit zufriedenstellender Genauigkeit wiedergeben. Die aufgetretenen Abweichungen betreffen vor allem eine zu hohe Umwandlung in CO und CH₄. Vergleicht man die während des Abbrandes herrschenden Luftverhältnisse (siehe Abbildung 3-34), so erkennt man, dass in den Abbrandversuchen die stöchiometrischen Luftverhältnisse etwas über den stöchiometrischen Luftverhältnissen der Modellrechnung lagen. Ein Teil der auftretenden Abweichungen kann dadurch erklärt werden. Betrachtet man etwa die, durch das Modell im Vergleich zum Versuch zu hoch berechnete CO-Umwandlung in der Hauptabbrandzone für den Brennstoff Altholz, so erkennt man, dass in diesem Bereich beim Versuch ein deutlich höheres Luftverhältnis herrschte und damit eine niedrigere CO-Konzentration im Rauchgas zu erwarten war. Insgesamt werden die stöchiometrischen Verhältnisse während des Abbrands, im Rahmen der Bandbreite von Variationen der Versuchsläufe, jedoch gut wiedergegeben.

Die Abweichungen für das Luftverhältnis zwischen Modellberechnung und Abbrandversuchen weisen jedoch auf in der Praxis auftretende Abweichungen von den im Modell verwendeten idealen Abbau- und Freisetzungverhalten der Brennstoffkomponenten hin. Bei den vorliegenden Versuchen wurden die durch die idealisierten Modellabbaukurven vorgegebenen Luftverhältnisse in der Hauptabbrandzone nicht ganz erreicht, wobei eingeräumt werden muss, dass in dieser Zone der Messbereich des ZrO₂-Sensors ($\lambda < 0,6$) verlassen wurde und somit keine gesicherten Messwerte über die im Minimum erreichten Luftverhältnisse vorliegen. Für zukünftige Versuche sind jedoch in diesem Bereich weitere Verbesserungen des Messaufbaues geplant (zusätzliche H₂-Messung, zusätzliche ZrO₂ Sonde nach Verdünnung), um die auftretenden Abweichungen genauer eingrenzen zu können.

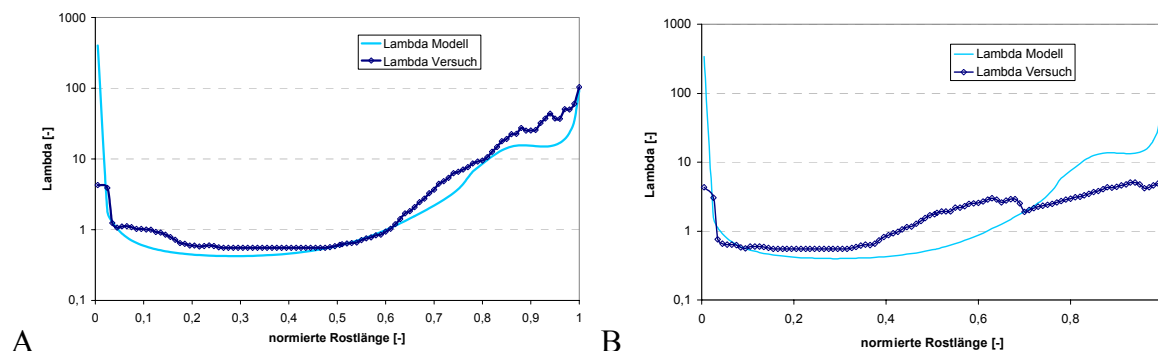


Abbildung 3-34: Stöchiometrisches Luftverhältnis während des Abbrandes im Laborreaktor – Vergleich zwischen Experiment und Modellierung

Erläuterungen: A: Brennstoff Rinde; B: Brennstoff Altholz; Lambda Versuch: mittels ZrO₂-Sensor gemessener Wert – Messgrenze der Sonde bei $\lambda=0,6$; Lambda Modell: aus den Elementbilanzen errechneter Wert; für den Brennstoff Spanplatten stand noch keine ZrO₂ Sonde zur Verfügung.

Tabelle 3-6: Modellparameter für die Stickstoffumwandlung nach Anpassung an die Messdaten der Laborreaktorversuche

Erläuterungen: der Umwandlungsgrad der einzelnen Komponenten berechnet sich nach der Formel $u = k\lambda + d$ (siehe Kapitel 3.3)

Brennstoff	NO k	NO d	NH ₃ k	NH ₃ d	HCN k	HCN d
Spanplatten	14,5	-6,4	-101,8	92,9	0	0
Rinde	40,8	-8,1	-125,2	146,0	-4,0	4,9
Altholz	19,1	-7,0	-120,3	95,2	-10,2	7,1

3.10 Diskussion und Schlussfolgerungen

Das im Rahmen des vorliegenden Projektes entwickelte empirische Abbrandmodell unterteilt das Brennstoffbett in Sektoren, in denen der Abbrand des Biomasse Brennstoffes durch einen 2-stufigen Prozess – der Freisetzung der Brennstoffkomponenten und der darauf folgenden Umwandlung dieser Brennstoffkomponenten durch Reaktion mit dem zugeführten Primärluftgemisch. Im übrigen wird der Rostsektor als “Black Box” betrachtet, d.h. es erfolgt keine weitere Unterteilung des Biomasseabbrandes in Trocknung, Vergasung und Holzkohleabbrand, sondern alle Rostsektoren werden durch das Modell einheitlich behandelt.

Dies entspricht der Annahme, dass in einer vertikalen Schicht des Brennstoffbettes im Allgemeinen alle der genannten Prozesse parallel, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß ablaufen. Im vorliegenden Modell wird das Abbauverhalten des Brennstoffes, also auch die Trocknung, durch die normierten Freisetzungsprofile für die Brennstoffkomponenten vorgegeben. Als grundlegende Modellannahmen werden ein für verschiedene Biomassebrennstoffe gültiges Abbauverhalten der Brennstoffkomponenten, sowie ein von den Luftverhältnissen im Brennstoffbett abhängiges Umwandlungsverhalten der Brennstoffkomponenten in Rohgasspezies getroffen. Dadurch wird das komplexe Problem des Abbrandes von Biomasse-Schüttschichten extrem reduziert. Diese Reduktion erlaubt die Charakterisierung des Abbau und Freisetzungsverhaltens über wenige empirisch bestimmte Parameter. Um die technische Anwendbarkeit des Modells für weiterführende Simulationen der Gasphasenverbrennung zu gewährleisten, wurden Rauchgasrezirkulation und gestufte Luftzufuhr in der Berechnung berücksichtigt. Es ist im Modell möglich, eine geteilte Zufuhr von rezirkuliertem Rauchgas unter dem Rost und direkt in den Feuerraum zu beschreiben. Der Abgleich der Energiebilanz erfolgt durch Erwärmung des so errechneten Rohgasgemisches mit dem parallel zum Masseabbau freiwerdenden Heizwert des Brennstoffes. Die Ergebnisse der Modellierung werden zur Visualisierung und Weiterverarbeitung in einer Reihe von Dateiformaten ausgegeben, unter anderem können sie auch direkt als Randbedingungen für eine weiterführende CFD-Simulation eingesetzt werden.

Um das entwickelte Modell zu verifizieren und Parameteranpassungen für verschiedene, für die Praxis relevante, Biomasse-Brennstoffe durchzuführen, wurden in ein einem Laborreaktor umfangreiche Abbrandversuche durchgeführt. Dies erfolgte unter der Annahme, dass eine Übertragung des Abbrandverhaltens im Laborreaktor auf das Verhalten einer Schüttschicht in

Rostfeuerungen möglich ist. Durch den Vergleich der Ergebnisse der Abbrandversuche mit den Modellberechnungen konnten die grundlegenden Modellannahmen im wesentlichen bestätigt werden. Für die Rauchgaspezies CO₂, CO, H₂O und CH₄ ergaben die Modellberechnungen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Messungen am Laborreaktor. Abweichungen traten insbesondere im vorhergesagten CO- zu CO₂-Verhältnis auf, wobei die Freisetzung von CO vom Modell als zu hoch vorhergesagt wurde. Dieses Verhalten weist auf Abweichungen der Abbrandgeschwindigkeit von den – aus Untersuchungen an Rostfeuerungen gewonnenen – idealisierten Freisetzungprofilen des Modells hin. Vom Modell werden derzeit die Spezies CO₂, CO, CH₄, H₂O, O₂, H₂, N₂, NH₃, NO und HCN betrachtet. Bei den Abbrandversuchen konnte die Beschränkung auf diese Spezies bestätigt werden. Obwohl durch Messungen mittels extraktivem FTIR unter anderem auch noch geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe und N₂O nachgewiesen wurden, können die freigesetzten Mengen dieser Spezies für den vorliegenden Modellzweck vernachlässigt werden.

Ein wesentlicher Teil der Modellierung besteht in der Beschreibung der Umwandlung des freigesetzten Brennstoff-N zu den Gasphasenspezies NH₃, HCN und NO. Das Modell geht auch hier davon aus, dass die Umwandlungsgrade von den Luftverhältnissen abhängig sind, allerdings wurden hier für die Brennstoffsorten Rinde, Altholz und Spanplatten einzeln abgestimmte Umwandlungsfunktionen experimentell ermittelt. Ein entscheidendes Ergebnis der durchgeführten Abbrandversuche war, dass – entgegen der aus Literaturangaben gewonnenen ursprünglichen Annahme – im Rohgas über dem Brennstoffbett nur sehr geringe Mengen von HCN nachweisbar waren. Dieses Ergebnis wurden sowohl durch Messungen mittels extraktivem FTIR als auch durch nasschemische Analysen erhalten. Als Konsequenz daraus mussten im Zuge der Parameteranpassung für die untersuchten Brennstoffe entsprechende Korrekturen der NH₃, HCN und NO Umwandlungsparameter vorgenommen werden. Die Abbrandversuche bestätigten auch die Tendenz abnehmender Umwandlungsgrade mit steigenden Stickstoffgehalten der Brennstoffe. Um auch für Brennstoffe, für die noch keine Anpassung der Umwandlungsparameter durchgeführt wurde, eine Abschätzung hinsichtlich der zu erwartenden Freisetzung von NO_x-Vorläufersubstanzen geben zu können, wurde in das Modell die Möglichkeit implementiert, die zu erwartenden Umwandlungsfunktionen (abhängig von λ) anhand des Brennstoffstickstoffgehaltes abzuschätzen (siehe Kapitel 3.2).

Der Vorteil der einfachen und für die praktische Anwendung robusten Grundstruktur des Modells bringt auf der anderen Seite auch gewisse Nachteile mit sich. Insbesondere können Abweichungen vom als ideal angenommen Abbauverhalten in einem Brennstoffbett nicht gut beschrieben werden. Dies beinhaltet vor allem die Beschreibung der Trocknungsvorgänge bei Brennstoffen mit unterschiedlichem Wassergehalt, wo zur Zeit noch jeweils die Freisetzungprofile von Hand angepasst werden müssen, um den Trocknungsprozess zufriedenstellend zu beschreiben. Weiters ist eine Verbesserung und Verfeinerung des Modells hinsichtlich einer Berücksichtigung des Strahlungseinflusses aus dem Feuerraum, sowie der Vorhersage der Zündung und Abbrandgeschwindigkeit anzustreben. Trotz der vereinfachenden Modellannahmen muss zusammenfassend festgestellt werden, dass das im Rahmen dieses Projektes entwickelte empirische Abbrandmodell den Verlauf von Brennstoffabbau und Speziesfreisetzung aus der Brennstoffschüttung zufriedenstellend gut wiedergeben kann, und durch die einfache und robuste Modellierung in Verbindung mit den kurzen Berechnungszeiten für die praktische Anwendung gut geeignet ist.

Eine weitere Verfeinerung und Verifikation des empirischen Modells erscheint sinnvoll. In folgenden Bereichen kann eine Verbesserung des Modells und eine Absicherung der vorgestellten Ergebnisse erzielt werden:

1. Erweiterung des Modells um ein Trocknungsmodell, um die Beschreibung des Abbrandes von Brennstoffen mit unterschiedlichen Wassergehalten zu verbessern.
2. Erweiterung des Modells durch zusätzliche Funktionen zur Vorhersage von Zündzeiten und Abbrandgeschwindigkeiten sowie Ausbrandlängen.
3. Probennahmen aus dem Brennstoffbett von Biomasse-Rostfeuerungen und Untersuchungen hinsichtlich der Trocknung und der Freisetzung der Brennstoffkomponenten C, H, O und N für verschiedene Festbett-Feuerungstechnologien, Betriebszustände und Brennstoffe.
4. Messungen der Rohgaszusammensetzung direkt über dem Brennstoffbett von Festbettfeuerungen mittels in-situ FTIR und extraktivem FTIR. Vergleich der Speziesfreisetzung für verschiedene Festbett-Feuerungstechnologien, Brennstoffe und Betriebszustände.
5. Prüfung des empirischen Modells durch Vergleich mit komplexeren Abbrandmodellen. Vereinfachung von Ergebnissen dieser komplexen Modelle, um daraus Näherungsfunktionen für zusätzliche Funktionalitäten des vorliegenden Modells herzuleiten.

Eine Ausweitung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells auf zusätzliche Brennstoffkomponenten ist prinzipiell möglich. Dazu gehören Schwefel, Chlor sowie aschebildende und leicht flüchtige Komponenten. Diese Komponenten spielen eine wesentliche Rolle bei den in der Feuerung ablaufenden Korrosions- und Depositionsvorgängen.

Für zukünftige Abbrandversuche mit dem Laborreaktor wird der Einsatz einer H₂-Messung geplant, da damit die Massenbilanzierung im unterstöchiometrischen Bereich des Abbrandes erheblich verbessert und abgesichert werden kann. Zur Zeit kann die H₂-Konzentration nur indirekt aus den Messwerten der ZrO₂-Sonde berechnet werden. Eine weitere Verbesserung der Versuche kann durch eine Erweiterung und Anpassung der Auswertebibliotheken für das nun zur Verfügung stehende extraktive FTIR erreicht werden. Damit könnte ein Vergleich der extraktiven Messung mit den mittels in-situ FTIR aufgenommenen Freisetzungsprofilen durchgeführt werden, was eine weitere Absicherung der Versuchsergebnisse bedeuten würde.

4 Evaluierung verschiedener Verbrennungsmodelle hinsichtlich ihrer Eignung als CFD-NO_x-Postprozessor

Die detaillierte Modellierung von NO_x-Reaktionen in Verbrennungssystemen erfordert eine Simulation der turbulenten Strömung, der Reaktionskinetik und deren Wechselwirkung. Mehrere hundert Elementarreaktionen sind zur Beschreibung der NO_x-Kinetik notwendig. Bis jetzt war es noch nicht möglich, solche generellen und detaillierten Reaktionsmechanismen in

Kombination mit CFD-Simulationen zu verwenden. Mit der ISAT-Technologie (in-situ adaptive tabulation) zur Tabellierung von Reaktionsmechanismen ist es möglich, Berechnungszeit-Reduktionen um einen Faktor 100 zu erzielen. Trotzdem gibt es nach wie vor Restriktionen hinsichtlich der Implementierung in die kommerzielle CFD-Software Fluent und Berechnungszeit, auf die in diesem Kapitel eingegangen wird. In dieser umfassenden Literaturstudie wurde die prinzipielle Möglichkeiten der Implementierung eines NO_x-Postprozessors in die CFD-Simulationsroutinen untersucht.

Die überwiegende Anzahl von Verbrennungsprozessen in technischen Anwendungen ist von turbulenter Natur. In turbulenten reaktiven Strömungen überlagern sich die Problemstellungen der Reaktionskinetik und der Modellierung turbulenter Strömungen. Die mathematische Beschreibung dieses Problems ist weitaus schwieriger als die Modellierung von reaktionskinetischen Vorgängen in räumlich homogenen Systemen (oder auch laminaren Strömungen) einerseits und die Modellierung von chemisch inerten, turbulenter Strömungen andererseits. Neben der Simulation der turbulenten Strömung ist auch die mathematische Beschreibung des Einflusses der Turbulenz auf die Reaktionskinetik zu bewältigen. Das sogenannte chemische Schließungsproblem der Turbulenz ist ein zentrales Thema der Verbrennungsmodellierung in turbulenten Strömungen. Darunter versteht man die Modellierung des Quell-/Senkenterms einer skalaren Transportgleichung, die in Abhängigkeit des physikalisch/chemischen Zustandsraumes den Umsatz der transportierten Größe beschreibt. Für den Quellterm S_n in der Speziestransportgleichung (bzw. Transportgleichung des Massenbruchs Y_n [kg/kg]) der n-ten Spezies:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_n)}_{\text{Zeitabhängiger Term}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_n)}_{\text{Konvektionsterm}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_{n,m} \frac{\partial \rho Y_n}{\partial x_j} \right)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{S_n}_{\substack{\text{Quellterm Speziestransportgleichung,} \\ \text{chemische Bildungsrate}}}, \text{Gleichung 4-1}$$

welcher der chemischen Bildungsrate $\dot{\omega}_n$ entspricht, gilt aufgrund stark nichtlinearer Zusammenhänge (insbesondere für den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate):

$$\overline{S_n(Y_n, T_n)} \neq S_n(\tilde{Y}_n, \tilde{T}) \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Das heißt in Worten, dass der mit den Momentanwerten von Speziesmassenbruch Y_n und T berechnete und gemittelte chemische Quellterm S_n der n-ten Spezies ungleich ist dem Quellterm S_n , berechnet mit den Mittelwerten des Speziesmassenbruchs Y_n und der Temperatur T . Für einen Überblick über mögliche Ansätze zur Schließung der chemischen Quellterme sei auf Libby und Williams [7] verwiesen.

Für die Modellierung von chemischer Kinetik in turbulenten Flammen gibt es verschiedene Ansätze mit Unterschieden in Formalismus und Komplexität.

Dies sind:

Direkte Numerische Simulation (DNS)

Large Eddy Simulation (LES)

Statistische Methoden - Probability Density Function (Presumed PDF, Transported PDF)

Momenten-Methoden (Wirbelzerfallsmodelle: Eddy Dissipation Methode, Eddy Dissipation Concept).

Die Modellansätze seien nun unter dem Gesichtspunkt der Eignung als Brennstoff-NO_x-Postprozessor für die Simulation von Biomasse-Rostfeuerungen diskutiert.

Eine detaillierte Übersicht findet sich z.B. in [8, 9] sowie in Lehrbüchern zur Verbrennungstechnologie [10, 11, 12]. Die wichtigste Untergruppe der Verbrennungsmodelle (Modelle, welche die Interaktion von Turbulenz und Reaktionskinetik beschreiben) ist jene der Wirbelzerfallsmodelle, welche zu den Momentenmethoden gehören. Diese sind relativ einfach in ihrer mathematischen Beschreibung, universell einsetzbar und werden für industrielle Anwendungen besonders häufig eingesetzt. Für komplexe dreidimensionale Feuerraumgeometrien mit unterschiedlichsten Verbrennungsbedingungen, wie für Rostfeuerungen, ist dieses Modell derzeit am besten für die Verbrennungssimulation geeignet. Aus diesem Grund wird dieses Modell hinsichtlich seiner Eignung für einen Einsatz als NO_x-Postprozessor im Rahmen dieses Projektes speziell diskutiert.

4.1 Direkte Numerische Simulation (DNS)

Diese Methode stellt den fundamentalsten Ansatz dar. Die Transportgleichungen von Masse, Spezies und Energie werden direkt gelöst. Da alle Längenskalen aufgelöst und nicht modelliert werden, ist dieses Modell enorm Speicher- und Berechnungszeitintensiv und dzt. nur für niedrigturbulente Strömungen und hier nur in der Grundlagenforschung einsetzbar. Für praktische Anwendungen ist dieser Ansatz nicht praktikabel.

4.2 Large Eddy Simulation (LES)

Bei diesem Ansatz werden die Transportgleichungen bis zu einer selbst definierten Längenskala direkt gelöst, die kleinen Längenskalen bzw. Turbulenzwirbel werden modelliert. Dieser Ansatz stellt also gegenüber der DNS eine starke Berechnungszeit- und Speicherersparnis dar, beinhaltet jedoch Modelle und hat somit den Nachteil gegenüber der DNS-Modellierung, dass Modelle immer fehlerbehaftet sind. Für praktische Anwendungen im Sinne von Fallstudien ist auch diese Modellgruppe zu aufwändig. Die Domäne dieser Modelle ist die Grundlagenforschung. Sie ermöglichen die Untersuchung und Visualisierung von grundlegenden Phänomenen.

4.3 Statistische Methoden – Wahrscheinlichkeitsdichtefunktions-Modelle

Eine vollständige mathematische Beschreibung der Transport- und Reaktionsvorgänge ist mit Hilfe der Statistik möglich. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Fluid am Ort \vec{r} eine Dichte zwischen ρ und $\rho+d\rho$ besitzt, dass die Geschwindigkeit in x-Richtung zwischen u_x und u_x+du_x , die Geschwindigkeit in y-Richtung zwischen u_y und u_y+du_y , die Geschwindigkeit in z-Richtung zwischen u_z und u_z+du_z liegt, die Temperatur sich im Bereich zwischen T und $T+dT$ befindet und die Massenbrüche, welche die lokale Zusammensetzung beschreiben, jeweils einen Wert zwischen Y_i und Y_i+dY_i besitzen, ist gegeben durch

$$P(\rho, u_x, u_y, u_z, Y_1, \dots, Y_N, T; \vec{r}) \cdot d\rho \cdot u_x \cdot u_y \cdot u_z \cdot Y_1 \dots Y_N \cdot T \cdot \vec{r},$$

Gleichung 4-3

wobei P als *Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion* (*Probability Density Function* – *PDF*) bezeichnet wird (Warnatz et al. [12], Libby und Williams [7] sowie Lehrbücher der Statistik). Bei bekannter gebundener *Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion* (*Joint-PDF*) aller Zustandsvariablen an jedem Ort, ist es möglich, die Mittelwerte der lokalen Eigenschaften sowie die gemittelten Quellterme zu berechnen. Den allgemeinsten Weg stellt die Lösung einer *PDF-Transportgleichung* dar (Transported PDF). Die Berechnung der PDF erfolgt mit einer Monte Carlo – Methode. Dies ist numerisch sehr aufwändig und auf kleine chemische Systeme beschränkt [12]. Verbesserung und enorme Berechnungszeitverkürzungen bei der Integration chemischer Reaktionssysteme konnte durch die ISAT-Technologie [13] erzielt werden (ISAT – In-Situ Adaptive Tabulation). Trotz dieser neuen Software-Technik haben diese Modelle nach wie vor einen enormen Berechnungszeitbedarf. Die ingenieurmäßigen Anwendungen dieser Modelle erstreckt sich deshalb im besten Fall auf einfache Geometrien, die unter Ausnutzung der Rotationssymmetrie zweidimensional abbildbar sind (z.B. Gasbrenner).

4.4 Presumed Probability Density Function Model (prePDF)

Eine beträchtliche Berechnungszeitersparnis kann erzielt werden, wenn Annahmen hinsichtlich der Form der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion getroffen werden (*Presumed PDF*). Weiters wird bei diesen Modellen vereinfachend meist von einer statistischen Unabhängigkeit der Zustandsvariablen der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ausgegangen. Hier gibt es eine Vielzahl von Modellen für vorgemischte und nicht vorgemischte Flammen in Kombination mit schneller Chemie oder Reaktionskinetik (z.B. *Laminar Flamelet Model*). Für einen Überblick über Modellierungsansätze siehe [7 und 14]. Diese Methoden werden z.B. für die Simulation von Industrie-Brennern sowie Verbrennungsmotoren eingesetzt.

Das Laminar Flamelet Model modelliert die turbulente Flamme als ein Ensemble von laminaren Flammen, sogenannten *Flamelets*. Diese Flammen werden dann, unter Verwendung statistischer Methoden in eine turbulente Flamme eingebunden. Der Vorteil des Modellansatzes liegt in der Möglichkeit der Implementierung realer kinetische Effekte. Dieses Modell ist jedoch vor allem für schnelle Reaktionskinetik geeignet und weniger für ausgeprägte Ungleichgewichtseffekte wie Zündung und Verlöschung sowie langsame chemische Reaktion wie im Falle der NO_x-Bildung [15]. Aus diesem Grund ist das Laminar Flamelet Model als NO_x-Postprozessor zumindest ohne größere Modifikationen und Adaptionen der eingesetzten CFD-Software nicht geeignet.

Ein einfacher, gängiger Ansatz ist die Berechnung einer presumed PDF lediglich für ein bis maximal zwei Zustandsvariablen, wobei üblicherweise der am stärksten nichtlinear in die Reaktionsrate eingehende Einflussparameter Temperatur herangezogen wird. Dieses Modell wird vorwiegend in Kombination mit globalen 1- bis 3-Schritt-Mechanismen herangezogen. Dieser Ansatz wurde hinsichtlich seiner Eignung zur Brennstoff-NO_x-Modellierung in Biomasse-Rostfeuerungen mittels Testrechnungen für eine Versuchsanlage untersucht (siehe Abschnitt 9.1).

4.5 Grundlagen der Wirbelzerfallsmodelle

Diese Modelle stellen einen Zusammenhang zwischen dem Zerfall der Turbulenzwirbel und der chemischen Reaktionsrate her und gehen auf das Eddy Break-Up Model (für vorgemischte Verbrennung) von Spalding zurück [21].

Das Eddy Dissipation Model von Magnussen und Hjertager [16] stellt eine Weiterentwicklung des Eddy Break-Up Models dar und ist um den Einsatzbereich für nicht vorgemischte Verbrennung erweitert worden. Weiters werden in diesem Modell die Reaktionsraten, basierend auf Mittelwerten der Spezieskonzentrationen, anstatt von (damals verwendeten) Fluktuationenwerten von Spezieskonzentrationen (Eddy Break-Up Model) berechnet. Dies vereinfacht den Einsatz dieses Modells enorm, da es schwierig ist, geeignete Randbedingungen für die fluktuierenden Größen zu finden.

Das Eddy-Dissipation Model wurde laufend weiterentwickelt [17, 18, 19] und ist schließlich in einer generalisierten Form als Eddy Dissipation Concept (EDC) publiziert worden [20].

4.6 Eddy Dissipation Model (EDM)

Das Eddy Dissipation Modell von Magnussen und Hjertager [16] basiert auf dem Eddy Break-Up Model von Spalding [21] und stellt einen Zusammenhang zwischen dem turbulenten Wirbelzerfall und der chemischen Reaktionsrate unter der Annahme sehr schneller Reaktionskinetik her. Dabei wird von der Modellvorstellung der turbulenten Energiekaskade ausgegangen, wobei die großen energiereichen Wirbel zu immer kleineren Wirbeln zerfallen, bis zu den kleinsten Längenskalen (Kolmogorov), wo der Großteil der turbulenten kinetischen Energie dissipiert wird und die Reaktionspartner auf molekularer Ebene gemischt sind. Dort laufen die sehr schnellen chemischen Reaktionen ab. Mit anderen Worten: die Reaktionsrate berechnet sich aus der Wirbelzerfalls- oder Wirbeldissipationsrate (bzw. dem Kehrwert der Lebenszeit der Wirbel-Lebenszeit). Diese ist direkt proportional dem Verhältnis ε/k (turbulente Dissipationsrate / turbulente kinetische Energie). Magnussen stellte in weiterer Folge einen direkten Zusammenhang zwischen den fluktuierenden Größen der Spezieskonzentrationen und ihren Mittelwerten her. Damit lassen sich Reaktionsraten berechnen, die auf den Mittelwerten der Spezieskonzentrationen basieren. Ursprünglich wurde dieses Modell für einen globalen irreversiblen Reaktionsschritt formuliert:

Brennstoff + Oxidationsmittel → Reaktionsprodukte

Die (mittlere) Rate für den Brennstoffverbrauch \overline{R}_{br} [kg/m³s] berechnet sich aus dem Minimum der drei Raten:

$$\overline{R}_{br} = A_{mag} \overline{\rho} \frac{\overline{\varepsilon}}{k} \overline{Y}_{br}, \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$$\overline{R}_{br} = A_{mag} \overline{\rho} \frac{\overline{\varepsilon}}{k} \frac{\overline{Y}_{ox}}{r_{ox}}, \quad \text{Gleichung 4-5}$$

$$\overline{R}_{br} = A_{mag} B_{mag} \overline{\rho} \frac{\overline{\varepsilon}}{k} \frac{\overline{Y}_{prod}}{(1 + r_{ox})}, \quad \text{Gleichung 4-6}$$

mit den Modellkonstanten $A_{mag} = 4,0$ und $B_{mag} = 0,5$ (hier Magnussen-Parameter oder EDM-Parameter genannt), dem Mittelwert der Dichte $\overline{\rho}$, den (Favre-gemittelten) Größen der

turbulenten kinetischen Energie k , deren Dissipationsrate ε , den Massenbrüchen Y sowie den massenbezogenen stöchiometrischen Koeffizienten r von Brennstoff (br), Oxidationsmittel (ox) und Reaktionsprodukten ($prod$). Liegt der Brennstoff in sehr niedrigen Konzentrationen vor (z.B. die sauerstoffreiche Seite bei einer Diffusionsflamme) ist Gleichung 4-4, d.h. die Mischung des Brennstoffes auf einer molekularen Ebene, der limitierende Faktor. Liegt andererseits der Sauerstoff in niedrigen Konzentrationen vor (die brennstoffreiche Seite bei einer Diffusionsflamme), dann ist die Mischung des Sauerstoffes der limitierende Faktor. Der dritte limitierende Faktor kann die Einmischung von heißen Produkt-Wirbeln in kalte Reaktanden-Wirbel sein. Ohne einen Kinetikterm wird damit der Einsatz des EDM für vorgemischte Flammen ermöglicht bzw. es wird bei nicht vorgemischten Flammen verhindert, dass kalter Brennstoff und Oxidationsmittel unmittelbar am Düsenaustritt reagieren, wenn keine heißen Reaktionsprodukte vorliegen.

Das EDM gilt streng genommen nur für schnelle chemische Reaktionen, deshalb ist dieses Modell in vielen kommerziellen CFD-Programmen, um einen Kinetik-Term $\overline{R_{br,kin}}$ (Arrhenius-Form; ohne Berücksichtigung des Einflusses der turbulenten Schwankungsbewegungen) erweitert, implementiert. Bei den Kinetikraten handelt es sich im Allgemeinen um globale Reaktionsschritte in einer Arrhenius-Form. Die Rate für den Brennstoff-Verbrauch lautet nun in ihrer verallgemeinerten Form:

$$\overline{R_{br}} = MIN \left(A_{mag} \rho \frac{\tilde{\varepsilon}}{k} \tilde{Y}_{br}, A_{mag} \rho \frac{\tilde{\varepsilon}}{k} \frac{\tilde{Y}_{ox}}{r_{ox}}, A_{mag} B_{mag} \rho \frac{\tilde{\varepsilon}}{k} \frac{\tilde{Y}_{prod}}{(1+r_{ox})}, \overline{R_{br,kin}} \right). \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Ursprünglich nur für globale 1-Schritt-Reaktionen eingesetzt, wurde das Modell später vor allem in Kombination mit globalen 2-Schritt-Mechanismen, sowie teilweise auch mit 3-Schritt- und 4-Schritt-Mechanismen verwendet [14, 22, 23, 24]. Das Modell ist einfach und numerisch stabil und lässt sich sowohl für die Simulation nicht vorgemischter, als auch vorgemischter Verbrennungsprozesse verwenden. Es wird derzeit als das bestgeeignete Verbrennungsmodell für praktische Anwendungen zur 3D-Simulation von Biomasse-Rostfeuerungen mit Geometrien und Strömungsbedingungen von erheblicher Komplexität gesehen.

Auch für die hier vorgestellten Simulationen von Biomassefeuerungen wurde als Verbrennungsmodell ausschließlich das Eddy Dissipation Model (EDM) verwendet.

Eine der wesentlichen Stärken des EDM, nämlich seine Einfachheit, ist jedoch zugleich auch eine der Schwächen des Modells: Dieses ist für ingenieurmäßige Anwendungen zwar ausreichend, kann aber eine starke Wechselwirkung von Turbulenz und Reaktionskinetik nur unzureichend bzw. mit Modifikationen beschreiben. Die Einschränkungen des Modells wurden von verschiedenen Autoren ausführlich diskutiert [14, 25, 26, 27, 28, 47, 38].

Die wesentlichsten Einschränkungen des EDM sind:

Der Einfluss turbulenter Schwankungen auf die mittlere kinetische Reaktionsrate wird nicht berücksichtigt. Es gilt:

$$\overline{R(Y_i, T)} \neq R(\tilde{Y}_i, \tilde{T}), \quad \text{Gleichung 4-8}$$

d.h. die mittlere Reaktionsrate \bar{R} ist aufgrund nichtlinearer Zusammenhänge nicht gleich der Reaktionsrate R basierend auf den Mittelwerten von Spezieskonzentrationen Y_i (Massenbruch) und Temperatur T (siehe Libby und Williams [7] bzw. Eaton et al.[29]). Temperaturfluktuationen führen aufgrund der stark nichtlinearen Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k (Arrhenius-Ansatz) meist zu den größten Abweichungen. Führt man eine Taylorreihen-Entwicklung durch, so kann man sehen, dass die Temperaturfluktuationen eine Erhöhung der mittleren Reaktionsrate gegenüber der Reaktionsrate basierend auf Mittelwerten mit sich bringen. Eine sehr ausführliche Diskussion dieser Thematik erfolgt bei Brink [14]. Dieser hat vorgeschlagen, den Einfluss der Temperaturfluktuationen auf die kinetische Reaktionsrate mit einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Mischungsbruches zu berücksichtigen. Aufgrund eben dieses Mischungsbruch-Konzeptes ist diese Methode jedoch nur für Diffusionsflammen anwendbar. Möglichkeiten und Einschränkungen der Momentenbildung zur Berücksichtigung der turbulenten Fluktuationen sind z.B. in Libby und Williams [7] enthalten. Diese Modellansätze sind jedoch meist aufgrund sehr komplexer Korrelation wenig sinnvoll.

Reaktionskinetische Effekte wie Flammenlöschung und Zündung können nicht bzw. nur unzureichend beschrieben werden. Ein separates Verlöschungsmodell kann zu einer Verbesserung der Berechnungsergebnisse führen. Hier wird Verlöschung vorhergesagt, wenn eine turbulente Zeitskala kleiner ist als eine chemische Zeitskala [14, 30, 31].

Die Methode des limitierenden Schrittes als grobe Näherung kann in Kombination mit Mehrschritt-Reaktionsschemata zu unklaren bzw. unrealistischen Situationen führen [25, 14]. Behandelt man Vorwärts- und Rückwärtsreaktion eines Reaktionsschrittes zusammen, so kann es vorkommen, dass Vorwärtsschritt und Rückwärtsschritt mischungskontrolliert ablaufen. Nun ist aber möglicherweise die Rückreaktion wesentlich langsamer als aus thermodynamischen Beziehungen berechnet. Dies bedeutet, dass das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht werden kann.

- Zwischenprodukte (vor allem Radikale) und Dissoziations- bzw. Rückwärtsreaktionen werden nicht bzw. nur teilweise berücksichtigt. Berechnete Temperaturen sind aus diesem Grund mitunter zu hoch. Dem kann man mit einer Modifikation der EDM-Parameter teilweise begegnen. Eine weitere Lösungsstrategie, die mitunter angewandt wird, ist die Verwendung modifizierter Werte für die Wärmekapazitäten der Gaskomponenten (Kalibration unter Berücksichtigung von Radikalen und Rückwärtsreaktionen). Wie Rückwärtsreaktionen im EDM behandelt werden können ist unter den vorhergehendem Punkt angeführt.

Aus den vorhergehenden Punkten folgt des Weiteren, dass die Berechnungsergebnisse unzuverlässig sind, wenn turbulente und chemische Zeitskala eine vergleichbare Größenordnungen haben ($Da \approx 1$), bzw. eine starke Wechselwirkung zwischen Turbulenz und Reaktionskinetik gegeben ist. Aus diesem Grund ist auch die Behandlung von NO_x-Reaktionen in Verbindung mit dem EDM problematisch.

Die Modellkonstanten A_{mag} bzw. B_{mag} sind nicht universell gültig wie jene des k-ε Modells, sondern müssen in Abhängigkeit vom Anwendungsfall variiert werden. Der Wert B_{mag} zur Bestimmung des Zerfalls der Produktwirbel hat üblicherweise den konstanten Wert 0,5. Gesammelte Erfahrungen aus der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass die mit den Reaktionsprodukten berechnete Reaktionsrate in vielen Fällen kaum einen Einfluss auf das

Gesamtergebnis hat, da Reaktionsprodukte im ganzen Feuerraum in sehr hohen Konzentrationen vorliegen. Wenn eine kinetische Rate mitberücksichtigt wird, gibt es auch keinen Grund mehr, die Rate des Produktwirbelzerfalles zu berechnen. Die Konstante A_{mag} variiert jedoch stark in Abhängigkeit vom Anwendungsfall. Üblicherweise variiert dieser im Bereich von 0,5 – 4,0. Brizuela und Bilger [32] haben einen Presumed PDF-Ansatz benutzt (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion mit angenommener Form), um einen von der Zusammensetzung des Brennstoffes bzw. vom Mischungsbruch abhängigen Wert von A_{mag} herzuleiten (A_{mag} wird dort als Eddy Break-Up Koeffizient bezeichnet). Visser hat eine ausführliche Studie anhand der Simulation einer verdrahten Kohlenstaubflamme durchgeführt, um den Wert von A_{mag} zu ermitteln [24]. Die besten Ergebnisse wurden im Bereich von A_{mag} zwischen 0,5 und 0,7 erzielt. Er hat diesen Parameter auch mit verschiedenen Zeitskalen verglichen (Taylor Zeitskala = $4 k/\varepsilon$; mittlere Wirbel-Lebenszeit = $0,16 k/\varepsilon$). Die Berechnungsergebnisse lassen den Schluss zu, dass die charakteristische Wirbelzerfalls- oder -Lebenszeit = $1/A_{mag} \cdot k/\varepsilon$ näher an der Taylor-Zeitskala als an der mittleren Wirbel-Lebenszeit liegt. Klasen und Görner haben einen Wert von $A_{mag} = 0,6$ für die Simulation von Müllverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungstechnologie verwendet und die Berechnungsergebnisse mit Messungen von Spezieskonzentrationen und Rauchgas-temperaturen überprüft [33, 34]. Von Magnussen et al. wurde in einer späteren Veröffentlichung ein variabler Wert für A_{mag} angegeben [17]:

$$A_{mag} = 23,6 \cdot \left(\frac{\nu \tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}^2} \right)^{1/4} = 23,6 \cdot (Re_t)^{1/4} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, dass A_{mag} proportional dem Kehrwert der turbulenten Reynoldszahl Re_t ist. Für die Modellierung von Biomasse-Rostfeuerungen scheint dieser Wert etwas zu hoch zu sein (er liegt in Zahlen ausgedrückt zwischen 2,0 – 4,0). Weiters ist dieser Wert stark abhängig von den Turbulenz-Randbedingungen, wobei es jedoch relativ schwierig ist, diese im Bereich über der Brennstoff-Schüttung zu definieren.

Das in der Arbeitsgruppe „Thermische Biomassenutzung“ am Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme, Technische Universität Graz, angewendete EDM-Modell wurde anhand des Vergleiches mit Messergebnissen für eine nicht vorgemischte, turbulente CO/H₂/N₂-Strahlflamme sowie für eine Biomasse-Flachschubrostfeuerung verifiziert [35, 36]. Dabei wurde jeweils für einen EDM-Parameter zwischen 0,6 – 1,0 die beste Übereinstimmung mit Messergebnissen erzielt (Gastemperatur und Geschwindigkeit sowie Spezies CO, CO₂, H₂ für die Strahlflamme; in-situ Messungen von Rauchgastemperatur und Rauchgaskomponenten CO, CO₂ und H₂O im Feuerraum). Für den Anwendungszweck der Entwicklung und Optimierung von Biomasse-Rostfeuerungen wurde ein Parameter $A_{mag} = 0,6$ eingesetzt. Unter Verwendung der eher zu hoch berechneten CO-Konzentrationen als Referenz konnten durch diese Vorgangsweise Biomasse-Rostfeuerungen mit ausreichender Sicherheit gegen ein Überschreiten von CO-Emissionsgrenzwerten ausgelegt werden.

4.7 Eddy Dissipation Concept (EDC)

Das *Eddy Dissipation Concept* bietet den Vorteil der Möglichkeit einer Integration detaillierter Chemie in die CFD-Berechnung. Eine detaillierte Herleitung des *Eddy Dissipation Concepts* ist in den Arbeiten von Ertesvag und Magnussen zu finden [37]. Hier

wird von der Annahme ausgegangen, dass der Hauptanteil der chemischen Reaktion in den kleinsten Längenskalen (*Fine Structures*) der turbulenten Energiekaskade stattfindet. Der Transport zwischen den feinen Strukturen und der Umgebung wird aus der Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie und der kinematischen Viskosität ν berechnet: Die Transportrate M^* pro Zeiteinheit [1/s] zwischen den „Fine Structures“ und umgebendem Fluid ist wie folgt definiert:

$$M^* = \frac{1}{C_\tau} (\tilde{\varepsilon} / \nu)^{1/2}, \quad \text{Gleichung 4-10}$$

mit der empirischen Konstanten $C_\tau (=0,4082)$. Die Verweilzeit in den feinen Strukturen τ^* ist der Kehrwert der Transportrate zwischen feinen Strukturen und dem umgebenden Fluid:

$$\tau^* = \frac{1}{M^*} \quad \text{Gleichung 4-11}$$

Der Anteil der feinen Strukturen am Fluid γ^* wird berechnet mit der Konstanten $C_\gamma (=2,1377)$, der kinematischen Viskosität ν sowie mit der turbulenten kinetischen Energie k und der Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie ε :

$$\gamma^* = C_\gamma \left(\frac{\nu \tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}^2} \right)^{1/4}. \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Damit lässt sich die Netto-Produktionsrate R_n [kg/m³s] der an der Reaktion beteiligten Spezies n herleiten:

$$R_n = \frac{\bar{\rho} \cdot M^* \cdot (\gamma^*)^2}{1 - (\gamma^*)^3} (Y_i^* - \tilde{Y}_i), \quad \text{Gleichung 4-13}$$

mit der mittleren Fluidichte (bzw. Rauchgasdichte) ρ , der Transportrate zwischen feinen Strukturen und der Umgebung M^* , dem Anteil der feinen Strukturen γ^* , dem (Favremittelten) Massenanteil Y_i der Spezies i und dem Massenanteil Y_i^* der Spezies i in den feinen Strukturen. Betrachtet man nun die feinen Strukturen als idealen Reaktor, so lassen sich lokal Temperatur und Zusammensetzung des Fluids in den feinen Strukturen, welche sich beträchtlich von der mittleren Zusammensetzung und Temperatur des Fluids unterscheiden können, berechnen. In der Originalarbeit von Magnussen werden die feinen Strukturen als ideal durchmischte Rührkesselreaktoren (*PSR*) behandelt.

Das EDC wurde von verschiedenen Forschern in den verschiedensten Varianten von unterschiedlicher Komplexität in CFD-Simulationen eingesetzt (siehe z.B. Byggstoyl [31], Kjälman [38], Rasmussen et al. [39, 40, 41], Lau [42], Brink et al. [43, 30, 25], Müller et al. [26, 27], Magel et al. [28, 44, 45, 46 und 47]. In kommerzielle CFD-Programme wurde das EDC bis jetzt noch kaum implementiert.

Ein Grund dafür ist auch, dass trotz der einfachen mathematischen Formulierung des Modells bei Verwendung detaillierter oder reduzierter Chemie ein beträchtlicher numerischer Aufwand zur iterativen Lösung des Rührkessel-Gleichungssystems für jede Zelle erforderlich

ist. Es konnte aber gezeigt werden, dass sich auch ein Propfenreaktor (*PFR*) zur Beschreibung der chemischen Reaktoren in den feinen Strukturen einsetzen lässt. Damit lässt sich die Rauchgaszusammensetzung in den feinen Strukturen durch Aufintegrieren der Reaktionsraten über die Verweilzeit τ^* lösen. Dies ist beträchtlich einfacher und numerisch robuster als die stationäre Lösung des Rührkessel-Gleichungssystems. Damit kann eine beträchtlich Berechnungszeitreduktion erzielt werden. In dieser Form ist das EDC erstmals in eine gängige CFD-Software (FLUENT 6.1) implementiert worden. Die nun ermöglichte Kombination mit der ISAT-Technologie (In-Situ Adaptive Tabulation) [13] führt in weiterer Folge zu zusätzlichen enormen Berechnungszeitgewinnen. Mit dem ISAT-Algorithmus wird zur Laufzeit der CFD-Simulation der thermochemische Zustandsvektor bzw. Zustandsraum (Zusammensetzung, Druck und Temperatur) des Rauchgases (in diesem Fall in den feinen Strukturen) in Abhängigkeit des Reaktionssystems nach Reaktion über die Zeit t berechnet und abgespeichert. Diese Tabelle wird laufend adaptiert. Nicht benötigte Teile des Zustandsraumes werden eliminiert. Damit kann eine beträchtliche Ersparnis an Berechnungszeit und Speicherplatzbedarf erzielt werden. Zur Laufzeit kann eine Beschleunigung der Berechnungszeiten um bis zu einem Faktor 100 erzielt werden. Dies ermöglicht als logische Konsequenz auch die Integration umfangreicherer Reaktionsschemen in die CFD-Berechnungen, wie sie auch für ingenieurmäßige Problemstellungen erforderlich sind.

Dieses Modell konnte im ersten Projektjahr noch nicht als NO_x-Postprozessor getestet werden, da die damalige Implementierung zu beträchtlichen numerische Schwierigkeiten und enormen Berechnungszeiten führte. Dies war einerseits darauf zurückzuführen, dass noch der Rührkessel-Reaktor implementiert war und auch noch nicht die ISAT-Technologie zur Verfügung stand und andererseits die numerische Umsetzung des EDC noch mangelhaft war. Im Laufe des zweiten Projektjahres konnte durch diesbezügliche Verbesserungen das EDC als NO_x-Postprozessor getestet werden. Für die Strömungs- und Verbrennungssimulation wurden die bereits im ersten Jahr unter Einbindung des EDM erzielten Ergebnisse herangezogen. Dies wurde einerseits deswegen gemacht, um Zeit zu sparen. Andererseits ist das Modell für schnelle chemische Reaktionen, was bei den Verbrennungsreaktionen im Gegensatz zur NO_x-Kinetik der Fall ist, mit für ingenieurmäßige Anwendungen ausreichender Genauigkeit anwendbar. Im vorliegenden Fall war man primär an der Verteilung von Strömung und Temperatur und der Haupt-Verbrennungsprodukte als Basis für den NO_x-Postprozessor interessiert. Würde man auch die Verbrennungsreaktionen mit dem EDC und detaillierteren Reaktionsschemen behandeln, würde man sich zusätzliche Berechnungszeit-Verlängerungen und Konvergenzschwierigkeiten einhandeln, da das Strömungs- und Temperaturbild eng mit den Verbrennungsreaktionen gekoppelt ist. Im Falle des NO_x-Postprozessors kann man mit guter Näherung davon ausgehen, dass die NO_x-bildenden Vorläufersubstanzen in so geringer Konzentration in der Feuerung auftreten, dass durch chemische Reaktionen kein nennenswerter Einfluss auf das Temperatur- und Strömungsbild auftritt, was hinsichtlich Konvergenzverhalten und Berechnungszeit sehr vorteilhaft ist. In diesem Projekt wurde das EDC hinsichtlich seiner Eignung als NO_x-Postprozessor unter den Aspekten der Einsetzbarkeit für die 3D-Simulation von Biomasse-Rostfeuerungen mit einer sehr großen Anzahl von Berechnungszellen, CPU-Zeitbedarf, numerische Stabilität und Berechnungsgenauigkeit getestet. Von diesen Tests erwartete man sich besondere Vorteile gegenüber dem EDM (siehe Abschnitt 4.6), da mit dem EDC die Integration detaillierter Reaktionskinetik sowie die Berücksichtigung der Wechselwirkung von Turbulenz und Reaktionskinetik ermöglicht wird (Testrechnungen mit dem EDC siehe Abschnitt 9.3;

Diskussion der Ergebnisse siehe Abschnitt 0). Testrechnungen mit dem EDM (siehe Abschnitt 9.1 und Abschnitt 0) führten zu wenig befriedigenden Ergebnissen und zeigten, dass dies mit diesem Modell nicht möglich ist.

4.8 Diskussion und Schlussfolgerungen

Von den diskutierten Modellierungsansätzen sind das Presumed PDF Model (PDF der Temperatur) sowie das EDM und EDC derzeit am besten für eine Einsatz als CFD-NO_x-Postprozessor für die Simulation von Brennstoff-NO_x-Bildung in Biomasse-Rostfeuerungen geeignet. Unsicherheiten bestanden jedoch hinsichtlich numerischer Robustheit, Berechnungszeitbedarf und Modellierungsgenauigkeit. Dies konnte mittels Testrechnungen für eine Versuchsanlage der Fa. MAWERA geprüft und beurteilt werden (siehe Kapitel 9).

Einfach und gut für schnelle chemische Reaktionen geeignet ist das EDM-Modell. Für eine starke Wechselwirkung von Turbulenz und Reaktionskinetik bzw. im Falle der NO_x-Kinetik ist dieses Modell jedoch eher schlecht geeignet. Trotzdem wurde dieses Modell schon mehrmals, teilweise in modifizierter Weise, in Kombination mit globalen Reaktionsmechanismen eingesetzt. Eine gewisse Verbesserung stellt das Presumed PDF Model dar, indem in der Form einer angenommenen Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Temperatur zumindest der starke Einfluss der Temperaturschwankungen auf die Reaktionskinetik erfasst wird. Dieses Modell wurde ebenfalls in Kombination mit den selben globalen Reaktionsmechanismen wie das EDM getestet (siehe Abschnitt 6). Dieses Modell ist zwar aufgrund der Berechnung der Temperatur-PDF für jede Berechnungszelle Berechnungszeit-intensiver, durch den Einsatz globaler Mechanismen liegt der Berechnungszeitbedarf jedoch im Bereich von 10 – 12 Stunden und ist damit relativ moderat.

Das EDC bietet prinzipielle Vorteile gegenüber dem EDM und auch dem Presumed PDF Model (Temperatur-PDF) in Kombination mit globalen Reaktionsmechanismen, da es die Möglichkeit der Implementierung von detaillierter/reduzierter Reaktionskinetik bietet. Im Projektjahr 1 waren Berechnungen mit diesem Modell numerisch noch sehr instabil, Berechnungszeiten, selbst mit globalen Reaktionsmechanismen, waren sehr lang. Deshalb wurde vorläufig beschlossen, mit dem EDC nur mehr fallweise Testrechnungen im Falle einer etwaigen Verbesserung der numerischen Implementierung durchzuführen. Im Laufe des Projektjahres 2 wurden diesbezüglich einige Verbesserungen vorgenommen (Verbesserung des Solvers für steife chemische Reaktionssysteme, Implementierung eines PFR-Reaktor-Submodells anstelle eines PSR-Reaktor-Submodells sowie des ISAT-Algorithmus zur Laufzeit-Tabellierung chemischer Reaktionssysteme), womit eine numerisch beträchtlich stabilere Berechnung bei stark reduzierten CPU-Zeiten ermöglicht wurde. Um die Leistungsfähigkeit dieser Implementierung sowie benötigte Berechnungszeiten auszutesten, wurde als Änderung gegenüber der im Zwischenbericht nach dem ersten Projektjahr formulierten Zielsetzung eine Testrechnung des EDC in Kombination mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus (Kilpinen 92) für die Versuchsanlage der Fa. MAWERA durchgeführt.

5 Evaluierung existierender detaillierter Reaktionsmechanismen

Für die Beschreibung der NO_x-Kinetik wurden bereits zahlreiche detaillierte Reaktionsmechanismen publiziert. Die mit diesen Reaktionsmechanismen erhaltenen Berechnungsergebnisse dienen allgemein als Bezugswerte und Referenzwerte für die Validierung von reduzierten Reaktionsmechanismen, bzw. globalen Reaktionsmechanismen, welche für die Beschreibung der Kinetik in CFD-Simulationen implementiert werden können.

Da erste Berechnungen mit einem CFD-NO_x-Prozessor in Kombination mit globalen Reaktionsmechanismen (siehe Abschnitt 9.1), nicht befriedigende Ergebnisse zeigten, wurde als Zwischenlösung ein Reaktor-Verschaltungs-Modell entwickelt, mit dem, basierend auf den Ergebnissen der CFD-Simulation einer Feuerung, diese in verschiedene miteinander verschaltete Zonen bzw. ideale Reaktoren unterteilt wurde. Dieses Modell ermöglichte auch den Einsatz von detaillierter Reaktionskinetik (siehe Kapitel 8).

Im Laufe des zweiten Projektjahres stand erstmals mit der Implementierung des ISAT-Algorithmus (Laufzeit-Tabellierung chemischer Systeme zum Zweck der Berechnungszeitreduktion) in die kommerzielle CFD-Software Fluent die Möglichkeit zur Verfügung, umfangreichere chemische Reaktionsschemata im Zuge eines NO_x-Postprozessings einzusetzen. Aus diesem Grund wurden neben den Berechnungen mit globalen Reaktionsmechanismen auch erste Testrechnungen mit einem NO_x-Postprozessor in Kombination mit einem detaillierten Mechanismus durchgeführt.

Für fünf verschiedene NO_x-Mechanismen wurden Vergleichsberechnungen durchgeführt, um die Streuung der Berechnungsergebnisse beurteilen zu können und die Definition einer Bezugsgröße für Berechnungen mit reduzierten Mechanismen zu ermöglichen. Die Berechnungen erfolgten für die in Tabelle 5-1 angeführten Mechanismen.

Tabelle 5-1: Übersicht über untersuchte, detaillierte Reaktionsmechanismen

Erläuterungen: GRI...Gas Research Institute, CNRS...Centre National de la Recherche Scientifique, France

Reaktionsmechanismus	Datum der Veröffentlichung	Anzahl Spezies	Anzahl Elementarreaktionen	Institution	Homepage
GRI 2.11	1995	49	279	Gas Research Institute	www.berkeley.edu/GRI
GRI 3.0	2000	53	325	Gas Research Institute	www.berkeley.edu/GRI
Kilpinen 92	1992	46	253	ABO Akademie	www.abo.fi/fak/ktf/cmc
Kilpinen 97	1997	57	353	ABO Akademie	www.abo.fi/fak/ktf/cmc
Dagaut	2000	113	892	CNRS France	-
Leeds	2000	43	164	University of Leeds	http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html

Der Vergleich konnte mangels geeigneter Laborapparaturen zur Untersuchung des reaktiven Verhaltens brennstofftypischer Gasmischungen nur auf theoretischer Basis erfolgen. D.h. es konnten nur die Abweichungen der Mechanismen untereinander, bzw. die Streubereiche der

Vorhersagen beurteilt werden. Aussagen, welcher Mechanismus die exakteste Vorhersage ermöglicht, konnte mangels geeigneter Versuchsaapparaturen nicht gemacht werden. Für die Entwicklung eines Postprozessors wichtig war die Überprüfung, ob von allen Mechanismen gleiche Trends hinsichtlich des Einflusses der wichtigsten Parameter Temperatur und O₂-Angebot im Gas vorhergesagt werden. Die Berechnungen wurden für die, bei CFD-Simulationen als ideale Submodelle zum Einsatz kommenden, Anwendungen SENKIN (PFR) und AURORA (PSR) durchgeführt.

Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz dargestellt und diskutiert. Die Eingangsbedingungen für die Berechnungen sind in Tabelle 5-2 angeführt. Sie entsprechen den, in den Laborreaktorversuchen ermittelten, Mittelwerten der Gas-Konzentrationen der einzelnen Spezies oberhalb des Brennstoffbetts während der Vergasungsphase. Die Berechnungen wurden für die ermittelte optimale O₂-Konzentration von 0,05 mol/mol im reagierenden Gasgemisch durchgeführt, welche eine maximale NO_x-Reduktion bewirkte. Der Einfluss der Temperatur wurde in Fallstudien untersucht. Eine detailliertere Diskussion dieser untersuchten Einflussgrößen findet sich in [4]. Die Berechnungen wurden für den Betriebsfall einer Durchströmung der Schüttschicht mit 30 l/min bei u_{RF}=0,17 m/s und einem O₂-Gehalt im reagierenden Gasgemisch von 0,05 mol/mol durchgeführt.

Tabelle 5-2: Verwendete Eingangskonzentrationen für die Fallstudien der Simulationsrechnungen zur Berechnung der NO-Kinetik in der Primärverbrennungszone

Erläuterungen: Konzentrationen [mol/mol]; die Zusammensetzungen wurden aus den Umwandlungsgraden basierend auf den Laborreaktorversuchen mit dem Brennstoff Spanplatten ermittelt und repräsentieren jeweils einen Mittelwert über alle durchgeführten Versuchsläufe [4]; der O₂-Gehalt wurde zwischen 0,03 und 0,10 mol/mol variiert, der N₂-Gehalt ergibt sich für alle Variationen der Zusammensetzung jeweils aus der Bilanz ($y_{N_2} = 1 - \sum y_i$); u_{RF} wurde aus der Zeitdifferenz und dem Abstand zwischen dem höchsten (T Bett 6) und dem tiefsten (T Bett 5) Thermoelement im Brennstoffbett ermittelt; u_{LG}...Leerrohrgeschwindigkeit, u_{RF}...Fortschrittsgeschwindigkeit der Reaktionsfront.

Versuchseinstellungen							
Durchströmung	20 l/min	25 l/min	30 l/min	30 l/min	30 l/min	35 l/min	40 l/min
O ₂ -Gehalt	21 Vol.%	21 Vol.%	21 Vol.%	16Vol.%	13 Vol.%	21 Vol.%	21 Vol.%
u _{LG} (m/s)	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09
u _{RF} (mm/s)	0,16	0,20	0,17	0,15	0,14	0,26	0,27
Species [mol/mol]							
H ₂ O	0,233	0,248	0,181	0,137	0,114	0,203	0,197
CO ₂	0,171	0,183	0,177	0,131	0,107	0,180	0,172
CO	0,093	0,105	0,094	0,071	0,062	0,096	0,099
CH ₄	0,011	0,012	0,010	0,008	0,007	0,010	0,011
NH ₃	0,003	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005
NO	1,2E-04	2,8E-04	1,6E-04	2,7E-04	3,6E-04	1,1E-04	1,4E-04
HCN	7,1E-07	1,1E-06	1,7E-06	8,7E-07	4,4E-07	3,2E-06	1,4E-06
O ₂	0,03-0,1	0,03-0,1	0,03-0,1	0,03-0,1	0,03-0,1	0,03-0,1	0,03-0,1
N ₂	0,32-0,39	0,27-0,34	0,36-0,43	0,48-0,55	0,53-0,60	0,33-0,40	0,35-0,42

5.1 Berechnungsergebnisse für das Modell PFR (SENKIN)

Die Berechnungen für das Modell eines idealen Rohrreaktors (PFR) zeigten für die untersuchten Mechanismen, eine deutlich unterschiedlich ausgeprägte Vorhersage des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Beim Mechanismus GRI 3.0, sowie dessen Vorgänger GRI 2.11, wird eine deutlich ausgeprägte Abhängigkeit des TFN-Abbaus von der Verweilzeit vorhergesagt, während alle anderen Mechanismen im Bereich $\tau > 0,01$ s nur mehr einen geringfügigen Abbau beschreiben (Abbildung 5-1).

Bei Betrachtung der Zusammensetzung des Gases, speziell der Konzentrationen der N-Verbindungen zeigt sich bei diesen beiden Mechanismen, sowie beim Mechanismus Leeds, ein deutlicher Anstieg der NH₃-Konzentrationen im Bereich einer Verweilzeit von 0,01 s bis 0,5 s, wobei vom Leeds Mechanismus auch die höchsten NH₃-Emissionen am Ende einer Primärverbrennungszone vorhergesagt werden (Abbildung 5-2). Im Gegenzug wird von den Mechanismen Kilpinen 97 und Kilpinen 92 bei einer Verweilzeit über 0,1 s bereits NO als dominierende Spezies vorhergesagt (Abbildung 5-3). Diese beiden Mechanismen beschreiben also im Vergleich mit den anderen Mechanismen ein deutlich schnelleres Oxidationsverhalten, bzw. Abbauverhalten von NH₃. Die vorhergesagten HCN-Konzentrationen nach einer Verweilzeit von 0,5 s liegen deutlich unter jenen von NO und NH₃, wobei hier die Unterschiede in den Vorhersagen der einzelnen Mechanismen nicht mehr relevant sind (Abbildung 5-4).

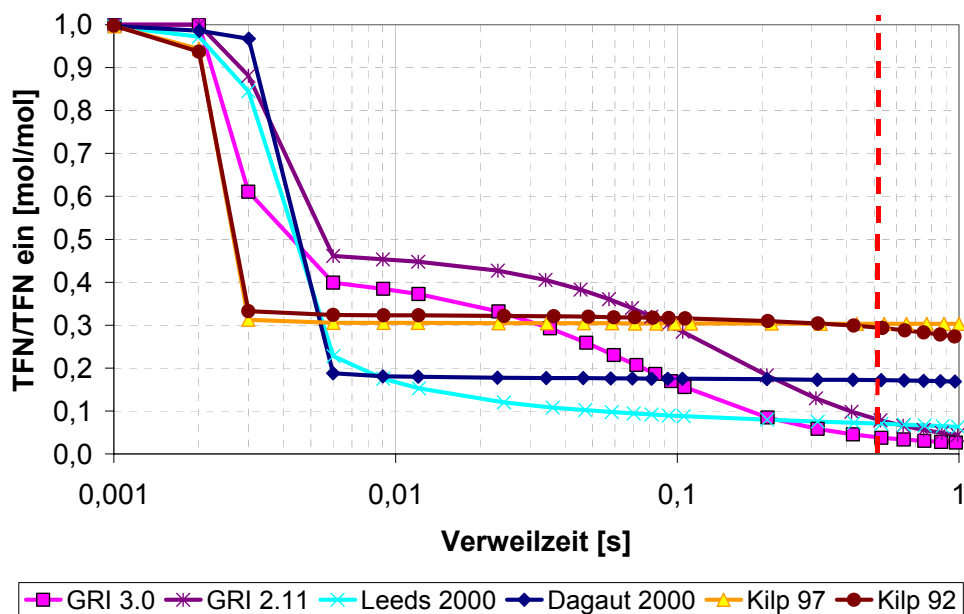


Abbildung 5-1: Berechnete TFN/TFN_{ein} [mol/mol] Verhältnisse in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die verwendeten Reaktionsmechanismen

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C, Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48

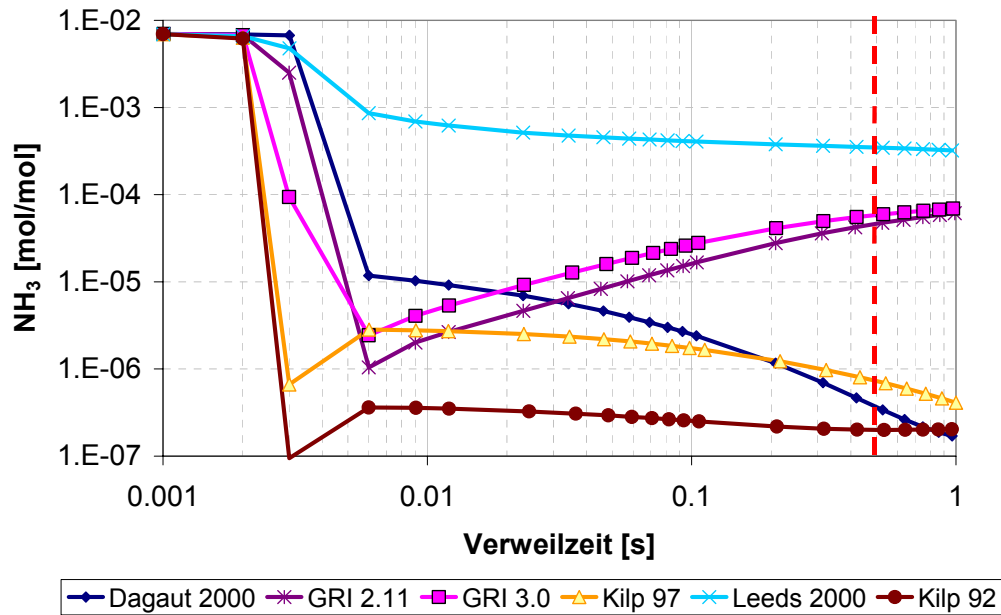


Abbildung 5-2: NH₃-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PFR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

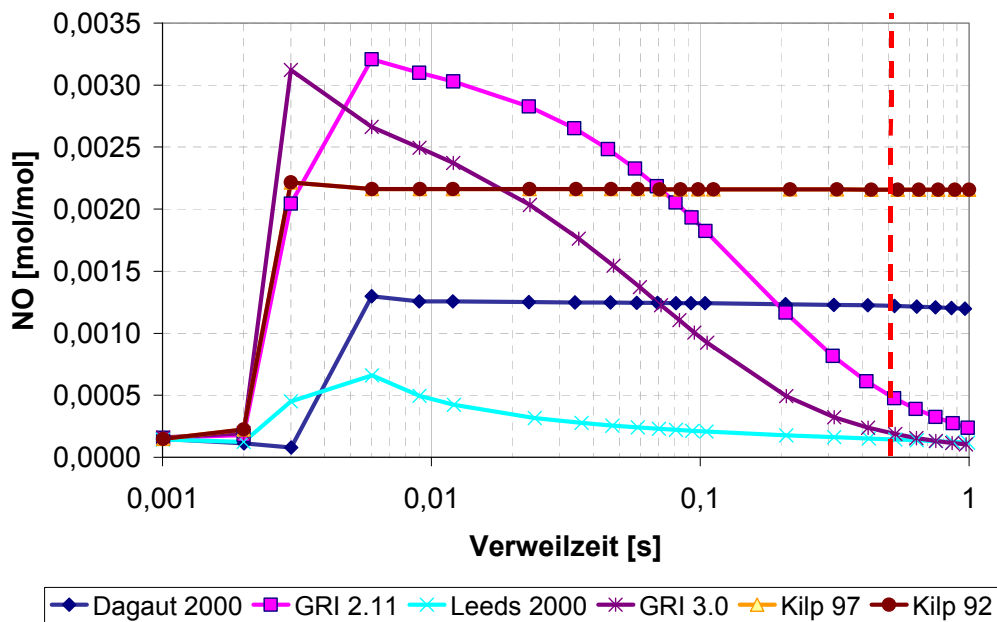


Abbildung 5-3: NO-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PFR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

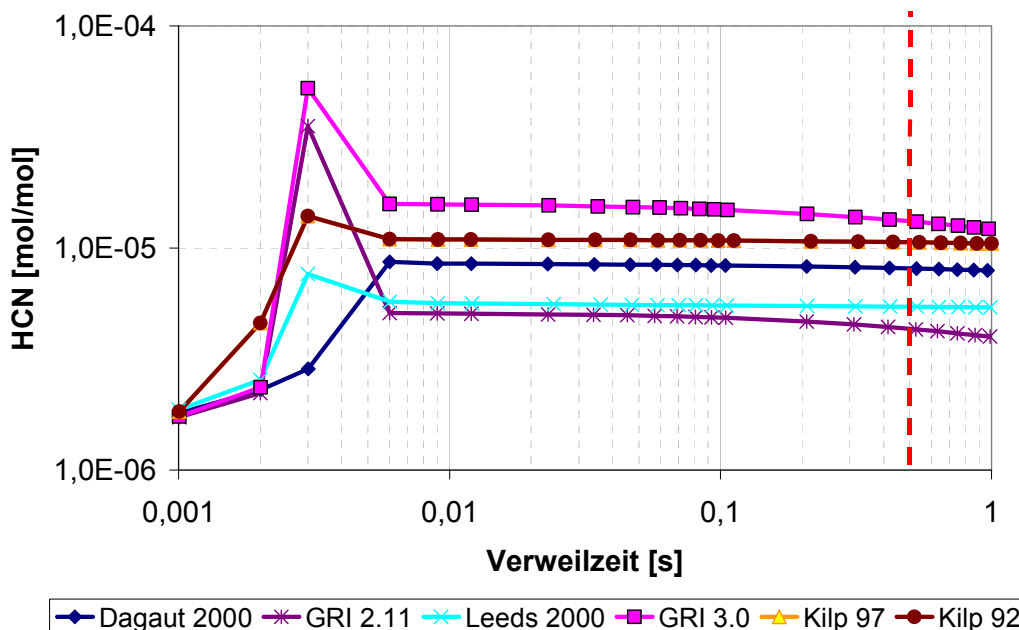


Abbildung 5-4: HCN-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PFR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

5.2 Berechnungsergebnisse für das Modell PSR (AURORA Gas_PSR)

Bei den Berechnungen für den Modellreaktor eines idealen Rührkessels (PSR) zeigte sich ein einheitlicher Trend im Reaktionsverlauf der TFN-Abbaureaktionen. Bei diesem Modell wurden sowohl das Zeitintervall der Reaktion, als auch die Verweilzeitabhängigkeit von allen Mechanismen, mit Ausnahme des Mechanismus Leeds, tendenziell gleich beschrieben. Der Mechanismus Leeds 2000 zeigt ein deutlich geringeres TFN-Abbaupotential und einen geringfügig gegenläufigen Trend hinsichtlich der Verweilzeitabhängigkeit der Abbaureaktion (Abbildung 5-5).

Die Zielsetzung der Berechnungen war, die Höhe der NO_x-Emissionen vorherzusagen. Dafür ist eine genaue Kenntnis der NH₃-, HCN- und NO-Konzentrationen am Austritt aus der Primärverbrennungszone notwendig. Wie Abbildung 5-6 bis Abbildung 5-8 zeigen, ergibt sich eine große Streuung in den vorhergesagten Konzentrationen. Speziell der Mechanismus Leeds 2000 zeigt einen verzögerten NH₃-Reaktionsverlauf mit deutlich höheren NH₃-Konzentrationen und dadurch auch eine verzögerte NO-Produktion. Die Mechanismen GRI 3.0 und 2.11 zeigen ebenfalls eine erhöhte NH₃-Produktion nach einer Verweilzeit von 0,01 s. Für diese Mechanismen bedeutet dies, dass ein beträchtlicher Teil der NO_x-Reduktion erst nach einem weiteren Reduktionsschritt, nach Sekundärlufteindüsung stattfinden würde.

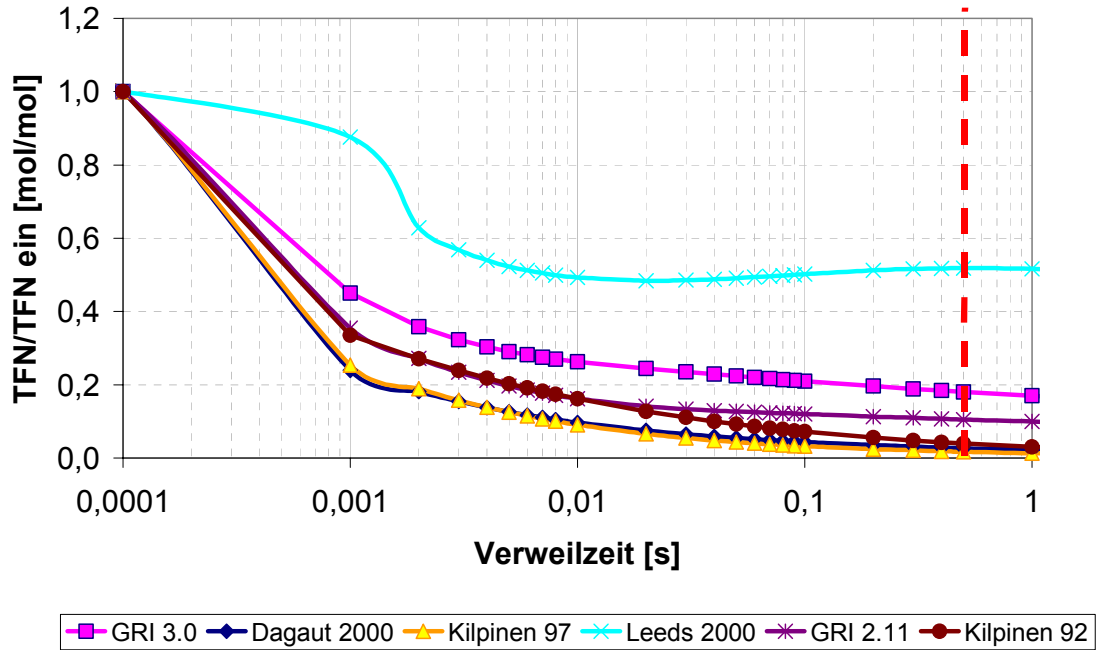


Abbildung 5-5: Berechnete TFN/TFN_{ein} [mol/mol] Verhältnisse in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die verwendeten Reaktionsmechanismen - Modell PSR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

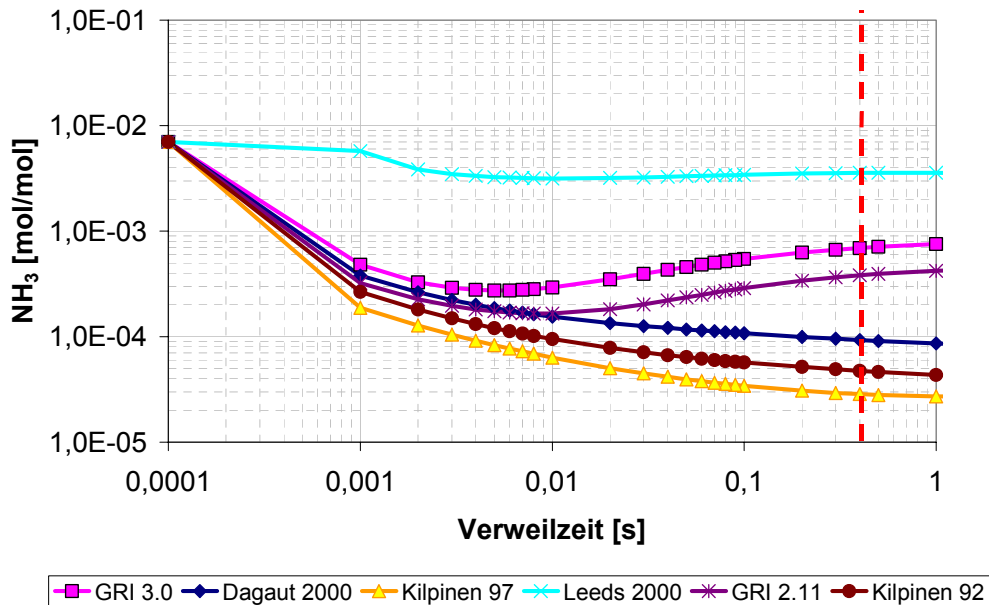


Abbildung 5-6: NH₃-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PSR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

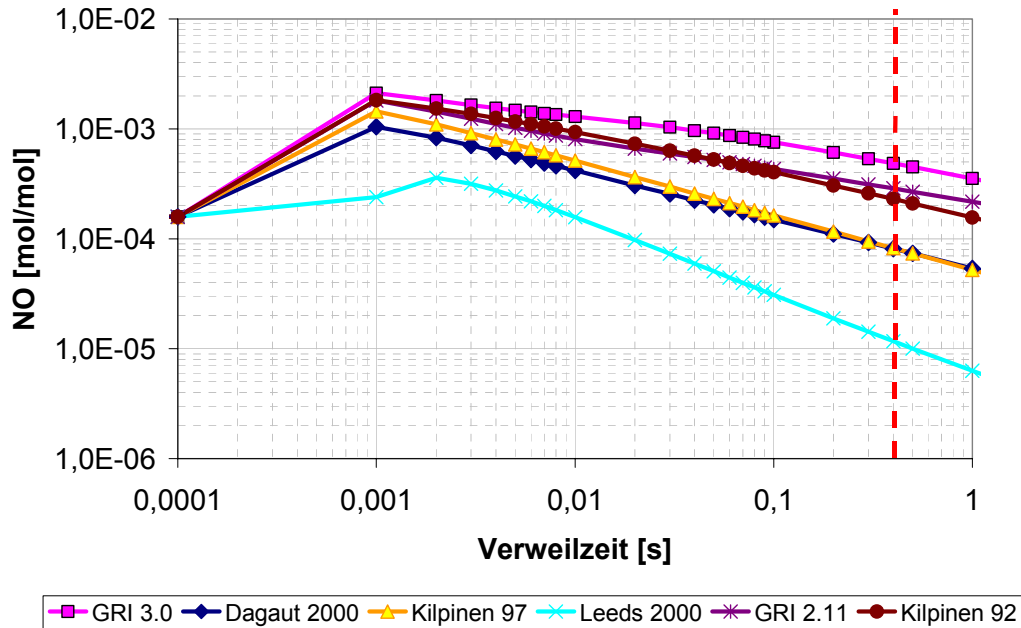


Abbildung 5-7: NO-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PSR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

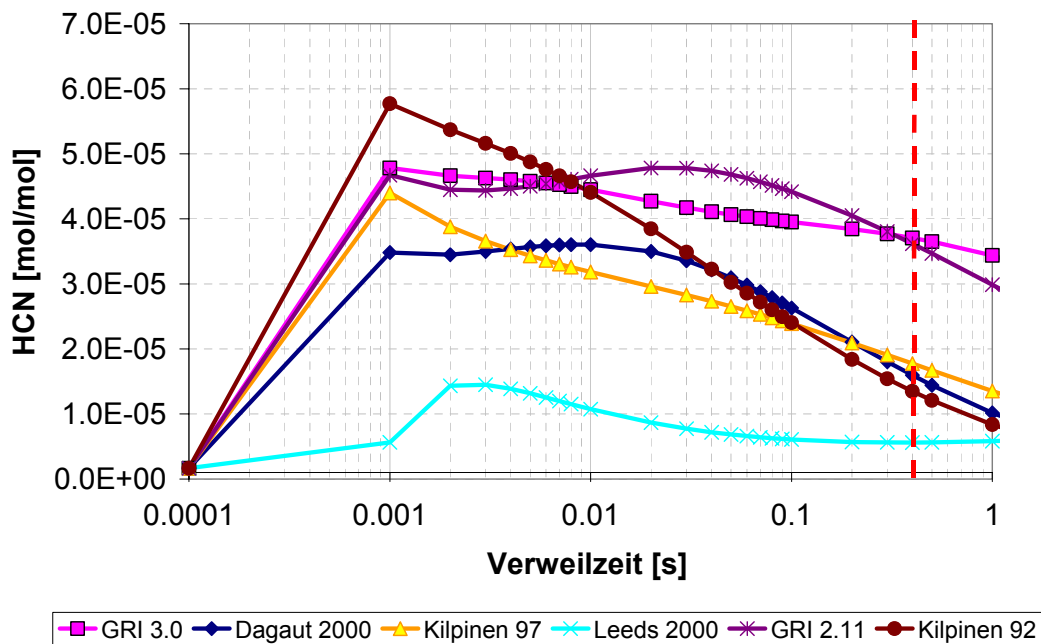


Abbildung 5-8: HCN-Konzentration [mol/mol] als Funktion der Verweilzeit - Modell PSR

Erläuterungen: Temperatur 1.100 °C; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

5.3 Temperatursensitivitäten der einzelnen Reaktionsmechanismen

Einer der wichtigsten Einflussparameter auf den Abbau der TFN-Verbindungen ist die Temperatur im Feuerraum. Um zu überprüfen, ob die einzelnen Mechanismen hier den gleichen tendenziellen Einfluss auf die TFN-Reduktion bewirken, wurden Berechnungen für verschiedene Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-9 bis Abbildung 5-12 dargestellt. Für das PFR-Reaktormodell zeigen die Mechanismen Dagaut und Kilpinen einen erhöhten TFN-Abbau bei niedrigeren Temperaturen, während im Gegensatz dazu der Mechanismus Leeds genau den umgekehrten Trend, nämlich einen erhöhten TFN-Abbau bei höheren Temperaturen ergibt.

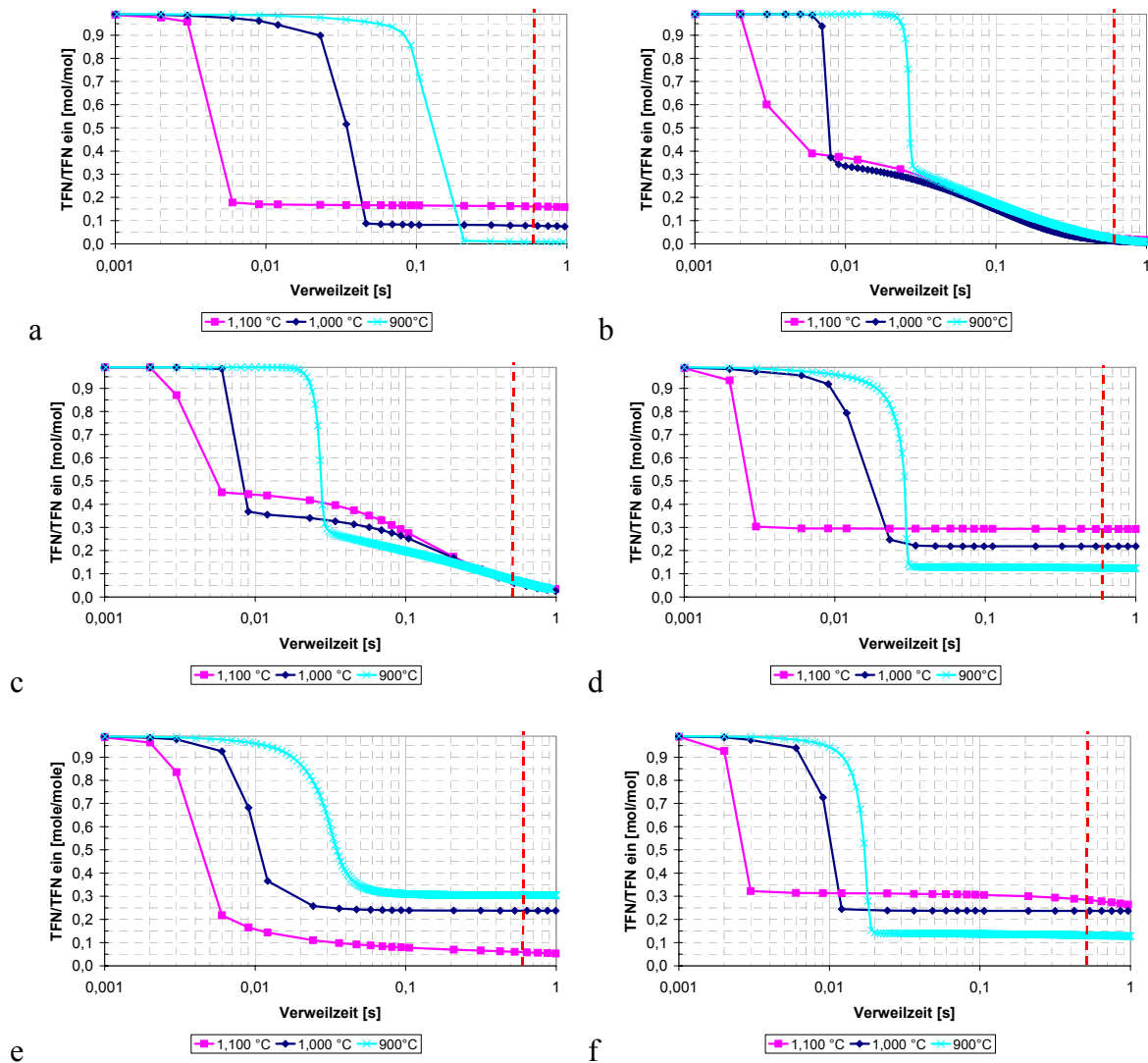


Abbildung 5-9: Sensitivität des TFN-Abbaus für verschiedene Reaktionsmechanismen - Modell PFR

Erläuterungen: (a) Dagaut 2000; (b) GRI 2.11; (c) GRI 3.0; (d) Kilpinen 97; (e) Leeds 2000; (f) Kilpinen 92. Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

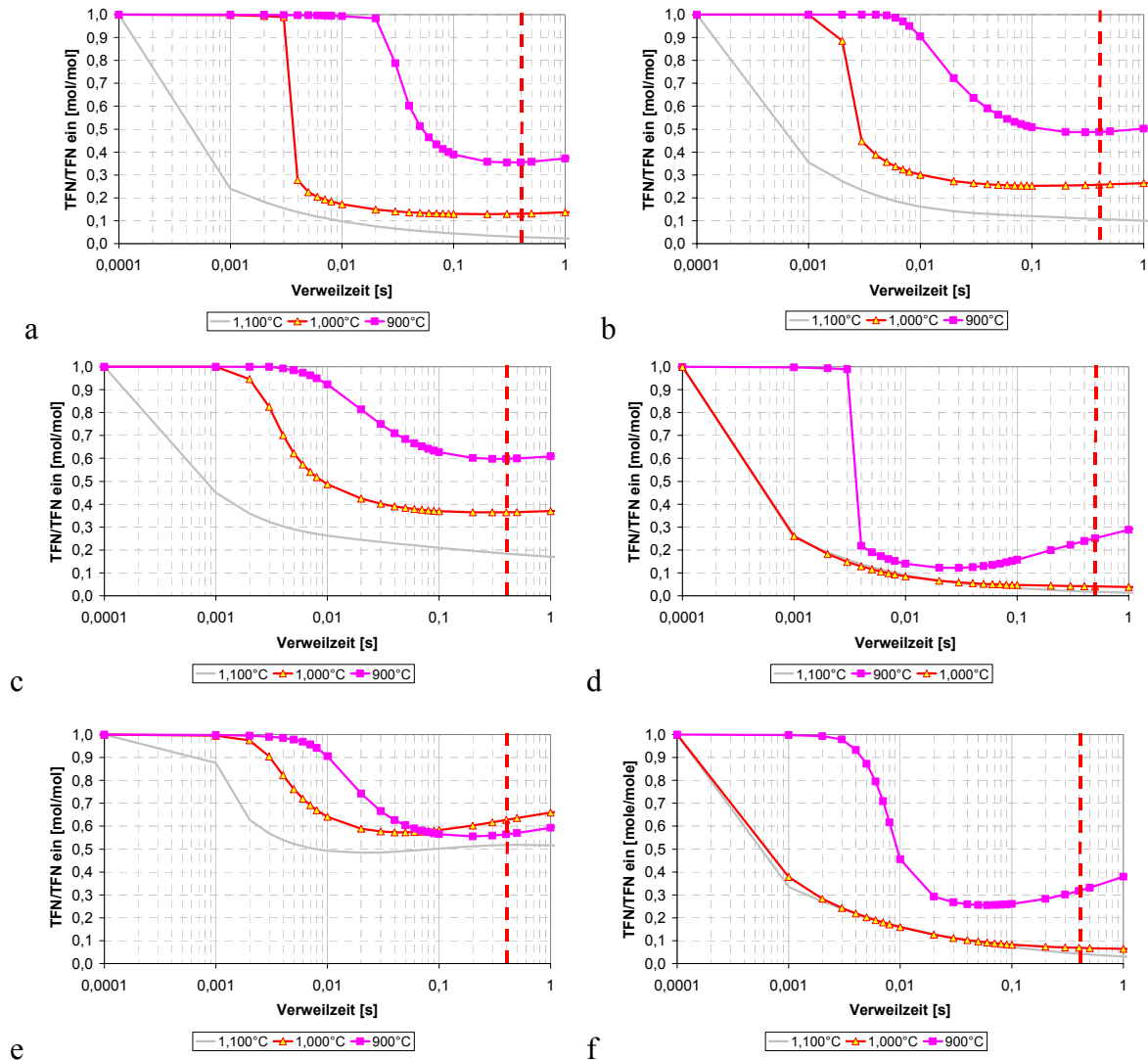


Abbildung 5-10: Sensitivität des TFN-Abbaus für verschiedene Reaktionsmechanismen - Modell PSR

Erläuterungen: (a) Dagaut 2000; (b) GRI 2.11; (c) GRI 3.0; (d) Kilpinen 97; (e) Leeds 2000; (f) Kilpinen 92. Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

Die beiden GRI-Mechanismen zeigen für das Reaktormodell PFR keinen ausgeprägten Temperatureinfluss. Für das PSR-Reaktormodell ergeben alle Mechanismen einen erhöhten TFN-Abbau mit steigenden Temperaturen, mit Ausnahme des Leeds Mechanismus (Abbildung 5-11, Abbildung 5-12). Für die Absolutwerte des erzielbaren TFN-Abbaues werden, insbesondere für das PSR-Reaktormodell, von den einzelnen Mechanismen sehr verschiedene Werte vorhergesagt. Die Mechanismen von Kilpinen ergeben hier das größte Reduktionspotential (bis zu 95% bei Temperaturen von 1000 °C bis 1100°C und einer Verweilzeit von 1 Sekunde). Nach den Berechnungen mit den GRI-Mechanismen besteht hingegen nur ein TFN-Reduktionspotential von 60% bis 80%, laut dem Leeds-Mechanismus besteht sogar nur ein Reduktionspotential von 30% bis 50%.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wahl des richtigen, für die Beschreibung der NO_x-Bildung bei der Biomasseverbrennung geeigneten Reaktionsmechanismus für eine richtige Beschreibung des Temperatureinflusses auf die NO_x-Bildung von großer Bedeutung ist.

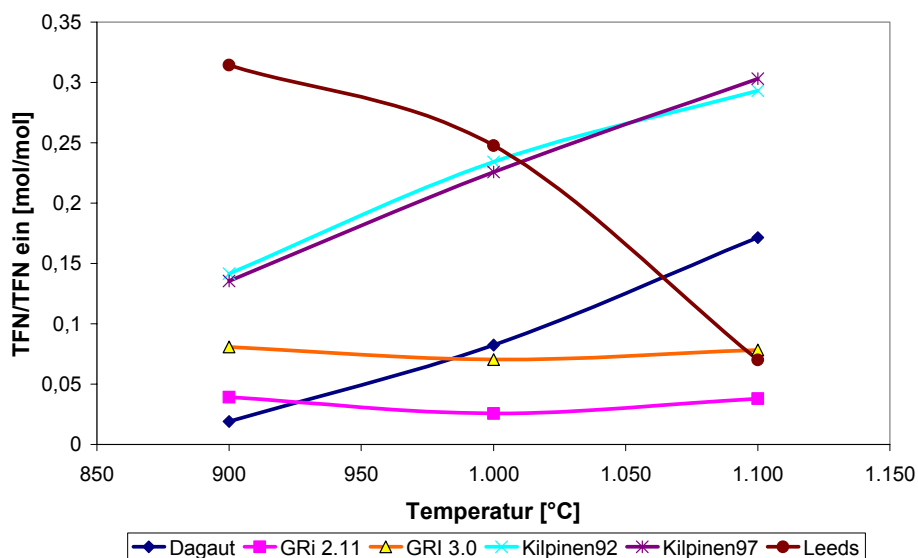


Abbildung 5-11: Vergleich der TFN-Reduktion in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene detaillierte Reaktionsmechanismen – Berechnungsmodell PFR

Erläuterungen: Verweilzeit 0,5 s; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

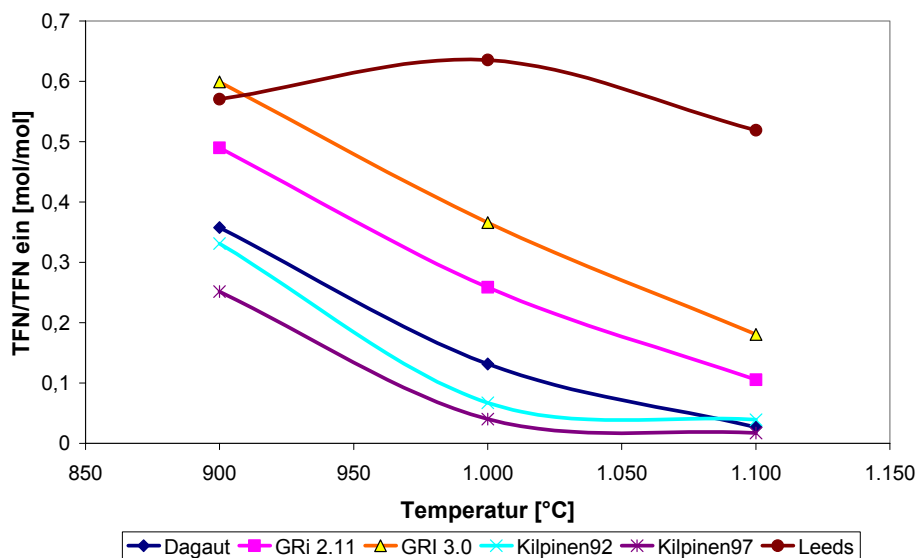


Abbildung 5-12: Vergleich der TFN-Reduktion in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene detaillierte Reaktionsmechanismen – Berechnungsmodell PSR

Erläuterungen: Verweilzeit 0,5 s; Eintrittskonzentrationen [mol/mol]: H₂O 0,181, CO₂ 0,177, CO 0,094, CH₄ 0,010, NH₃ 0,007, NO 1,59E-04, HCN 1,65E-06, O₂ 0,05, N₂ 0,48.

5.4 Modellierung einer Sekundärverbrennungszone

Da die untersuchten Reaktionsmechanismen nicht nur deutliche Unterschiede im Reduktionspotential, sondern auch in den vorhergesagten Konzentrationen der NO_x-Vorläufersubstanzen nach einer Primärverbrennungszone ergaben, ist für eine Beurteilung der Eignung eines Mechanismus für eine Modellierung der gesamten Verbrennung der Einfluss einer gestuften Verbrennung, und somit auch die Beschreibung des Abbauverhaltens bei einer Verbrennung mit höheren O₂-Gehalten im Gasgemisch, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Berechnungen für eine Kaskade zweier Berechnungsmodule durchgeführt, wobei für jedes Modul eine Verweilzeit von 0,5 s angenommen wurde. Diese entsprechen typischen Verweilzeiten bei derzeit üblichen Feuerungen. Der Mechanismus Kilpinen 92 wurde aufgrund der geringfügigen Unterschiede zum Nachfolgemechanismus Kilpinen 97 bei den Berechnungen nicht mehr berücksichtigt.

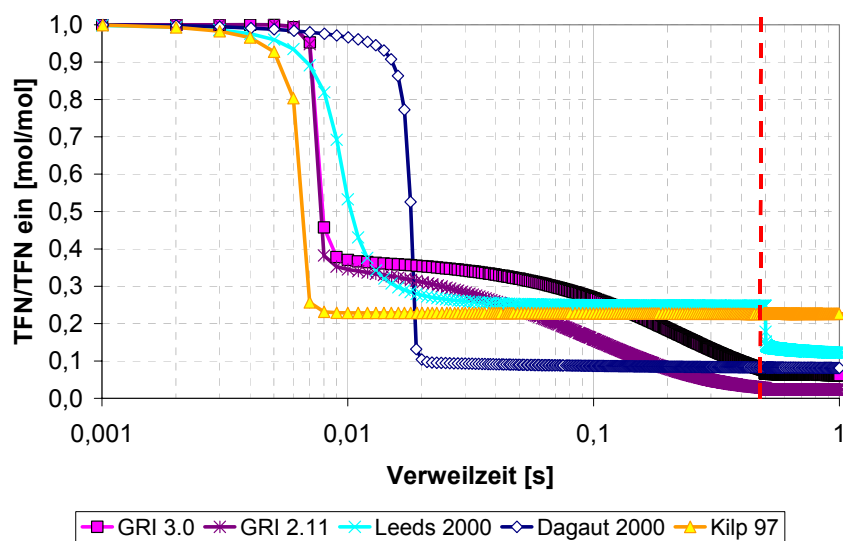


Abbildung 5-13: TFN-Reduktion bei Simulation einer gestuften Verbrennung als PFR-PFR Kaskade für unterschiedliche Reaktionsmechanismen

Erläuterungen: Temperatur Primär- und Sekundärverbrennungszone 1.000 °C, Verweilzeit Primärverbrennungszone 0,5 s, O₂-Gehalt Primärverbrennungszone 0,05 mol/mol; Sekundärverbrennungszone 0,05 mol/mol.

Die Berechnungen zeigten, dass eine erneute Zugabe von O₂ bei jenen Mechanismen, welche generell einen hohen TFN- und NH₃-Gehalt nach der Primärverbrennungszone vorhergesagt haben, erneut ein deutlicher Abbau der TFN-Vorläufersubstanzen erfolgt. Die vorhergesagten NO_x-Emissionen weisen dennoch eine Schwankungsbreite von +/- 50% bezogen auf den Mittelwert für alle Mechanismen auf (Abbildung 5-13). Die Extremwerte werden jeweils vom Mechanismus Kilpinen 97 und vom Mechanismus GRI 3.0 vorhergesagt, wobei die Trends für die untersuchten Reaktionsmodelle gegenläufig sind. GRI 3.0 weist beim PFR-Modell die minimalen NO_x-Emissionen auf und beim PSR-Modell die maximalen NO_x-Emissionen. Der Mechanismus Kilpinen 97 hingegen weist beim PSR-Modell die geringsten NO_x-Emissionen auf und beim PFR-Modell die höchsten (Abbildung 5-13, Abbildung 5-14).

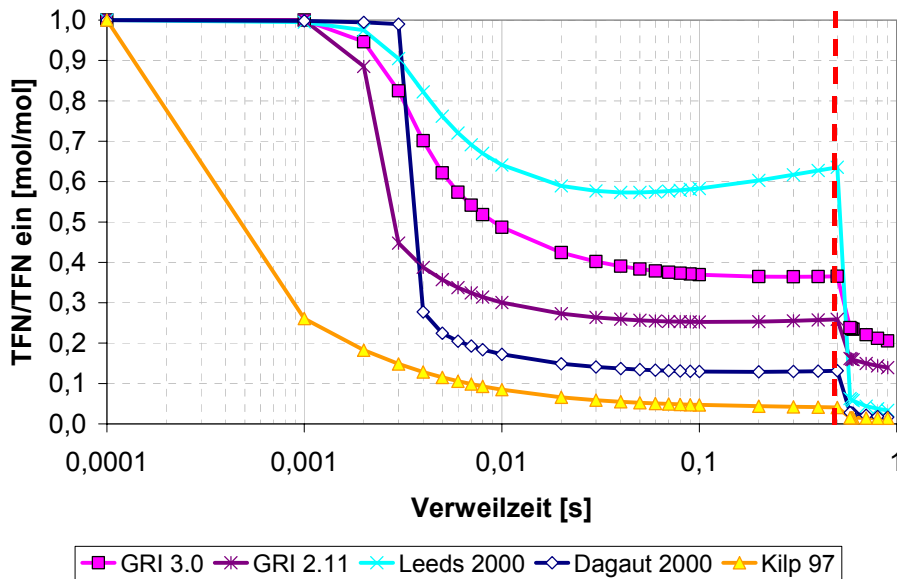


Abbildung 5-14: TFN-Reduktion bei Simulation einer gestuften Verbrennung als PSR-PSR Kaskade für unterschiedliche Reaktionsmechanismen

Erläuterungen: Temperatur Primär- und Sekundärverbrennungszone 1.000 °C, Verweilzeit Primärverbrennungszone 0,5 s, O₂-Gehalt Primärverbrennungszone 0,05 mol/mol; Sekundärverbrennungszone 0,05 mol/mol.

5.5 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die einzelnen Mechanismen weisen im gegenseitigen Vergleich deutlich unterschiedliche Vorhersagen der TFN-Emissionen, beziehungsweise der NO_x-Emissionen, nach der Sekundärverbrennungszone auf. Eine Aussage, welcher Mechanismus die Verhältnisse in einer Biomasse-Rostfeuerung am besten beschreibt, ist schwierig. Aus diesem Grund kann auch eine zuverlässige Bezugsbasis für einen globalen oder einen reduzierten Mechanismus, der in einen NO_x-Postprozessor eingebaut werden kann, nur aufgrund der durchgeführten Reaktorstudien nicht festgelegt werden. Es können die maximal zulässigen Abweichungen für einen globalen Mechanismus, bzw. für einen reduzierten Mechanismus, durch Vergleich mit den Reaktionsmechanismen Kilpinen 97 und GRI 3.0 definiert werden. Die daraus resultierende Abweichung ist jedoch für eine Vorhersage der NO_x-Emissionen noch nicht zufriedenstellend. Berücksichtigt man das zu erwartende reale Mischungsverhalten in einer Feuerung, wodurch sich ständig Zonen mit erhöhtem O₂-Gehalt und Zonen mit O₂-Mangel ausbilden, so scheinen auch die Mechanismen von Dagaut und Leeds gut geeignet. In jedem Fall ist eine experimentelle Überprüfung der Vorhersagen der Mechanismen als erstrebenswert anzusehen, geeignete Laborapparaturen stehen allerdings nicht zur Verfügung, deshalb wird der Beachtung von Literaturveröffentlichungen zu diesem Thema besondere Bedeutung beigemessen.

Um einen Referenz-NO_x-Mechanismus zu finden, muss man auch den Hintergrund bei dessen Entwicklung kennen, d.h. unter welchen Bedingungen dieser validiert wurde und welche Reaktions-Subsets implementiert wurden. Unter diesem Gesichtspunkten scheinen die Mechanismen von Kilpinen am besten geeignet zu sein, weil diese unter dem Haupt-Gesichtspunkt einer Simulation der NO_x-Bildung, vor allem in Biomasse-Feuerungen, entwickelt wurden, was bei den GRI-Mechanismen nicht der Fall ist. Aus diesem Grund

werden in der entsprechenden internationalen Fachliteratur die Mechanismen von Kilpinen häufig referenziert. Daneben hat sich der Mechanismus von Glarborg etabliert und mittlerweile als gängiger Standard durchgesetzt. Erste Vergleiche mittels kinetischer Berechnungen in Reaktorverschaltungen (Abbildung der Versuchsanlage, siehe Kapitel 9.2) zeigten, dass die Unterschiede zwischen dem Kilpinen 97-Mechanismus und jenem von Glarborg in den relevanten Größen von zu vernachlässigender Größenordnung sind. Der Mechanismus von Glarborg ist aber noch wesentlich umfangreicher (Berücksichtigung von mehr Spezies und Reaktionen) als der Mechanismus von Kilpinen und bietet deshalb den Vorteil, etwaige Effekte bei der NO_x-Bildung, die im vorliegenden Anwendungsfall nicht auftraten (z.B. Reburning, SNCR), unter Umständen genauer zu berücksichtigen. Deshalb wurde im zweiten Projektjahr entschieden, den Mechanismus von Glarborg für die Berechnungen mit dem Reaktor-Verschaltungsmodell zur NO_x-Simulation einzusetzen. Da die Anzahl der Reaktoren (üblicherweise 5 bis 20 Reaktoren) im Vergleich zu Berechnungszellen von CFD-Simulationen (mehrere 100.000) sehr klein ist, stellen detaillierte Reaktionsmechanismen als wesentlicher Vorteil des entwickelten Reaktor-Verschaltungsmodells keine Einschränkung dar.

Für eine erste Berechnung mit einem CFD-NO_x-Postprozessors in Kombination mit einem detaillierten Mechanismus konnte der Mechanismus von Glarborg aber aufgrund von Restriktionen in der Fluent-Implementierung (der Mechanismus darf nicht mehr als 50 Spezies umfassen) nicht eingesetzt werden. Dies ist dadurch begründet, dass Berechnungen mit derartig umfangreichen Mechanismen auch bei beträchtlicher Reduktion durch Einsatz des ISAT-Algorithmus zu sehr langen Berechnungszeiten führen. Somit wurde entschieden, den Kilpinen 92 – Mechanismus für CFD-NO_x-Postprozessor-Berechnungen einzusetzen, weil dieser als einziger der für eine Simulation der NO_x-Bildung in Biomasse-Rostfeuerungen am besten geeigneten Mechanismen, weniger als 50 Spezies enthält.

6 Literaturrecherche zu globalen NO_x-Reaktionsmechanismen

Die Modellierung der NO_x-Kinetik in turbulenter Verbrennung erfordert die Beschreibung einer Vielzahl physikalischer Prozesse, wie der lokalen Mischungsvorgänge, Wärmetransportvorgänge und der chemischen Kinetik. Diese Prozesse laufen parallel ab und sind miteinander gekoppelt. Eine detaillierte Modellierung erfordert also eine detaillierte Behandlung von Reaktionskinetik und turbulenter Strömung sowie deren Wechselwirkung. Aufgrund des enormen Berechnungszeit-Aufwandes ist dies auch nach Einsatz von innovativen Technologien, wie dem ISAT-Algorithmus zur Laufzeit-Tabellierung von chemischen Reaktionen, nur mit Einschränkungen möglich. Im Projektjahr 1 stand diese Methode noch nicht zur Verfügung, deshalb musste vorerst auf einen globalen oder reduzierten Mechanismus zurückgegriffen werden.

Bei den detaillierten Reaktionsmechanismen konnte, wie im Kapitel 0 dargestellt, keine einheitliche Größenordnung in der Vorhersage von Absolutwerten ermittelt werden. Die tendenziellen Einflüsse der Parameter wurden aber im wesentlichen korrekt beschrieben. Größere Abweichungen ergaben sich beim PFR-Modell hinsichtlich des Leeds Mechanismus für den stark reduzierenden Konzentrationsbereich. Für eine Entwicklung eines eigenen

reduzierten Mechanismus stand im ersten Projektjahr daher kein Referenz-Mechanismus zur Verfügung (im zweiten Jahr wurde der mittlerweile als Standard hinsichtlich NO_x-Kinetik international anerkannte Mechanismus von Glarborg gewählt).

Aus diesem Grunde wurden in einem ersten Schritt publizierte globale Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der NO_x-Kinetik evaluiert und getestet. Diese sind auch hinsichtlich des Berechnungszeitbedarfes relativ effizient. Ein weiterer Grund war auch, dass die damals zur Verfügung stehenden Modelle einerseits keine sinnvolle Kombination mit reduzierten Mechanismen zuließen (Eddy Dissipation Model) und andererseits selbst bei Einsatz eines reduzierten Reaktionsmechanismus (Temperatur Presumed PDF Model) beträchtliche numerische Probleme und lange Berechnungszeiten erwartet wurden. Für einen ersten Test an einer Versuchsanlage wurden drei Mechanismen getestet (Standard-Mechanismus in FLUENT für Brennstoff-NO_x von deSoete; Mechanismus von Brink und Kilpinen; Mechanismus von Mitchell und Tarbell). Diese Mechanismen werden im Folgenden erläutert und diskutiert. Der Standard-Mechanismus von deSoete, welcher ursprünglich für die Verbrennung von Kohle entwickelt wurde, aber auch für Biomasse-Verbrennungsprozesse eingesetzt wird, ist hier nicht expliziert dargestellt. Da sich dieser aus zwei globalen Reaktionsschritten besteht, welche formal gleich sind wie jene des Mechanismus von Brink, wird diesbezüglich auf Abschnitt 6.2 verwiesen.

Im Zwischenbericht zum Projektjahr 1 wurde auch ein globaler 3-Schrittmechanismus von Magel [47] für Brennstoff-NO_x mit den Vorläufer-Substanzen NH₃ und HCN dargestellt und diskutiert. Eine Implementierung konnte damals nicht durchgeführt werden, da dieser Mechanismus speziell für eine Integration in das EDC entwickelt wurde und eine Adaption für das EDM oder das Presumed Temperature PDF Model mit größerem programmieretechnischen Aufwand verbunden gewesen wäre. Im zweiten Projektjahr wurde von einer Implementierung dieses Modells abgesehen, da einerseits Berechnungen mit globalen Reaktionsmechanismen, wie im folgenden dargestellt, wenig befriedigende Ergebnisse brachten, und sich andererseits die Möglichkeit ergab, Berechnungen mit detaillierten Mechanismen durchzuführen.

6.1 Ansatz Mitchell und Tarbell

Der von Mitchell und Tarbell entwickelte Ansatz umfasst 12 chemische Reaktionen zur Beschreibung der NO_x-Bildung aus Brennstoff-N und thermischem NO_x in Kohlenstaubfeuerungen. Das Modell wurde mit Ergebnissen von Laborfeuerungen für gasförmige Brennstoffe, welche mit organischen N-Additiven gedopt wurden, sowie für Laborfeuerungen für den Brennstoff Kohle verifiziert [52]. Die Anwendbarkeit auf biogene Brennstoffe wurde im Rahmen dieses Projektes überprüft, da Publikationen anderer Autoren dies vermuten lassen [48].

Da dieser Mechanismus für Kohle entwickelt wurde, ist zu erwarten, dass die Reaktionen zur Beschreibung der C-Komponenten, sowie der heterogenen Brennstoffumwandlung nicht gültig sind. Für dieses Projekt jedoch von Interesse ist der für die Verbrennung der Gasphase, speziell der NO_x-Bildung, angewendete Mechanismus.

Dieser beinhaltet zwei Reaktionsgleichungen für den NH₃-Abbau, sowie eine für den HCN-Abbau. Für den NH₃-Abbau gilt:



Gleichung 6-1

und



Gleichung 6-2

Die Reaktionen zur Beschreibung der TFN-Bildung aus dem heterogenen Brennstoffabbau wurden nicht berücksichtigt, da sie spezifisch für Kohlestaub sind und die Eingangsbedingungen der CFD-Berechnungen vom, ebenfalls im Rahmen dieses Projektes entwickelten N-Freisetzungsmodell übernommen werden sollen.

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau der einzelnen Komponenten wurden dabei nachfolgend angeführte Formeln entwickelt, wobei die Konzentrationen von der n-ten Spezies $[X_n]$ in $[\text{mol}/\text{cm}^3]$ und die entsprechenden Molenbrüche X_n in mol/mol angegeben werden, die Geschwindigkeitskoeffizienten haben konsistente Einheiten:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{-k_6 \cdot X_{\text{NH}_3} / X_{\text{O}_2}}{1 + k_{\text{den}} \cdot X_{\text{O}_2}} \cdot \frac{P}{R' \cdot T} ,$$

Gleichung 6-3

entspricht dabei einer Erweiterung des Ansatzes von de Soete [49] zur Beschreibung des Temperatureinflusses auf die Oxidationsreaktionen des NH₃-Systems entsprechend der Untersuchungen von Muzio et al für ein PFR Reaktormodell [50]. P ist der Druck in [atm], T die Temperatur in [K] und R ($= 1,978$ [cal/mol K]) bzw. R' ($= 82,057$ [cm³ atm/mol K]) die allgemeine Gaskonstante.

Dieser Temperatureinfluss wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{den} in Arrhenius-Form beschrieben:

$$k_{\text{den}} = 6,99 \cdot 10^{-6} e^{42000/RT} .$$

Gleichung 6-4

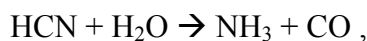
Für eine Darstellung aller weiterer Reaktionsgeschwindigkeiten wird auf die Publikation von Mitchell und Tarbell verwiesen [52].

Zur Beschreibung der Umwandlung zu N₂ wurde folgende Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -k_7 \cdot X_{\text{NH}_3} \cdot X_{\text{NO}} \cdot \frac{P}{R' \cdot T} .$$

Gleichung 6-5

Die Beschreibung des HCN-Subsystems erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung



wobei für den HCN Abbau gilt:

$$\frac{d[\text{HCN}]}{dt} = -k_9 \cdot X_{\text{HCN}} \cdot X_{\text{O}_2} \cdot \frac{P}{R' \cdot T} .$$

Gleichung 6-6

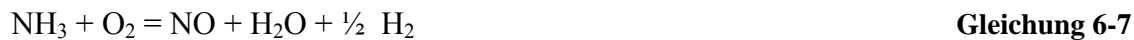
6.2 Ansatz Brink und Kilpinen

Von Brink und Kilpinen wurde ein reduzierter kinetischer Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Oxidation von Brennstoff-N bei der Biomasseverbrennung entwickelt [51].

Der Mechanismus wurde für PSR- und PFR-Bedingungen evaluiert und mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus Kilpinen 97 und dem bereits diskutierten, reduzierten Mechanismus von Mitchell und Tarbell [52] verglichen. Für das PSR-Modell und brennstoffarme Bedingungen lieferte der Ansatz von Brink eine gute Übereinstimmung mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus Kilpinen 97, während der Ansatz von Mitchell und Tarbell eine stärkere Sensitivität bezüglich der O₂-Konzentration aufwies.

Unter der Annahme von PFR Bedingungen ergab der Ansatz von Brink die Vorhersage von zu schnellen Reaktionsgeschwindigkeiten für NH₃.

Der NH₃-Abbau wird im Ansatz von Brink über zwei formale Reaktionsgleichungen beschrieben:



Diese entsprechen dem Subsystem für den NH₃-Abbau bei de Soete und Mitchell und Tarbell.

Durch Berechnungen mit dem detaillierten Mechanismus Kilpinen 97 für PSR-Bedingungen wurden für die beiden Reaktionen folgende Reaktionsgeschwindigkeitsraten ermittelt:

$$r_1 = 1,21 \cdot 10^8 T^2 \cdot e^{-8000/T} [\text{NH}_3] [\text{O}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{0,5} \quad \text{Gleichung 6-9}$$

$$r_2 = 8,73 \cdot 10^{17} T^{-1} \cdot e^{-8000/T} [\text{NH}_3] [\text{NO}], \quad \text{Gleichung 6-10}$$

wobei die Konzentrationen von $[\text{NH}_3]$, $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ und $[\text{H}_2]$ in $[\text{Mol}/\text{cm}^3]$ angegeben werden und die Reaktionsraten r_1 und r_2 in $[\text{Mol}/\text{cm}^3\text{s}]$.

Folgende Einschränkungen sind bei der Bewertung dieses Ansatzes zu berücksichtigen. Die Rückbildung, bzw. die Bildung von HCN im Verlauf der Reaktionen wird dabei nicht berücksichtigt. Der Reaktionsansatz geht davon aus, dass die für die Wasserstoffoxidation relevanten Reaktionen im partiellen Gleichgewicht sind. Damit ist es möglich, die für die dominierende NH₃-Reaktion bestimmende OH-Konzentration im Gas in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration zu beschreiben. Laut Warnatz und Maas [12] ist jedoch die Einstellung des partiellen Gleichgewichtes bei Temperaturen unter 1.600 K nicht gegeben. Der mögliche Einfluss dieser Abweichung wurde aber von Brink nicht weiter diskutiert.

Der Ansatz bietet die Möglichkeit einer relativ einfachen programmtechnischen Umsetzung und Prüfung im EDM-Ansatz und im PrePDF-Ansatz. Speziell für Spanplatten sollten aussagekräftige und verlässliche Ergebnisse erhalten werden. Bei Brennstoffen mit höherem HCN-Anteil sind starke Abweichungen zu erwarten. Eine Prüfung kann im Vergleich der

mittels CFD-Simulation eines Betriebszustandes an der Versuchsfeuerung vorhergesagten mit den tatsächlich gemessenen NO_x-Emissionen erfolgen.

6.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

Der Mechanismus von de Soete ist als Standard-Mechanismus in den FLUENT-NO_x-Postprozessor auf PDF-Basis integriert, Testberechnungen waren ohne Modifikationen möglich. Ebenso einfach waren Umsetzung und Testrechnungen in Kombination mit dem EDM durchzuführen. Auch die Implementierung des Mechanismus von Brink und Kilpinen war relativ schnell möglich. Die Kombination des Mechanismus von Mitchell und Tarbell mit dem EDM erforderte aufgrund der Formulierung der Reaktionsraten, die nicht dem Standard (Arrhenius) entspricht, einen etwas größeren programmtechnischen Aufwand. Eine Kombination mit dem presumed PDF Model war aufgrund fehlender Schnittstellen im ersten Jahr nicht möglich und sollte später durchgeführt werden. Aufgrund der Tatsache, dass im zweiten Jahr auch eine Berechnung mit reduzierten/detaillierten Mechanismen möglich war, wurde dieses Ziel aber fallen gelassen. Auch eine Implementierung des Mechanismus von Magel konnte damals nicht durchgeführt werden, da dieser speziell für eine Integration in das EDC entwickelt wurde und eine Adaption für das EDM oder das Presumed Temperature PDF Model mit größerem programmiertechnischen Aufwand verbunden gewesen wäre. Aufgrund der bereits vorher genannten Gründe wurde von einer Implementierung dieses Mechanismus im zweiten Projektjahr ebenfalls abgesehen.

Von den diskutierten globalen Mechanismen war jedenfalls jener von Mitchell und Tarbell zu favorisieren, da auch HCN als NO_x-Vorläufersubstanz berücksichtigt wurde. Die Einschätzung der Notwendigkeiten und Möglichkeiten, reduzierte Reaktionsmechanismen zu implementieren, konnte erst nach Testrechnungen mit globalen Reaktionsmechanismen erfolgen. Jedenfalls war schon vor diesen Rechnungen klar, dass globale Reaktionsmechanismen nur in einem oftmals engen Bereich gültig sind. Speziell bei der NO_x-Bildung mit großen chemischen Zeitskalen bzw. langsamen Reaktionen ist es wichtig, kinetische Effekte ausreichend detailliert abbilden zu können. Dies ist mit globaler Kinetik oft nur unzureichend möglich. Berechnungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen lassen erwarten (Kapitel 0), dass Rückreaktionen, die in verschiedenen Zonen auftreten und eine Neubildung von einzelnen N-Spezies bewirken können, bedeutsam werden können. Da die Beschreibung dieser Effekte mit globalen Reaktionsmechanismen nicht möglich ist, wird für möglich gehalten, dass einerseits ein zu rascher Abbau von NH₃ und andererseits falsche, eher zu geringe, Umsatzraten von NO_x auftreten. Erste durchgeführte Testrechnungen mit globalen Reaktionsmechanismen für eine Versuchsanlage der Fa. MAWERA (siehe Abschnitt 9.1 und Abschnitt 0) bestätigten diese Vermutungen.

7 Entwicklung von reduzierten Reaktionsmechanismen – Methodik und Anwendungspotential

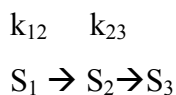
Um den Berechnungszeitbedarf zu reduzieren, besteht die Möglichkeit detaillierte Reaktionsmechanismen zu reduzieren, d.h. nicht benötigte Reaktionsschritte aus dem Mechanismus zu entfernen. Für eine gegebene Problemstellung werden im allgemeinen bei unterschiedlichen Randbedingungen (Druck, Temperatur, Spezieskonzentrationen)

verschiedene Reaktionen für das Gesamtverhalten des Systems von Bedeutung sein. Die Verwendung von reduzierten Reaktionsmechanismen stellt somit eine Zwischenstufe zwischen einer Beschreibung der während des Verbrennungsprozesses ablaufenden Prozesse durch globale Reaktionsmechanismen mit empirischen Reaktionsraten und den auf einem möglichst vollständigen System von Elementarreaktionen beruhenden detaillierten Reaktionsmechanismen dar.

Die Entwicklung eines eigenständigen reduzierten Reaktionsmechanismus im Rahmen dieser Arbeit war ursprünglich angedacht, allerdings stellte sich im Laufe der Arbeiten heraus, dass mit den damals verfügbaren CFD-Berechnungsmodellen selbst um 50% reduzierte detaillierte Mechanismen nicht mit vernünftiger Berechnungszeit für NO_x-Postprozessor-Anwendungen einsetzbar waren. Damit wurde der Schwerpunkt der Arbeiten zunächst auf eine weitere Verifizierung des Einsatzes der detaillierten Reaktionsmechanismus durch Entwicklung eines NO_x-Postprocessings mithilfe eines gekoppelten Systems idealer chemischer Reaktoren gelegt (siehe Kapitel 8). Es zeigte sich, dass durch detaillierte Mechanismen eine qualitative Beschreibung der NO_x-Bildung in der Feuerung möglich ist, und die Berechnung mit detaillierter Chemie auch quantitativ wesentlich bessere Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen bringt als ein CFD-NO_x-Postprocessing mit globalen Mechanismen. Damit konnte bestätigt werden, dass für die Beschreibung der NO_x-Bildung die Modellierung chemische Vorgänge im größeren Detail berücksichtigt werden muss als dies durch globale Mechanismen möglich ist (siehe Kapitel 8). Durch die neue ISAT Technologie (siehe Kapitel 4.7) besteht nun die Möglichkeit eines NO_x - Postprocessings mittels detaillierter chemischer Kinetik. Die Priorität der Entwicklung eines eigenständigen reduzierten Mechanismus wurde dadurch in den Hintergrund gedrängt, allerdings ist für die Zukunft aus Berechnungszeitgründen der Einsatz von reduzierten Mechanismen vorgesehen. Aus diesem Grund wurde die Methodik zur Entwicklung eines solchen Mechanismus untersucht. Verschiedene, in der Literatur veröffentlichte Methoden zur Reduktion von Reaktionsmechanismen wurden geprüft und hinsichtlich einer Umsetzbarkeit in Kombination mit CHEMKIN III bewertet. Der Fokus wurde dabei auf eine leichte programmiertechnische Umsetzung, ohne hohen mathematischen Entwicklungsaufwand gelegt. Anschließend wurde mithilfe eines Softwaretools (KINALC [53]) die Reduzierung eines Reaktionsmechanismus beispielhaft durchführt.

7.1 Grundlagen der Reduktion von Mechanismen

Für einen bestimmten Anwendungsbereich, das heißt für einen bestimmten Bereich von Temperaturen, Mischungsverhältnissen und typischen Verweilzeiten ist es im Allgemeinen möglich die Zahl der notwendigen Gleichungen, wie sie in detaillierten Reaktionsmechanismen vorgegeben sind, zu reduzieren. Ein Beispiele dafür sind etwa quasistationäre chemische Bedingungen. Betrachtet man eine allgemeine Reaktion der Form :



So ergeben sich folgende Zeitgesetze für den Abbau der Spezies mit den zugehörigen Lösungen:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_{12}[S_1]$$

$$[S_1] = [S_1]_0 \cdot e^{-k_{12}t}$$

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2]$$

$$[S_3] = [S_1]_0 \cdot \frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} (e^{-k_{23}t} - e^{-k_{12}t})$$

$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{23}[S_2]$$

$$[S_3] = [S_1]_0 \cdot \left(1 - \frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} e^{-k_{23}t} + \frac{k_{23}}{k_{12} - k_{23}} e^{-k_{12}t} \right)$$

Unter der Annahme, dass S₂ sehr reaktiv ist gilt $k_{23} \gg k_{12}$ S₂ tritt daher nur in sehr geringen Konzentrationen auf, die Verbindung ist quasistationär. Für die Untersuchung der Reduktionsmöglichkeiten von umfangreichen Mechanismen gibt es grundsätzlich mehrere Methoden, diese werden im folgenden kurz diskutiert.

7.1.1 Sensitivitätsanalysen

Die Sensitivität einer Komponente, bezeichnet die Abhängigkeit der Lösung - in der gegebenen Aufgabenstellung bedeutet dies die Konzentration einer Spezies - von den Parametern (zum Beispiel k_r , der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, oder von der Temperatur). Beschrieben wird die Sensitivität durch den absoluten, oder den relativen Sensitivitätskoeffizienten:

$$E_{i,r}^{abs.} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r}$$

$$E_{i,r}^{relativ} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r}$$

Gleichung 7-1

Bei Wahl der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann damit die Geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ermittelt werden. Bezüglich langsamen Reaktionen ergibt sich somit eine große relative Sensitivität, bezüglich schneller Reaktionen ergeben sich eine geringe relative Sensitivitäten. Damit lassen sich die für eine Ermittlung der Konzentration einer Spezies wichtigen Elementarreaktionen identifizieren.

7.1.2 Eigenvektoranalyse

Die Eigenvektoranalyse ist eine Analyse des Reaktionsmechanismus mit Hilfe der Lösung der Eigenwertgleichung. Dabei werden die Reaktionsprozesse in Ihre Zeitskalen aufgelöst. Damit werden unabhängige Differentialgleichungen für jede Zeitskala erhalten, die getrennt gelöst werden können. Über Vergleich der Lösungen für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich für die einzelnen Zeitskalen Quasistationaritäten und partielle Gleichgewichte untersuchen. Eine detaillierte Darstellung der Eigenvektoranalyse findet sich in [12], die mathematischen Grundlagen können in Mathematik-Lehrbüchern nachgelesen

werden. Die Reaktionsmechanismen eines chemischen Mechanismus bilden ein Differentialgleichungssystem. Der betragsmäßig größte negative Eigenwert dieses Systems beschreibt direkt die Geschwindigkeit mit der ein partielles Gleichgewicht einer Reaktion, oder ein quasistationärer Zustand einer Spezies erreicht werden kann. Im Fall eines nichtlinearen Gleichungssystems kann die Matrix \mathfrak{J} aus einer Taylorreihenentwicklung ermittelt werden. Die Matrix wird als Jacobi Matrix des Systems bezeichnet und kann zur Analyse von Zeitskalen, partiellen Gleichgewichten und Quasistationaritäten verwendet werden.

7.2 Verfahren zur Reduktion von Mechanismen

Aufbauend auf den Grundlagen des vorangegangenen Kapitels wurden verschiedene Methoden getestet und geprüft um Reaktionsmechanismen zu vereinfachen. Eine umfangreiche Darstellung der mathematischen Modelle für die Entwicklung und Reduktion von detaillierten Reaktionsmechanismen für die Verbrennung findet sich in [54]. Die vorgestellten Methoden werden im Folgenden kurz erläutert und sind auch Bestandteil des Programms KINALC.

7.2.1 Verfahren zur Reduktion von Mechanismen ohne Analyse der Zeitskalen

Principal Component Analysis (PCA):

Bei der PCA werden redundante Spezies ermittelt, welche aus dem Reaktionsmechanismus entfernt werden können. Eine Spezies wird als redundant bewertet, wenn Ihre Sensitivität bezüglich der Konzentrationen aller andern Spezies im System zu allen Zeiten im untersuchten Intervall als klein betrachtet werden kann [54].

Analyse der Reaktionsraten:

Methoden zur Analyse der Reaktionsraten basieren auf dem Vergleich von Reaktionen mit einer ähnlichen Bedeutung im Mechanismus – beispielsweise die Bildung einer bestimmten Spezies. Vorsicht ist bei diesem Ansatz geboten, da eine Reaktion mit einer großen Reaktionsrate, abhängig von ihrer Rolle im Mechanismus, unbedeutend sein kann, und Reaktionen mit einer geringen Reaktionsrate bedeutend sein können.

Analyse der die Reaktionsraten limitierenden Faktoren:

Für Reaktionen mit großen Sensitivitäten wurde angenommen, dass sie identisch mit den geschwindigkeitslimitierenden Schritten sind. Basierend auf der Definition für geschwindigkeitslimitierende Schritte kann die Signifikanz der großen Sensitivitäten bewertet werden. Ein Reaktionsschritt wird als limitierend betrachtet, wenn ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine signifikante Änderung der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Diese gesamte Reaktionsgeschwindigkeit ist normalerweise gleich der Bildungs-/Verbrauchsrate einer wichtigen Spezies.

Ermittlung der redundanten Spezies:

Die Spezies von chemischen Mechanismen können in 3 Klassen eingeteilt werden.

- Wichtige Spezies
- Notwendige Spezies

- Redundante Spezies

Die Reproduktion von Konzentrationsprofilen wichtiger Spezies ist das Ziel des Modellierungsprozesses (im Falle eines NO_x-Post-Prozessors vor allem NH₃, HCN und NO, eventuell auch N₂O und NO₂). Notwendige Spezies müssen im Mechanismus beinhaltet sein, um die genaue Reproduktion der Konzentrationsprofile der wichtigen Spezies, oder Temperaturprofile, oder andere wichtige Reaktionsparameter zu ermöglichen. Alle anderen Spezies sind redundante Spezies. Redundante Spezies auf der linken Seite einer Reaktionsgleichung können ohne Einfluss auf das Modell vom Mechanismus entfernt werden. Bei Vorkommen auf der rechten Seite einer Reaktionsgleichung kann dies nicht von vornherein erfolgen.

Ermittlung redundanter Reaktionen:

Nachdem redundante Spezies aus dem Mechanismus entfernt wurden, können redundante Reaktionen gesucht werden. Eine klassische Methode ist der Vergleich des Beitrags von Reaktionsschritten zur Bildungsrate notwendiger Spezies. Gemäß dieser Methode ist eine Reaktion redundant, wenn der Beitrag zur Bildungsrate jeder notwendigen Spezies klein ist. Dabei ist es aber notwendig, diesen Beitrag zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten zu untersuchen. Es müssen weiters alle Beiträge zu allen notwendigen Spezies in Betracht gezogen werden, eine Analyse solch großer Matrizen ist aufwendig. Die Verwendung eines einheitlichen Faktors für alle Zeitschritte kann in einer Beibehaltung redundanter Reaktionen im Mechanismus oder in einer zu groben Vereinfachung resultieren.

7.2.2 Verfahren zur Reduktion von Mechanismen basierend auf der Analyse der Zeitskalen

Alle diese Verfahren basieren auf der Annahme, dass verschiedenen Zustände existieren, in denen Reaktionen viel schneller ablaufen, als andere. Diese Reaktionen können daher entkoppelt werden.

QSSA Quasi-steady-state assumptions:

Das Verfahren der Quasistationaritäten wurde bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel diskutiert. Die QSSA wurde vielfach angewendet um Reaktionsmechanismen zu erläutern und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Elementarprozesse zu bestimmen. Sie ist eine wichtige Methode um steife Differentialgleichungssysteme in weniger steife Systeme zu konvertieren und die Anzahl der zu lösenden Variablen zu reduzieren. Durch die Auflösung in Zeitskalen für die Variablen dient sie der Bestimmung von Spezies, welche binnen kürzester Zeit reagieren. Für diese Spezies kann angenommen werden, dass sie im Gleichgewicht mit Bezug auf ihre Bewegungsgeschwindigkeit sind, d.h. dass der Transport vernachlässigt werden kann. Die Konzentrationen von schnell reagierenden Zwischenverbindungen können als Funktion von anderen Spezies ausgedrückt werden, da angenommen wird, dass ihre Konzentrationen abgekoppelt von restlichen Differentialgleichungssystem betrachtet werden können. Eine detaillierte Betrachtung der QSSA-Methode findet sich in [54].

CSP Computational Single Perturbation:

Die Methode wurde speziell entwickelt, um Partielle-Gleichgewichtsbedingungen und Quasistationaritäten ohne chemische Intuition oder Erfahrung untersuchen zu können. Mittels CSP können sowohl wichtige Spezies, als auch wichtige Reaktionen identifiziert werden. Von Goussis [55] und Katsabanis und Goussis [56] wurden Algorithmen entwickelt, um reduzierte Mechanismen mit Hilfe von algebraischen Beziehungen, welche durch die CSP-Methode erhalten wurden, erstellen zu können.

Der Vorteil der Methode liegt in der Möglichkeit, Informationen zu liefern, welche Spezies und Reaktionen mit den schnellsten Prozessen verknüpft sind und daher unter Verwendung der diskutierten Näherungsmethoden eliminiert werden können.

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Ermittlung von sogenannten „*dead modes*“, indem verschiedenen Reaktionsgruppen Zeitskalen zugeordnet werden. Diese werden in absteigender Ordnung gruppiert. Die schnellste Reaktion erlahmt mit der Zeit und die Reaktionsgeschwindigkeit nähert sich 0. Dieser Zustand wird als „*dead mode*“ bezeichnet und die Reaktionsgruppe kann ab diesem Zeitpunkt aus dem Mechanismus entfernt werden.

7.3 Beispiel eines Reduktionsverfahrens

7.3.1 Reduktion über minimale Bildungsraten von Spezies

Als zur reduzierender detaillierter Mechanismus wurde für diese Beispiel der GRI 3.0 Mechanismus gewählt. Als Ausschließungskriterium für den Vergleich der Bildungsraten der Spezies wurden drei verschiedenen Faktoren (0,01%, 1% und 5%) gewählt. Das bedeutet, für jeden Zeitschritt wird überprüft, ob das Verhältnis der Bildungsrate einer Spezies zur gesamten Bildungsrate dieses Kriterium überschreitet. Wird diese Bedingung für einen berechneten Zeitpunkt erfüllt, so kann die Komponente nicht ausgeschlossen werden.

Ein Ausschließungskriterium von 0,01% lieferte einen reduzierten Mechanismus (SampleGRI3_0_v1) der 39 Spezies und 208 Reaktionen beinhaltet. Mit diesem Mechanismus wurde eine Vergleichsberechnung mit dem detaillierten Mechanismus durchgeführt und die erhaltenen Konzentrationen für die Komponenten CO, CH₄, NH₃, HCN, NO und H, O, OH gegenübergestellt (Abbildung 7-1, Abbildung 7-2, Abbildung 7-3). Dabei wird bei den Konzentrationen der Hauptkomponenten CO, CH₄, NH₃, NO und HCN eine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt. Auch die Beschreibung der Radikalkonzentrationen erfolgt noch zufriedenstellend. Dies zeigt, dass die gewählte Methode zur Elimination von redundanten Spezies zulässig ist. Ein Ausschlusskriterium von 5% liefert einen Mechanismus der nur noch 46 Reaktionen enthält (GRI3_0_v2). Die Vergleichsberechnungen mit dem detaillierten Mechanismus zeigen, dass für die Konzentrationen von CO, CH₄ und NH₃ noch zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden, wobei ein besserer Abbau vorhergesagt wird (Abbildung 7-4, Abbildung 7-5). Bei den Konzentrationen von NO, HCN und H traten jedoch bereits Abweichungen um den Faktor 10 auf. Tendenziell wird jedoch noch der gleiche Verlauf beschrieben. Die unbefriedigende Beschreibung der Stickstoffkomponenten legt jedoch eine etwas niedrigere Wahl des Ausschlusskriteriums nahe. Eine Reduzierung des GRI 3.0 Mechanismus mittels einer Toleranzschränke von 1% ergab einen reduzierten Mechanismus mit insgesamt 58 Reaktionen (SampleGRI3_0_v2_1). Die Vergleichsberechnungen (Abbildung 7-7, Abbildung

7-8, Abbildung 7-9) ergaben eine sehr gute Übereinstimmung für die Konzentrationen von CO, CH₄ und NH₃ im Zeitbereich > 10⁻³ s. Es werden aber immer noch, um eine Größenordnung zu hohe, Konzentrationen an H und NO vorhergesagt.

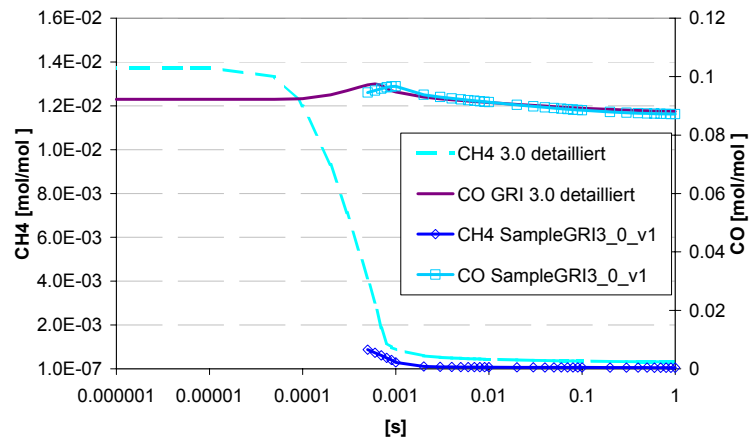


Abbildung 7-1: Konzentrationen von CO und CH₄ – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v1

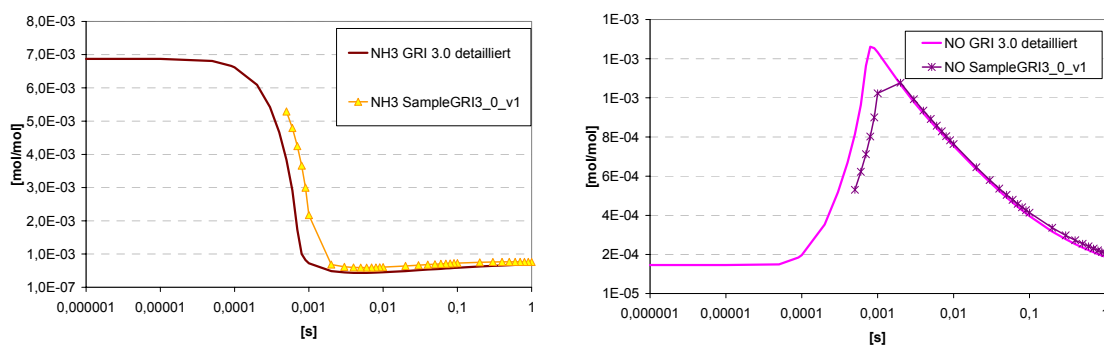


Abbildung 7-2: Konzentrationen von NH₃, NO und HCN – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v1

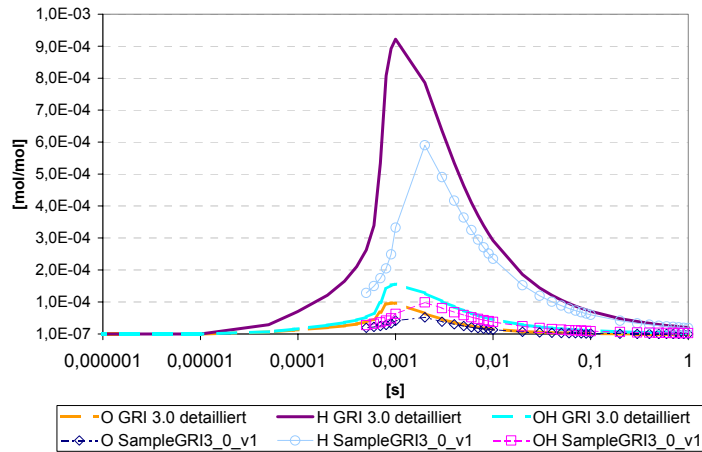


Abbildung 7-3: Konzentrationen von H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v1

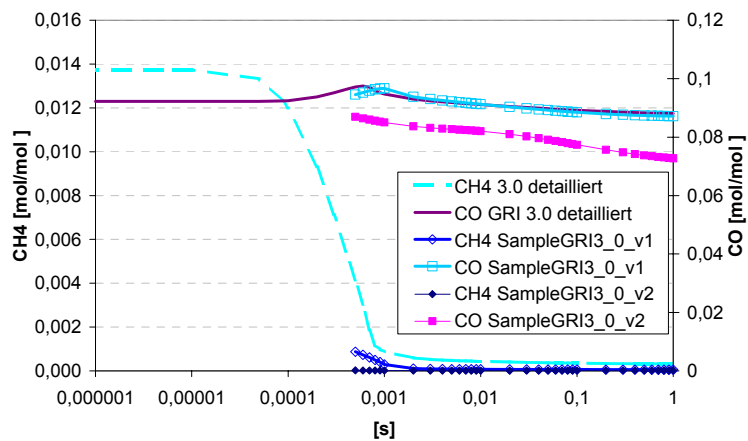


Abbildung 7-4: Konzentrationen von CO und CH₄ – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v2

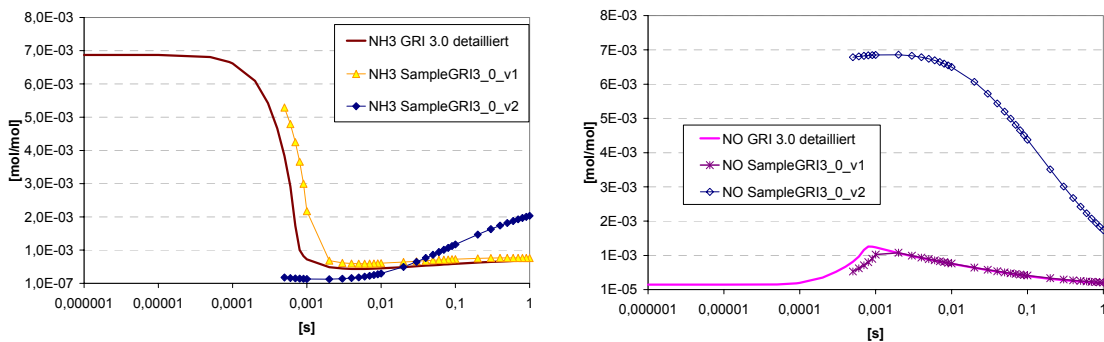


Abbildung 7-5: Konzentrationen von NH₃ und NO – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v2

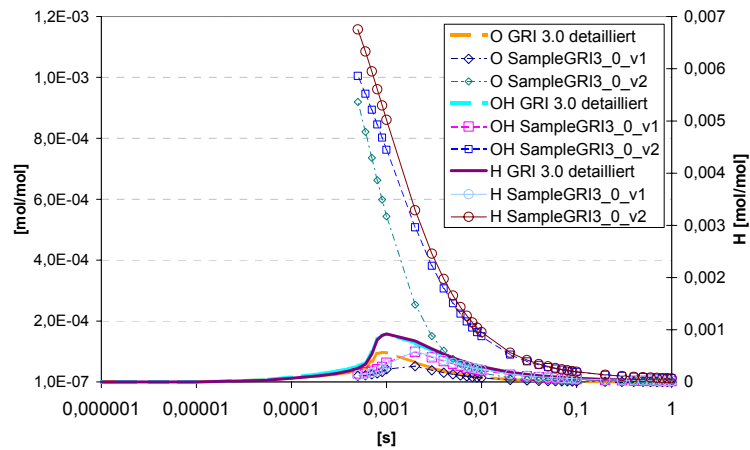


Abbildung 7-6: Konzentrationen von H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich detaillierter Mechanismus GRI 3.0 mit SampleGRI3_0_v2

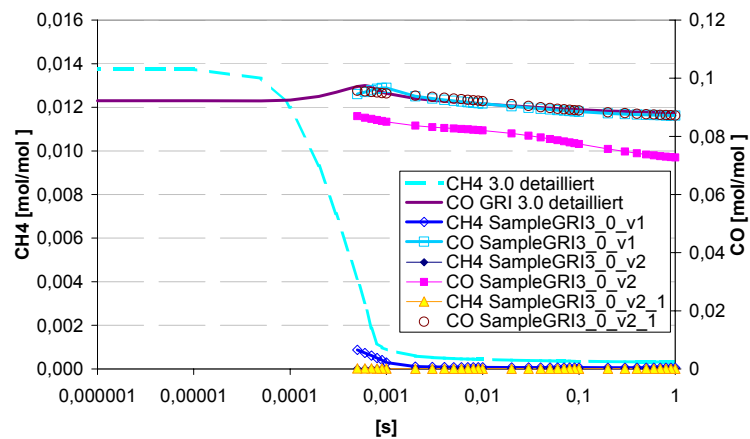


Abbildung 7-7: Konzentrationen von CO und CH₄ – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0

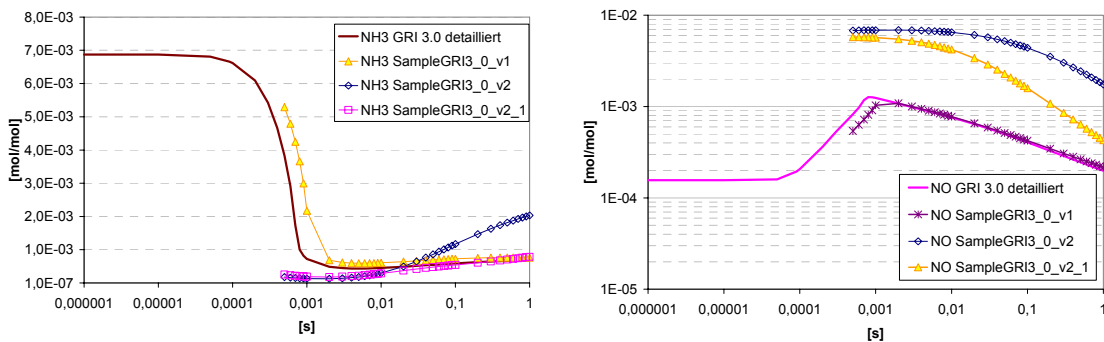


Abbildung 7-8: Konzentrationen von NH₃ und NO – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0

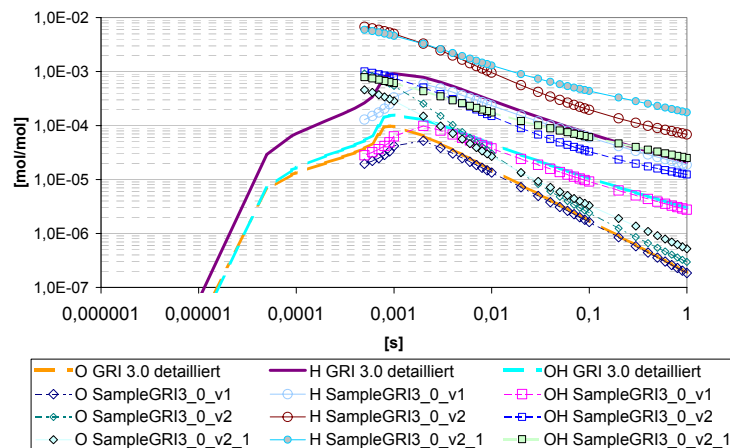


Abbildung 7-9: Konzentrationen der Radikale H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0

7.3.2 Reduktionsverfahren mittels Analyse der Sensitivitätskoeffizienten

Mittels der Auswertung der normierten Sensitivitätskoeffizienten wurde eine weitere Variante der Mechanismusreduktion untersucht. Als Ausschließungskriterium wurde in diesem Fall definiert, dass im betrachteten Zeitbereich der normierte Sensitivitätskoeffizient hinsichtlich einer Spezies geringer als 10% des maximalen Sensitivitätskoeffizienten dieser Spezies, sein soll. Der solcherart erhaltene Mechanismus (SampleGRI3_0_v2_S) besteht aus 53 Elementarreaktionen. Insbesondere in Bezug auf die Stickstoffkomponenten zeigt sich eine bessere Übereinstimmung mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus als bei den über die minimalen Reaktionsraten erhaltenen reduzierten Mechanismen (Abbildung 7-10, Abbildung 7-11, Abbildung 7-12).

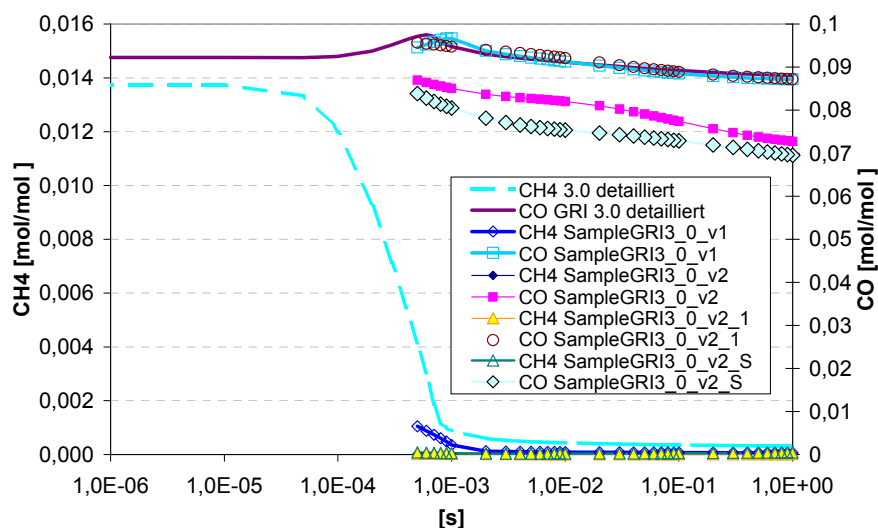


Abbildung 7-10: Konzentrationen von CO und CH₄ – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0

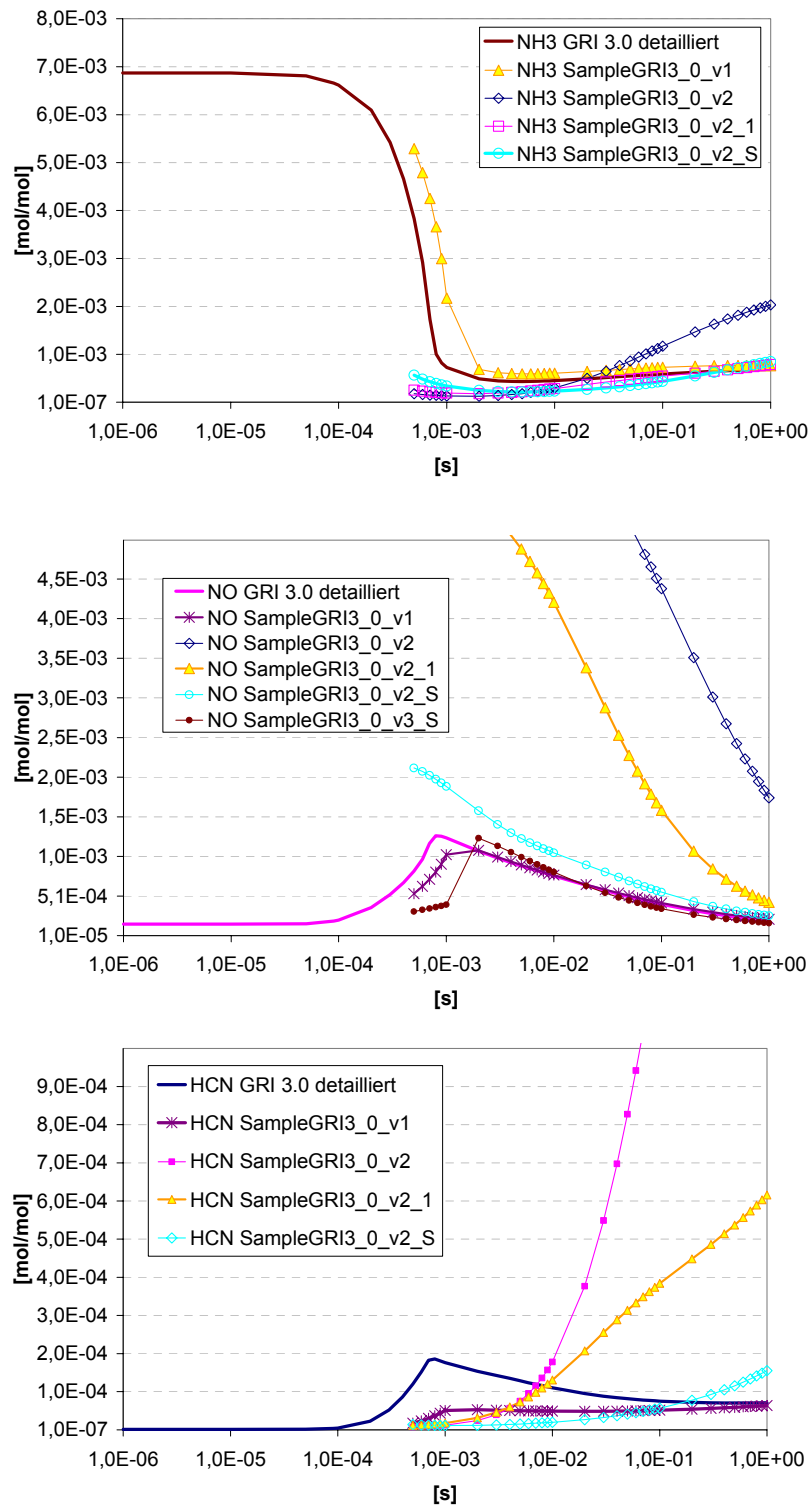


Abbildung 7-11: Konzentrationen von NH₃, NO und HCN – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0

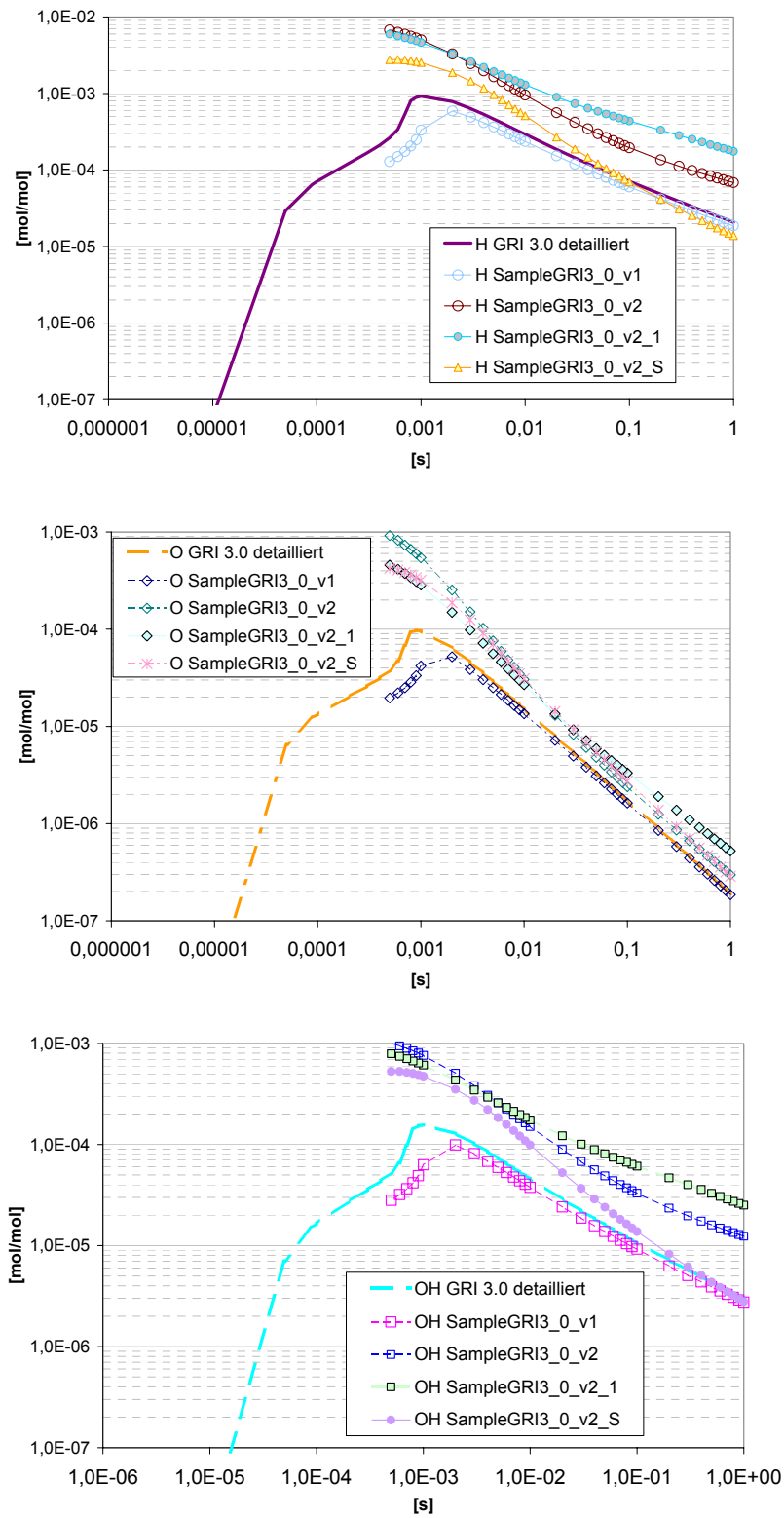


Abbildung 7-12: Konzentrationen der Radikale H, O und OH – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0

Tabelle 7-1: Mechanismus SampleGRI3_0v_2_S: Reduktion mittels Analyse der Sensitivitätskoeffizienten

Erläuterungen: der Mechanismus wurde mittels Auswertung der Sensitivitätskoeffizienten aus dem Mechanismus SampleGRI3_0v1 entwickelt; Ausschließungskriterium: normierter Sensitivitätskoeffizient kleiner 10%

53	Reaktionen belassen	Bezugskomponente	MaxZeit [s]	MinZeit [s]
3	O+H2=H+OH	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
8	O+CH3=H+CH2O	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
9	O+CH4=OH+CH3	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E-01	5.0E-04
17	O+C2H4=CH3+HCO	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
23	H+O2+M=HO2+M	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
25	H+O2+H2O=HO2+H2O	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	8.0E-04
26	H+O2+N2=HO2+N2	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
28	H+O2=O+OH	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
35	H+HO2=O2+H2	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E-03	5.0E-04
38	H+CH3(+M)=CH4(+M)	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
39	H+CH4=CH3+H2	HCN, N2O, NH3, NO	4.0E-01	5.0E-04
41	H+HCO=H2+CO	HCN, N2O, NH3, NO	7.0E-03	1.0E-03
53	H+CH2CO=CH3+CO	NH3	1.0E+00	5.0E-01
55	OH+H2=H+H2O	HCN, NO	3.0E-02	9.0E-04
56	2OH=O+H2O	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	2.0E-03
62	OH+CH3=CH2(S)+H2O	HCN, N2O, NH3	1.0E+00	1.0E-03
63	OH+CH4=CH3+H2O	HCN, N2O, NH3, NO	2.0E-03	5.0E-04
64	OH+CO=H+CO2	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	2.0E-03
75	CH2+O2=>OH+H+CO	HCN	4.0E-03	2.0E-03
85	CH2(S)+H2=CH3+H	NH3	8.0E-01	3.0E-02
92	CH2(S)+CO2=CO+CH2O	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
95	2CH3(+M)=C2H6(+M)	HCN, NH3	1.0E+00	5.0E-04
96	2CH3=H+C2H5	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E-01	5.0E-04
102	HCO+M=H+CO+M	N2O	2.0E-03	2.0E-03
103	HCO+O2=HO2+CO	HCN, N2O, NH3, NO	3.0E-01	5.0E-04
107	N+NO=N2+O	HCN, N2O, NO	7.0E-01	5.0E-04
108	N+O2=NO+O	HCN, NO	1.0E-02	5.0E-04
109	N+OH=NO+H	NO	3.0E-03	2.0E-03
112	N2O+H=N2+OH	N2O, NH3	1.0E+00	5.0E-04
115	NH+O=NO+H	NO	8.0E-03	2.0E-03
116	NH+H=N+H2	HCN, N2O, NO	1.0E-01	5.0E-04
117	NH+OH=HNO+H	NO	4.0E-03	2.0E-03
122	NH+H2O=HNO+H2	HCN, NO	1.0E+00	2.0E-03
123	NH+NO=N2+OH	HCN, N2O, NO	1.0E+00	5.0E-04
124	NH+NO=N2O+H	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
126	NH2+O=H+HNO	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E-01	5.0E-04
127	NH2+H=NH+H2	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
129	H+NO+M=HNO+M	HCN, NO	1.0E+00	3.0E-01
131	HNO+H=H2+NO	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	5.0E-04
142	HCN+O=NCO+H	HCN	1.0E+00	7.0E-04
143	HCN+O=NH+CO	HCN	1.0E+00	2.0E-03
148	CH2+NO=H+HNCO	HCN, NH3, NO	9.0E-01	2.0E-03
149	CH2+NO=OH+HCN	HCN	1.0E+00	2.0E-03
154	CH3+NO=HCN+H2O	HCN	1.0E+00	2.0E-03
163	HCNO+H=H+HNCO	HCN	2.0E-02	2.0E-03
164	HCNO+H=OH+HCN	HCN	2.0E-02	7.0E-03
166	CH3+N=HCN+H2	HCN	1.0E-01	5.0E-04
168	NH3+OH=NH2+H2O	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E-01	6.0E-04
169	NH3+O=NH2+OH	N2O, NH3, NO	1.0E-03	9.0E-04
170	NH+CO2=HNO+CO	HCN, N2O, NO	1.0E+00	5.0E-04
171	N+CO2=NO+CO	HCN, N2O, NO	1.0E+00	5.0E-04
172	O+CH3=>H+H2+CO	HCN, N2O, NH3, NO	1.0E+00	1.0E-03
177	CH2+O2=>2H+CO2	HCN	6.0E-03	2.0E-03

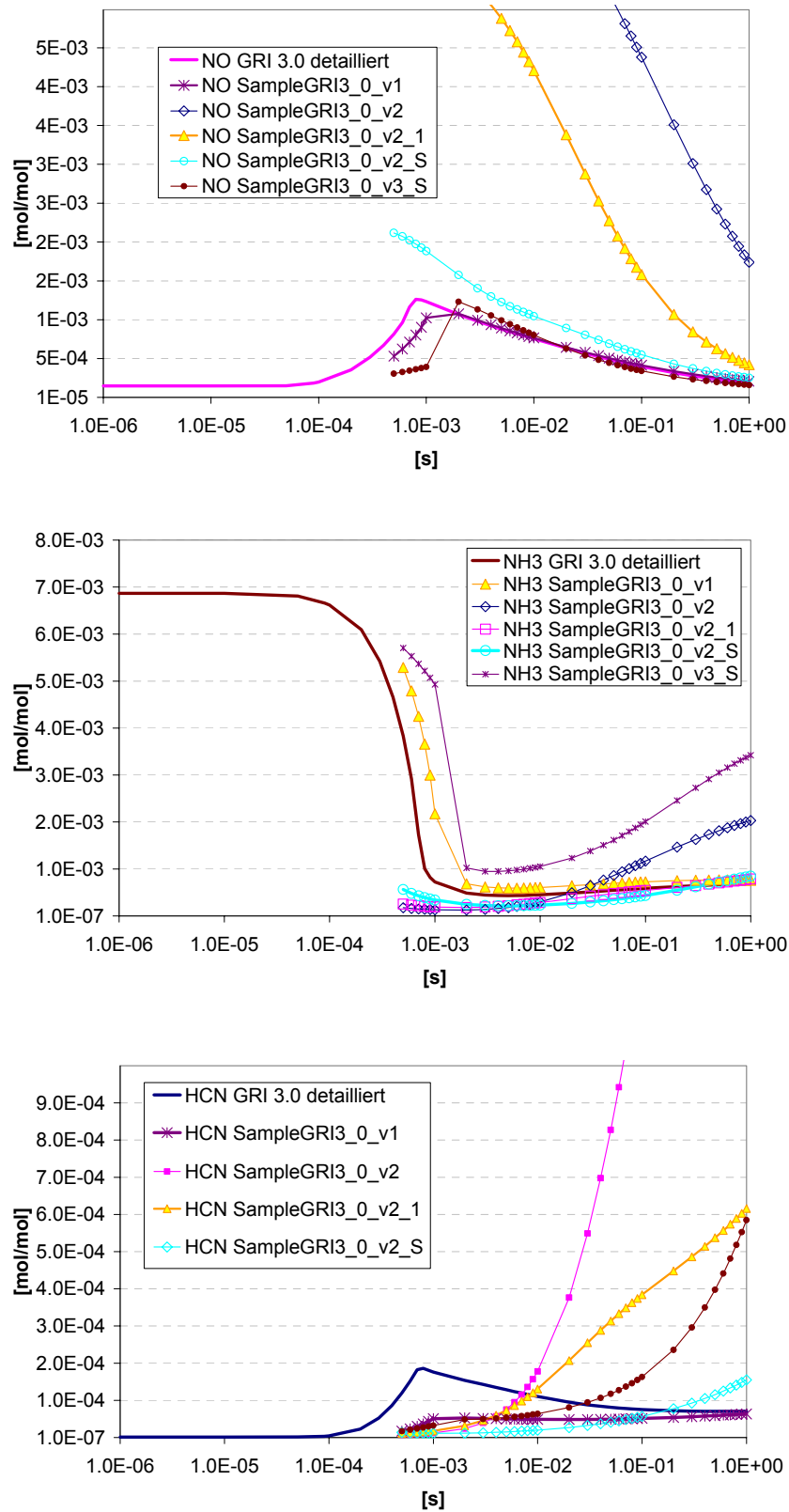


Abbildung 7-13: Konzentrationen von NO, NH₃ und HCN – PSR Reaktor: Vergleich verschiedener reduzierter Mechanismen mit dem detaillierten Mechanismus GRI 3.0 und SampleGRI3_0_v3_S

Das Verfahren der Reduktion über eine Analyse der Sensitivitätskoeffizienten kann daher als Methodik zur Reduktion von detaillierten Reaktionsmechanismen empfohlen werden. Ein neuerlicher Berechnungsdurchgang mit dem erhaltenen Mechanismus ergab einen Vorschlag für eine weitere Reduktion auf 41 Reaktionen. Die Ergebnisse der Berechnungen mit dem auf 41 Reaktionen reduzierten Mechanismus ergab zwar für die Spezies NO eine bessere Übereinstimmung mit dem detaillierten Mechanismus im Zeitintervall $> 0,005$ s. Für die Spezies HCN und NH₃ wurde jedoch eine deutlich schlechtere Übereinstimmung erzielt und höhere Konzentrationen vorhergesagt (Abbildung 7-13). Eine weitere Reduktion als auf die im Mechanismus SampleGRI3_0_v2_S enthaltenen 53 Elementarreaktionen kann daher nicht empfohlen werden.

7.4 Einsatz von reduzierten Mechanismen für ein NO_x-Postprocessing – Zusammenfassung

Mit Hilfe von 2 verschiedenen Methoden, der Reduktion von detaillierten Reaktionsmechanismen über die minimalen auftretenden Reaktionsraten, sowie der Reduktion über die minimalen Sensitivitäten, wurde beispielhaft der Mechanismus GRI3.0 reduziert. Dabei zeigte sich, dass eine Reduktion über die Berücksichtigung minimaler Sensitivitäten zu Ergebnissen führte, die das Verhalten der Stickstoffkomponenten besser beschreiben konnten. Der Zahl der Reaktionen des GRI3.0 Mechanismus (53 Spezies und 325 Reaktionen) konnte mit dieser Methodik bei noch zufriedenstellender Genauigkeit um mehr als 80% auf 53 Reaktionen reduziert werden. Die Reduktionsverfahren zur Ermittlung der redundanten Spezies und redundanten Reaktionen wurde für PSR Bedingungen und Berechnungen mit dem Modul AURORA_Gas_PSR auf VBA-Excel Basis in Kombination mit Windows-Scripting Host automatisiert. Damit ist die Methodik zur Erstellung von detaillierten Reaktionsmechanismen festgelegt. Im Rahmen dieses Projektes sollten reduzierte Reaktionsmechanismen ursprünglich als Basis für die Entwicklung eines globalen Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der NO_x Bildung herangezogen werden. Diese Vorgangsweise war durch den damaligen Kenntnisstand und den damaligen Stand der Technik vorgegeben. Im Zuge des Projektes zeigte sich jedoch, dass eine Beschreibung der NO_x-Bildung in der Feuerung durch globale Reaktionsmechanismen dem Problem nicht gerecht wird. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der chemischen Modellierung, die durch die extreme Reduktion eines globalen Reaktionsmechanismus nicht wiedergespiegelt werden kann.

Um dem Einfluss der chemischen Prozesse gerecht zu werden, wurde vorerst ein gekoppeltes Reaktormodell entwickelt, wobei dabei für die NO_x-Simulation detaillierte chemische Mechanismen herangezogen werden. Da die Berechnungszeit bei dieser Modellierung kein limitierender Faktor ist, war vorderhand keine Notwendigkeit zur Entwicklung von reduzierten Reaktionsmechanismen gegeben. Durch die Implementierung von neuen Berechnungsmodellen in die CFD-Software (ISAT Algorithmus), die ein CFD-Postprocessing mit detaillierten Reaktionsmechanismen erlauben, hat die Entwicklung von reduzierten Mechanismus unter geänderten Rahmenbedingung wieder neue Aktualität erhalten, da durch eine sinnvolle Reduktion des Mechanismus eine bedeutende Einsparung an Rechenzeit möglich ist.

Auf jeden Fall ist eine sorgfältige Verifizierung des für die Erstellung von reduzierten Reaktionsmechanismen verwendeten Basismechanismus unumgänglich. Durch die im Rahmen dieses Projektes geleisteten Arbeiten ist die Methodik der Erstellung und

Validierung eines geeigneten reduzierten Mechanismus festgelegt. Nach ausreichender Prüfung des für die Modellierung herangezogenen detaillierten Reaktionsmechanismus (nach derzeitigem Stand Kilpinen 97 oder Glarborg98), kann daher mit einem für die praktische Anwendung brauchbaren Mechanismus gerechnet werden, der gegenüber dem detaillierten Mechanismus um 50% bis 80% reduziert ist. Bei der Erstellung des reduzierten Mechanismus ist auf eine kritische Verifikation und Prüfung für verschiedene Konzentrations- und Temperaturbereiche, sowie für die Einsatzmöglichkeit in idealen PSR- sowie PFR- Reaktoren zu achten.

8 Entwicklung eines Reaktorverschaltungs-Modells

8.1 Grundlagen

Im Zuge der Untersuchung und Testberechnungen mittels globaler NO_x-Bildungsmechanismen zeigte sich, dass die Reduzierung der chemischen Vorgänge in der Feuerung auf nur wenige Gleichungen der Komplexität der Schadstoffbildung nicht gerecht wird. Aus diesem Grunde wurde eine Modellierung der NO_x-Bildung mittels eines gekoppelten Systems idealer chemischer Reaktoren entwickelt. Bei Experimenten an einer Unterschubfeuerung mit gestufter Brennstoffzufuhr konnte eine solche Modellierung die NO_x-Bildung in Abhängigkeit von den Luftverhältnissen qualitativ richtig beschreiben [57].

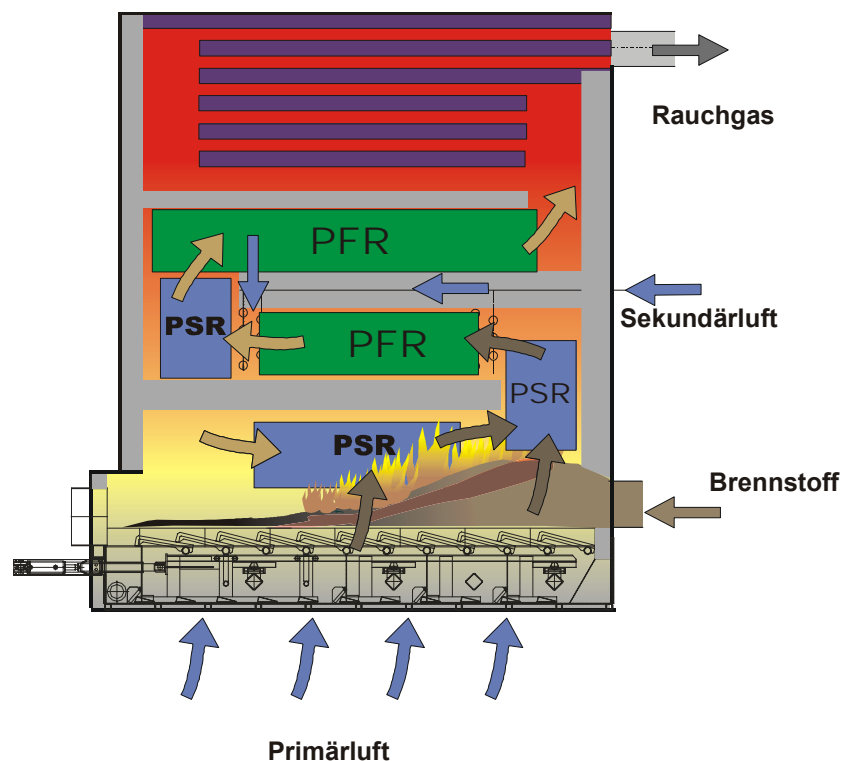


Abbildung 8-1: Modell gekoppelter idealer chemischer Reaktoren - Übersicht

Erläuterungen: PSR: Perfectly Stirred Reactor; PFR: Plug Flow Reactor

Als neuer Ansatz zur Modellbildung wird dem Aufbau des verschalteten Reaktormodells, d.h. der Festlegung von Reaktoren und Modellparametern, eine vorangehende CFD-Simulation des Strömungs- und Temperaturfeldes zu Grunde gelegt. Daher ist dieser Ansatz ebenfalls als NO_x-Postprozessor zu klassifizieren. Im Gegensatz zur detaillierten Auflösung der Geometrie und der Strömungsvorgänge in der CFD-Simulation werden im gekoppelten Reaktormodell die Strömungs- und Mischungsverhältnisse nur in grober Näherung erfasst, dafür erfolgt eine detaillierte Abbildung der chemischen Vorgänge im reagierenden Rauchgasgemisch.

Auch ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung der für die NO_x-Bildung relevanten Vorgänge muss die wichtigsten konstruktiven Merkmale einer modernen Biomassefeuerung abbilden können. Dazu gehört eine Einteilung der Feuerung in eine Primär- und Sekundärverbrennungszone mit einer gestuften Zufuhr der Verbrennungsluft sowie die Zufuhr von rezirkuliertem Rauchgas zur Temperaturkontrolle. Die Berechnung der Eingangsströme über dem Brennstoffbett und der Gaszusammensetzung kann auf Basis des empirischen Abbrandmodells erfolgen. Folgende Kriterien für ein solches Modell lassen sich daher angeben:

- Verwendung von detaillierten chemischen Mechanismen,
- Näherung verschiedener Strömungs- und Mischungsverhältnisse in der Feuerung,
- Kopplung mit dem empirischen Abbrandmodell,
- Berücksichtigung einer gestuften Verbrennung (Primär- und Sekundärluftzufuhr),
- Berücksichtigung von Rauchgasrezirkulation,
- Automatisierung und Möglichkeit für Parametervariationen,

Für die Implementierung des Modells muss zur Berechnung des Ablaufes der chemischen Reaktionen ein Reaktormodell hinterlegt werden. Die dazu verwendeten idealisierten PSR- und PFR-Reaktoren sowie die Methodik zur Auswahl der Reaktorverschaltung werden in den nächsten Kapiteln näher beschrieben.

Der Einsatz detaillierter chemischer Mechanismen für die Berechnung der einzelnen Reaktoren macht nur dann Sinn, wenn die verschiedenen Massenflüsse innerhalb der Feuerung korrekt implementiert werden. Dazu gehört der Fluss zwischen den einzelnen Reaktoren, die Freisetzung des teilweise reagierten Rauchgasgemisches aus dem Brennstoffbett, die Luftzufuhr in die Primär- und Sekundärverbrennungszone sowie die Einblasung von rezirkuliertem Rauchgas direkt in den Feuerraum. Um die Verwaltung und Bilanzierung der Gasströme im Programmcode zu vereinfachen, wurde eine VBA-Objektklasse erstellt. In dieser Objektklasse sind wichtige Grundfunktionen, wie etwa das Mischen verschiedener Gasströme, implementiert. Damit kann die Bilanzierung der Ströme im Programmcode sehr vereinfacht werden, besonders wenn man berücksichtigt, dass bei detaillierten Reaktionsmechanismen oft mehr als 50 Spezies bilanziert werden müssen.

8.1.1 Rührkesselreaktor – PSR (Perfectly Stirred Reactor)

Für den Rührkesselreaktor wird eine vollständige und sofortige Durchmischung des Reaktorvolumens angenommen. Damit liegt im gesamten Reaktorvolumen eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung vor. Die Massenbilanz ergibt sich als Summe über alle einfließenden und ausfließenden Massenströme.

$$\dot{m} = \dot{m}_{EIN} - \dot{m}_{AUS}$$

Gleichung 8-1

In den Erhaltungsgleichungen für die chemischen Spezies wird die chemische Reaktion im Reaktor durch die molaren Produktionsraten $\dot{\omega}$ der Spezies k berücksichtigt, der Reaktionsterm $\dot{\omega}_k M_k V$ ist positiv für Produktspezies und negativ für die Edukte der Reaktion.

$$\dot{m}_k = \dot{m}_{k,EIN} - \dot{m}_{k,AUS} + \dot{\omega}_k M_k V$$

Gleichung 8-2

Die molaren Reaktionsraten ergeben sich aus dem verwendeten Reaktionsmechanismus und sind im Allgemeinen ein Funktion der molaren Konzentrationen aller Komponenten X_j (Gesamtanzahl der betrachteten Spezies j) und der Temperatur.

$$\dot{\omega}_k = f_k(X_1 \dots X_j, T)$$

Gleichung 8-3

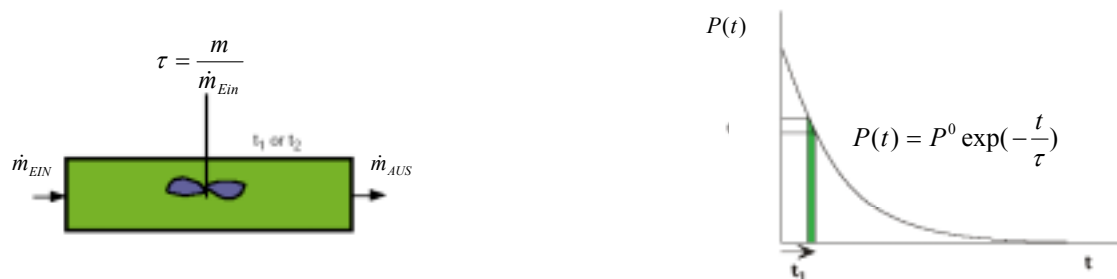


Abbildung 8-2: Schema und Verweilzeitverteilung eines PSR-Reaktors

Im Gleichgewichtszustand müssen ein- und ausfließende Ströme gleich groß sein. Damit, und unter Berücksichtigung von $\dot{m}_k = \dot{m} Y_k$ erhält man N algebraische Gleichungen mit den Spezieskonzentrationen sowie der Gastemperatur als Unbekannte.

$$0 = \dot{m}(Y_{k,EIN} - Y_{k,AUS}) + \dot{\omega}_k f_k M_k V$$

Gleichung 8-4

Die Schließung des Gleichungssystems kann durch Definition der Reaktortemperatur (nicht adiabatisch) oder durch Lösen der Energiegleichung erfolgen. Die Bildungsenthalpien der Komponenten h_i sind dabei eine Funktion der Temperatur.

$$\dot{Q} = \dot{m} \left(\sum_{i=1}^N (Y_{i,EIN} - Y_{i,AUS}) h_i(T) \right) \quad \text{Gleichung 8-5}$$

Bei sehr unterschiedlichen Reaktionsraten erhält man ein sehr steifes Gleichungssystem. Zur Berechnung der Lösung muss ein entsprechend ausgefeiltes numerisches Lösungsverfahren angewendet werden [58].

Es ist üblich, für einen Rührkesselreaktor eine mittlere Verweilzeit zu definieren. Diese mittlere Verweilzeit ergibt sich aus dem Verhältnis von Reaktorvolumen und Volumenstrom durch den Reaktor.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_{EIN}} = \frac{\rho V}{\dot{m}_{EIN}} = \frac{m}{\dot{m}_{Ein}} \quad \text{Gleichung 8-6}$$

Diese mittlere Verweilzeit gilt natürlich nicht für alle den Reaktor verlassenden Partikel. Die Teilchen folgen vielmehr einer für den PSR-Reaktor typischen Verweilzeitverteilung. Unter der Annahme konstanten Flusses ist die reagierende Masse im Reaktor konstant. Bezeichnet man eine zu einem bestimmten Zeitpunkt $t=0$ im Reaktor vorhandene Tracermasse mit m^* , so ist unter der Annahme einer ständigen vollständigen Vermischung die Wahrscheinlichkeit P^0 , dass ein Teil der Masse m^* den Reaktor verlässt, stets proportional zur noch vorhandenen Gesamtmasse m^* . Die Lösung der resultierenden Differentialgleichung für den Zeitverlauf vom m^*

$$\frac{d}{dt} m^* = -P^0 m^* \Leftrightarrow m^*(t) = m^*(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Gleichung 8-7}$$

führt also auf eine einfache Exponentialfunktion. Setzt man darin

$$\dot{m}^*(0) = \dot{m}_{EIN} \quad \text{Gleichung 8-8}$$

folgt des weiteren, dass P_0 umgekehrt proportional zur oben definierten mittleren Verweilzeit ist (siehe Abbildung 8-2).

8.1.2 Propfenströmungsreaktor – PFR (Plug Flow Reactor)

Ein Propfenströmungsreaktor repräsentiert einen 1-dimensionale chemischen Reaktor, bei dem keine Mischung in Durchflussrichtung erfolgt und in der Ebene senkrecht zur Durchflussrichtung überall gleiche Bedingungen herrschen. Für den Fluss im Reaktor gelten dann die folgenden Erhaltungsgleichungen [59]:

Massenerhaltung:

$$\frac{d\rho v A}{dx} = 0 \quad \text{Gleichung 8-9}$$

Spezieserhaltung:

$$\frac{dY_k}{dx} - \frac{\dot{\omega}_k M_k}{\rho v} = 0 \quad \text{Gleichung 8-10}$$

Impulserhaltung:

$$\frac{dP}{dx} + \rho v \frac{dv}{dx} = 0 \quad \text{Gleichung 8-11}$$

Energieerhaltung:

$$\frac{d(h + v^2 / 2)}{dx} + \frac{\dot{Q}'' u}{\dot{m}} = 0 \quad \text{Gleichung 8-12}$$

In die k Erhaltungsgleichungen für die chemischen Spezies gehen wieder die Produktionsraten $\dot{\omega}_k$ ein. Zur Erhaltungsgleichung für den Impuls ist anzumerken, dass neben dem Impuls des strömenden Gases auch die Druckänderung dP/dx im durchströmten Reaktor zu berücksichtigen ist. In der Erhaltungsgleichung für die Energie ist neben der kinetischen Energie auch die Enthalpie h des Gasgemisches enthalten. Diese Größe wird üblicherweise durch eine thermodynamische Datenbank bereitgestellt. Zusätzlich ist in der Gleichung noch ein Term vorhanden, der den Energieaustausch mit der Umgebung über die Wand des Reaktors beschreibt (\dot{Q}'' : spezifischer Wärmefluss [J/sm^2], u : Reaktorumfang [m]). Die Erhaltungsgleichungen bilden ein System von $K+3$ Gleichungen. Die abhängigen Variablen sind die Dichte ρ , die Strömungsgeschwindigkeit v , die Enthalpie des Gases h , sowie die Spezieskonzentrationen Y_k . Über eine geeignete thermodynamische Datenbank kann h als Funktion der Temperatur und der Spezieskonzentration Y_k ausgedrückt werden. Wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung \dot{Q}'' durch ein geeignetes Modell festgelegt (etwa $\dot{Q}''=0$, adiabatischer PFR) so ist es möglich, mittels des idealen Gasgesetzes sowie der geometrischen Relationen zwischen Reaktordurchmesser und Durchströmungsgeschwindigkeit das Gleichungssystem zu schließen. Man erhält ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen, das mittels eines geeigneten DGL-Solvers integriert werden kann.



Abbildung 8-3: Schema und Verweilzeitverteilung eines PFR-Reaktors

Erläuterungen: links: die Spezieskonzentrationen, Temperatur und Gasgeschwindigkeit ist sind den Reaktorquerschnitt konstant; rechts: die Verweilzeitverteilung einer zum Zeitpunkt $t=0$ in den Reaktor gelangten Tracermasse ist eine δ -Funktion.

Die Verweilzeit im Pfropfenströmungsreaktor ergibt sich aus der Integration der Gleichung:

$$\frac{d\tau}{dx} = v^{-1} \qquad \text{Gleichung 8-13}$$

über die Reaktorlänge. Da keine Quervermischung und Diffusion längs des Reaktors auftritt, ist das Verweilzeitspektrum eines PFR Reaktors eine δ -Funktion (siehe Abbildung 8-3).

8.2 Methodik der Modellerstellung

Bei der Erstellung eines gekoppelten Reaktormodells erwies es sich als sinnvoll, als Basis für die Modellierung vorausgehende CFD-Berechnungen zu verwenden. Die grundlegenden Schritte bei der Erstellung eines solchen Modells sind:

- Einteilung der Feuerung in ideale chemischen Reaktoren
- Definition der Randbedingungen (Temperatur, Verweilzeiten, Eingangsströme).

Diese grundlegenden Schritte müssen nach wie vor teilweise manuell erfolgen und erfordern daher auch spezifisches Know-how. Diese Schritte bei der Modellerstellung sind in etwa vergleichbar mit der Erstellung des Rechengitters sowie der Wahl der verwendeten Modelle und Randbedingungen für die CFD-Simulation. Die Verwertung der durch die CFD-Simulationen bereitgestellten Information bezüglich Durchmischung, Temperaturverteilung und Verweilzeitverteilungen ist für eine adäquate Abbildung der Verhältnisse in der Feuerung essentiell. Grundsätzlich wäre es auch möglich, ein Reaktormodell als „stand alone“ Anwendung aufzusetzen, allerdings muss man in diesem Fall doch von deutlichen Modellunsicherheiten in Bezug auf die oben genannten Parameter ausgehen.

Die weitere Berechnung erfolgt automatisch mittels VBA (Visual Basic for Applications), wobei die Ablaufsteuerung in ein EXCEL-Arbeitsblatt implementiert wurde und zur Durchführung der chemischen Berechnungen Module der CHEMKIN Software aufgerufen werden.

8.2.1 Zuordnung von Reaktoren basierend auf CFD-Berechnungen

Der erste Schritt zur Erstellung des gekoppelten Reaktormodells beinhaltet die Einteilung des Feuerraumes in Zonen, die den Strömungs- und Mischungsverhältnissen von PFR- oder PSR-Reaktoren entsprechen. In Abbildung 8-4 wird eine solche Einteilung beispielhaft durchgeführt. In den Zonen mit Eindüsung von rezirkuliertem Rauchgas und Sekundärluft kommt es zu guter Durchmischung der Rauchgase. Diesen Bereichen werden Zonen mit PSR-Mischungsverhältnissen zugeordnet. Im 2. Zug der Feuerung (Reduktionszone) und im 3. Zug der Feuerung (Ausbrandbereich) weisen die parallel laufenden Stromlinien auf Pfropfenströmungsverhältnisse hin.

Die weitere Einteilung in einzelne Reaktoren erfolgt durch Beurteilung der durch die CFD Simulation erhaltenen Temperaturverteilung in der Feuerung. Durch die CFD-Simulation werden auch Effekte, wie der Austausch von Strahlungsenergie zwischen verschiedenen Bereichen der Feuerung, berücksichtigt. Prinzipiell ist es auch möglich, die in den Reaktoren herrschenden Temperaturen aus den chemischen Reaktionsenthalpien zu berechnen, wobei Wärmeverluste durch Leitung berücksichtigt werden können. Da der Energieaustausch durch Strahlung in der Feuerung jedoch eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt, wird eine Zuordnung von Reaktortemperaturen basierend auf den Ergebnissen der CFD-Simulation getroffen. Die aus dem Strömungsbild abgeleiteten Reaktorzonen werden dabei, falls notwendig, weiter unterteilt. Im Beispielsfall (Abbildung 8-4) erfolgt eine solche zusätzliche Unterteilung in der PSR-Zone direkt über dem Brennstoffbett im ersten Zug der Feuerung. In PSR 1 liegt die Temperatur in der Gasphase um ca. 400 °C unter der Temperatur in PSR 2, da hier das rezirkulierte Rauchgas mit niedriger Temperatur eingeblasen wird, während sich in PSR 2 die Hauptabbrandzone des Brennstoffes befindet und das Rauchgas mit hoher Temperatur aus dem Brennstoffbett in den Feuerraum strömt.

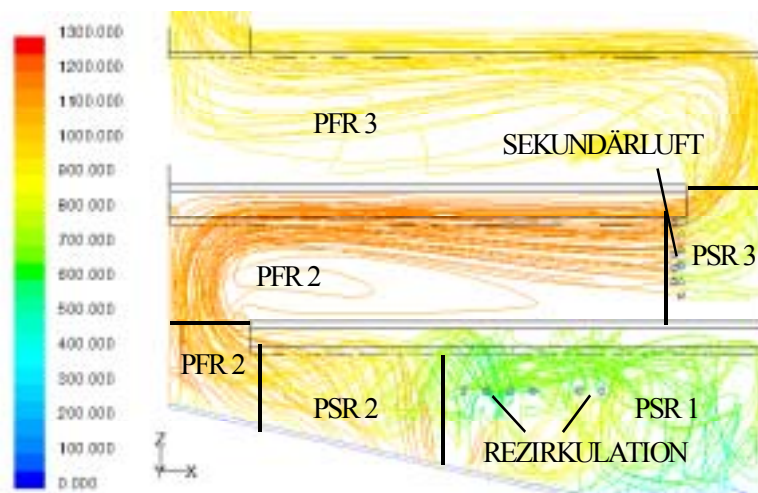


Abbildung 8-4: Stromlinien und Temperaturverteilung - Einteilung einer Feuerung in Reaktorzonen

Erläuterungen: beispielhafte Einteilung einer Feuerung in PFR- und PSR- Reaktoren; 440 kW_{th} Low - NO_x Feuerung der Firma MAWERA. Betriebsfall FT-IR Port 3 Spanplatten (siehe Tabelle 9-2); Stromfäden eingefärbt mit der Temperatur in °C;

8.2.2 Verweilzeitberechnung

Neben der Temperatur muss den Reaktoren noch eine Verweilzeit τ zugeordnet werden. Für einströmendes Rauchgas entspricht diese Verweilzeit der Aufenthaltsdauer im Reaktor für den PFR-Reaktor (Verweilzeitverteilung ist δ - Funktion, siehe Kapitel 8.1.1), für PSR-Reaktoren entspricht τ der Zeitkonstanten der Verweilzeitverteilung (Exponentialfunktion, siehe Kapitel 8.1.2). Die hydrodynamische Verweilzeit des Gases im Reaktor ergibt sich aus dem Reaktorvolumen und dem Volumenstrom durch den Reaktor. Berücksichtigt man, dass durch die realen Strömungsverhältnisse oft ein Teil des Reaktorvolumens nicht ausgenutzt wird (z.B. Rezirkulationswirbel), so muss für die Verweilzeitberechnung das geometrische Reaktorvolumen V mit dem Ausnutzungsgrad a des Reaktors multipliziert werden, um das effektive Reaktorvolumen zu erhalten.

$$\tau = a \frac{V}{\dot{V}}$$

Gleichung 8-14

Aus dem Strömungsbild kann eine Näherung für das effektive Reaktorvolumen abgeleitet werden. Um diese Größe jedoch genauer zu bestimmen wurde zusätzlich ein eigenentwickeltes Modul in die CFD-Software implementiert. Dabei wird jede Zelle des Rechengitters über eine ID-Nummer einem Reaktor zugeordnet (siehe Abbildung 8-5).

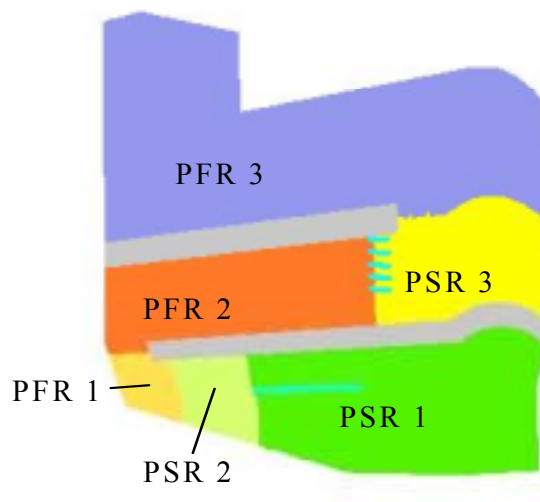


Abbildung 8-5: Zuordnung der Zellen des CFD-Rechengitters zu Reaktoren

Erläuterungen: Farbgebung der Zellen entspricht der Reaktoreinteilung; Hellblau: Düsen für Eindüsung von Sekundärluft und Rauchgasrezirkulation; Grau: Kesselschamottierung

Proportional zu den eintretenden Volumenströmen werden masselose Teilchen aufgegeben, deren Bahn in der Strömung verfolgt wird. Die Trajektorien dieser masselosen Teilchen entsprechen den Stromlinien in der Feuerung. Durch die ID-Nummern der Zellen des Rechengitters können die Verweilzeiten der Teilchen in den einzelnen Reaktoren erfasst werden. Bei einer entsprechend großen Anzahl an Teilchen erhält man Histogramme, die der Verweilzeitverteilung im Reaktor entsprechen (siehe Abbildung 8-6, B). Zeigen sich durch die Verweilzeitanalyse große Abweichungen vom Verhalten eines idealen Reaktors, so kann die Reaktoreinteilung angepasst und falls notwendig, auch verfeinert werden.

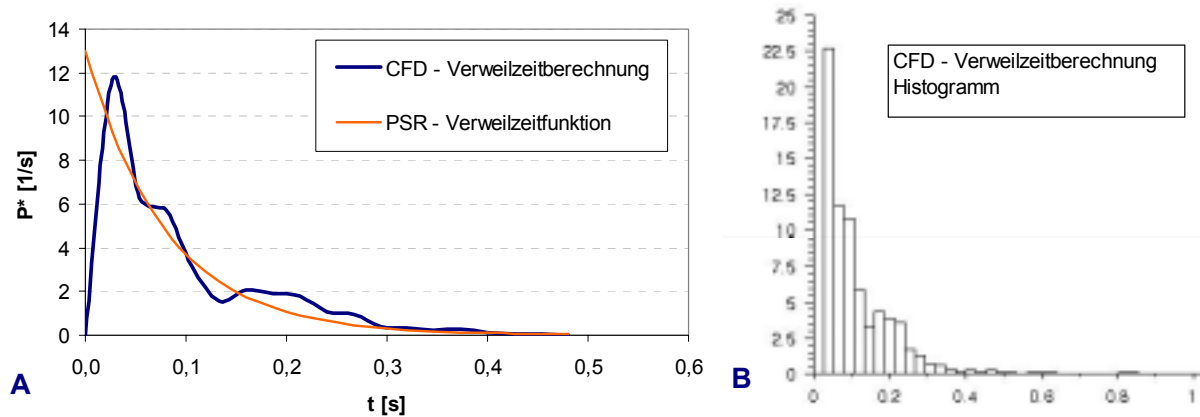


Abbildung 8-6: Verweilzeitverteilung eines Reaktors berechnet durch „Particle Tracking“

Erläuterungen: A: Anpassung der Verweilzeitverteilung eines PSR-Reaktors an die durch das „Particle Tracking“ erhaltene Verweilzeitverteilung (PSR 3 aus Abbildung 8-5); P^* ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der Verweilzeitverteilung; B: Verweilzeithistogramm erhalten aus der CFD-Simulation (y Achse: Anzahl der Partikel in %, die im Intervall des Histogrammes enthalten sind)

8.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

Nachdem NO_x-Postprozessor-Berechnungen mit globaler Kinetik keine zufriedenstellenden Resultate in Hinblick auf eine qualitative und quantitative Modellierung der NO_x-Bildung erbrachten, wurde durch die Entwicklung der Methodik eines verschalteten Reaktormodells der Einsatz von detaillierter chemischer Kinetik zur Berechnung der NO_x-Bildung ermöglicht. Die komplexen Strömungs- und Mischungsverhältnisse, sowie die in der Feuerung herrschende Temperaturverteilungen müssen trotz der großen Vereinfachung, die eine Beschreibung des Verbrennungsprozesses durch eine relativ kleine Zahl idealer PFR- und PSR-Reaktoren mit sich bringt, möglichst realistisch im Modell abgebildet werden. Daher wurde eine Methodik entwickelt, den Aufbau des Reaktorverschaltungsmodells (dies beinhaltet die Auswahl des Reaktortyps, die Festlegung der Reaktortemperaturen sowie der Verweilzeiten in den Reaktoren) aus einer vorangehenden CFD-Analyse abzuleiten. Im Gegensatz zur CFD- Analyse, welche die räumliche Struktur (i.e. Strömungs- und Mischungsvorgänge) sehr gut auflöst, aber aus Berechnungszeitgründen die chemischen Vorgänge nur vereinfacht beschreibt, können im Reaktorverschaltungsmodell die komplexen chemischen Prozesse der NO_x-Bildung durch detaillierte chemische Reaktionsmechanismen, ohne wesentliche Beschränkung durch die Rechenzeit, modelliert werden. Es muss betont werden, dass die Entwicklung des Reaktorverschaltungsmodell-Ansatzes ursprünglich nicht im Rahmen dieses Projektes vorgesehen war, zum damaligen Zeitpunkt schien diese Vorgehensweise jedoch die einzige Möglichkeit, die Berechnungszeit-Barriere beim Einsatz von detaillierten Mechanismen für ein NO_x-Postprocessing zu umgehen. Durch die im Laufe des zweiten Projektjahres gegebene Möglichkeit, mittels des neuen EDC-ISAT Algorithmus ein NO_x-Postprocessing durchzuführen, können nun detaillierte chemische Mechanismen auch für ein direktes CFD-NO_x-Postprocessing herangezogen werden. Das Reaktorverschaltungsmodell erscheint aufgrund seiner kurzen Berechnungszeiten für die Durchführung von Parameterstudien gut geeignet und kann somit eine gute Ergänzung zum CFD-NO_x-Postprocessing darstellen. Im Rahmen des parallel laufenden FFF-Projektes sind

Testberechnungen und Parameterstudien an einer Großanlage geplant, um das Reaktorverschaltungsmodell für die Durchführung von Simulationsrechnungen entsprechend abzusichern.

9 Implementierung und Test verschiedener NO_x-Postprozessor-Varianten

Zur Beurteilung der unterschiedlichen Konzepte zur Modellierung der NO_x-Emissionen wurden Vergleiche von ausgewählten Testläufen und begleitenden Messungen an der Versuchsanlage der Fa. MAWERA (Pilot-Low-NO_x-Biomasse-Flachschubrostfeuerung mit einer Nennleistung von 440 kW_{the} siehe Abbildung 9-1) mit Simulationsergebnissen für diese Testläufe durchgeführt.

Low-NO_x Feuerungen sind in eine Primärverbrennungszone und eine Sekundärverbrennungszone unterteilt. Die Primärverbrennungszone ist mit ausreichender Verweilzeit (etwa 0,7 – 0,8 Sekunden) in reduzierender Atmosphäre ($\lambda < 1$) bzw. bei niedrigem Sauerstoff-Partialdruck ausgeführt, um die bei der heterogenen Verbrennung der festen Biomasse am Rost gebildeten Stickoxide (Brennstoff-NO_x) durch Primärmaßnahmen zu reduzieren. Die Sekundärverbrennungszone ist als Nachverbrennungszone mit Luftüberschuss ($\lambda > 1$) gestaltet, um einen Ausbrand des Rauchgases zu gewährleisten. Ein wichtiges Merkmal ist auch eine Rauchgasrezirkulation zur Temperaturkontrolle und zur Verbesserung der Durchmischung des unverbrannten Rauchgases (CO-Ausbrand, NO_x-Reduktion). Zum Zweck der Effizienzsteigerung der Temperaturkontrolle und der Rauchgasmischung wurde die hier simulierte Versuchsanlage mit einer gestuften Rauchgasrezirkulation ausgeführt, wobei das rezirkulierte Rauchgas teils unter und teils über dem Rost zugeführt wird. Die Rezirkulationsdüsen über dem Rost sind einseitig, d.h. auf der rechten Wand der Feuerung, vom Brennstoffeintrag aus gesehen, positioniert. Während der Testläufe wurden in-situ Konzentrationen der Rauchgasspezies NH₃, CH₄, CO, CO₂, und H₂O mittels Heißgas-in-situ-FT-IR-Absorptionsspektroskopie an drei verschiedenen Stellen der Brennkammer (I, II, III – siehe Abbildung 9-1) durchgeführt, wobei über den Messpfad (quer durch den Feuerraum) gemittelte Konzentrationen erhalten wurden und während eines Testlaufes immer nur an einer Position gemessen werden kann. Für eine detaillierte Erläuterung dieses Messverfahrens wird auf [60] verwiesen. Des Weiteren wurden während der Testläufe die Rauchgastemperaturen in der Feuerung (Positionen I, II und III) und im Wärmetauscher sowie weitere Betriebsdaten wie Rauchgas- und Luftvolumenströme und im Wärmetauscher abgeführte Wärmeleistung aufgezeichnet. Am Kesselaustritt wurden CO-, NO- und O₂-Messungen mit konventioneller RG-Analytik durchgeführt. Für die während der Testläufe eingesetzten Brennstoffsportimente wurden Brennstoffanalysen durchgeführt.

Ausgewählt aus einer Serie von Testläufen wurden Vergleichsrechnungen für einen Testlauf (Tabelle 9-2) mit dem Brennstoff Spanplatten (siehe Tabelle 9-1) durchgeführt. Der Brennstoff Spanplatten wurde aufgrund des hohen Stickstoffgehaltes des Brennstoffes und folglich der Notwendigkeit einer effizienten NO_x-Reduktion durch Primärmaßnahmen ausgewählt. Von den durchgeführten Testläufen an der Versuchsanlage (siehe Abbildung 9-1) wurde jener ausgewählt, wo ein für eine NO_x-Reduktion durch Primärmaßnahmen gut geeigneter Betriebszustand (unterstöchiometrische Bedingungen in der Primär-

verbrennungszone) eingestellt wurde. Es wird festgehalten, dass für keinen Testlauf NH₃ an Port III detektiert werden konnte, da die NH₃-Konzentration im Rauchgas an dieser Stelle immer unter dem unteren Detektionslimit lagen.

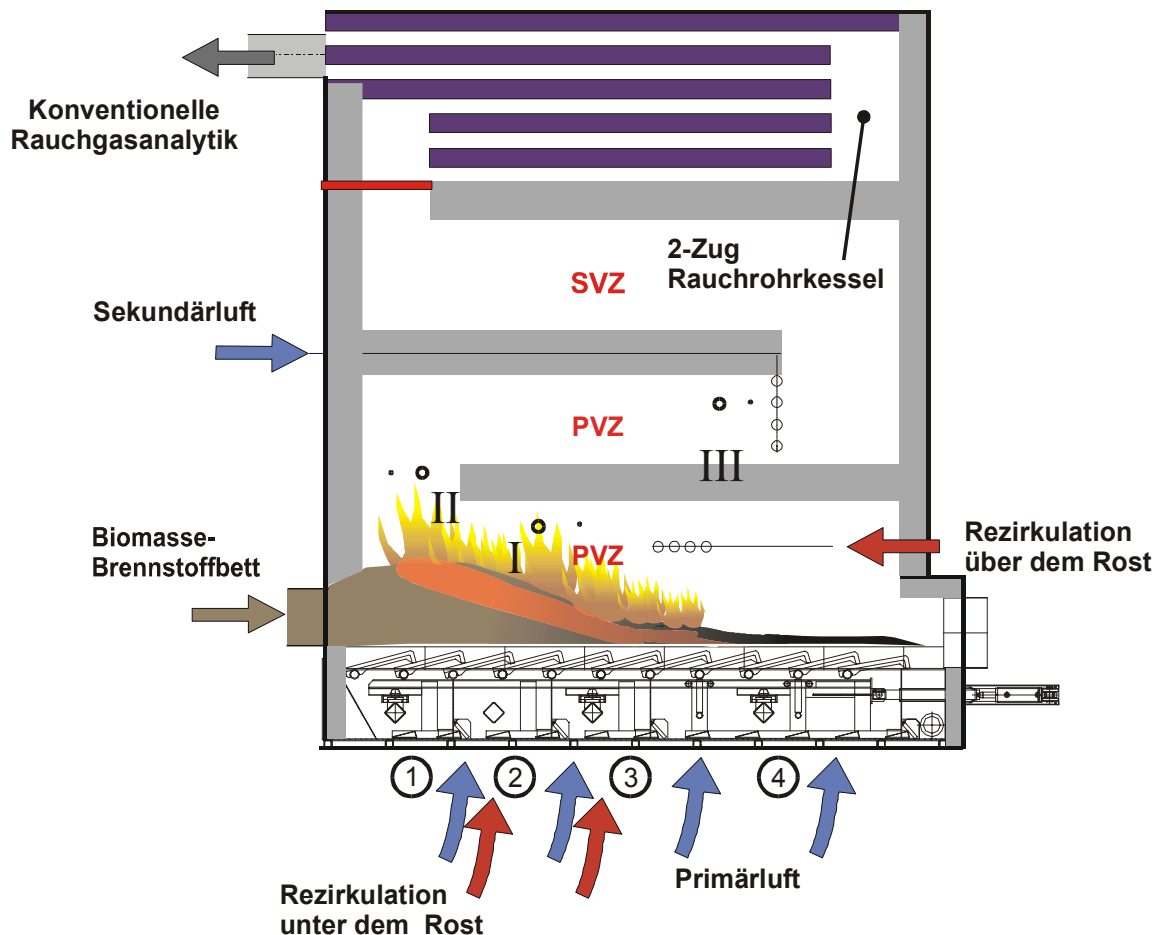


Abbildung 9-1: Schematische Darstellung der Biomasse-Flachschubrostfeuerung (Versuchsanlage) der Firma MAWERA

Erläuterungen: PVZ...Primärverbrennungszone; SVZ...Sekundärverbrennungszone; Messstellen in-situ FT-IR Messgerät...große Positionsringe; Messstellen Thermoelemente...kleine Positionsringe; Simulationsgrenzen: Eintritt Feuerraum (Oberfläche Schüttung + Eintritt Rohrstutzen Rezirkulations- und Sekundärluftdüsen) – Austritt Feuerraum (Eintritt Wärmetauscher - roter Balken); I, II, III...Position Messports FT-IR sowie Position der Thermoelemente

Um eine direkte Vergleichbarkeit aller drei implementierten Postprozessor-Konzepte gewährleisten zu können, wurden für alle erarbeiteten Modelle Vergleichsrechnungen für diesen einen ausgewählten Testlauf an der beschriebenen Anlage durchgeführt:

- In einem ersten Ansatz erfolgten Testrechnungen mit verschiedenen CFD-NO_x-Postprozessoren in Kombination mit globaler Reaktionskinetik. Dabei zeigte sich, dass die Berechnungen wenig befriedigende Ergebnisse lieferten und eine detailliertere Berücksichtigung der NO_x-Kinetik erforderlich ist.

- Aus diesem Grund wurde als neue Lösung bzw. als zusätzliche Arbeit gegenüber den ursprünglichen Projektzielen ein Reaktor-Verschaltungsmodell auf Basis der mittels vorangehender CFD-Simulationen errechneten Strömungs- und Temperaturprofile über die Feuerung erstellt. Damit war man erstmals in der Lage, auch detaillierte Reaktionskinetik zu berücksichtigen. Eine CFD-Simulation mit detaillierter bzw. reduzierter Kinetik war zum Zeitpunkt der Implementierung dieses neuen Modells nicht möglich. Mit diesem Modell ist eine sehr schnelle Berechnung von Feuerungen (Trendanalysen) möglich. Nachteilig ist dabei der Umstand, dass auf Basis einer Reaktorverschaltung wiederum keine detaillierte Berücksichtigung von lokalen Strömungs- und Mischungszuständen sowie räumlich aufgelösten Temperaturverteilungen möglich ist.
- Mit der neuartigen Technologie des ISAT-Algorithmus zur adaptiven Laufzeit-Tabellierung von thermochemischen Zustandsräumen wird ein beträchtlicher Berechnungszeit-Gewinn um bis zu einem Faktor 100 ermöglicht. Damit wurde im Laufe des zweiten Projektjahres erstmals auch der Einsatz des EDC in Kombination mit umfangreichen Reaktionsmechanismen gestattet. Eine detaillierte und umfassende Behandlung aller Einflussparameter wie Strömung, Reaktionskinetik sowie der Interaktion von Turbulenz und Kinetik war somit möglich. Dem gegenüber stehen jedoch sehr lange Berechnungszeiten. Im Rahmen dieses Projektes wurden erste Testrechnungen mit dem detaillierten Kilpinen 92 Mechanismus durchgeführt, um numerische Stabilität, Zeitbedarf für Berechnung und Aufsetzen/Monitoren der Simulation und Plausibilität/Genauigkeit der Ergebnisse zu testen. Daraus wurden Schlussfolgerungen für eine Weiterentwicklung des CFD-NO_x-Postprozessors abgeleitet.

Tabelle 9-1: Charakteristische Brennstoffdaten für die durchgeführten Versuchsläufe an der Biomasse-Flachschubrostfeuerung

Brennstoff		Spanplatten
c	Gew% TS	46,76
h	Gew% TS	6,05
o	Gew% TS	42,48
n	Gew% TS	3,06
Asche	Gew% TS	1,65
Wassergehalt	Gew% FS	10,60
Brennwert H _o	MJ/kg TS	18,98
Heizwert H _u	MJ/kg FS	15,52

Tabelle 9-2: Wesentliche Betriebsparameter der für den Vergleich von Messung und CFD-Simulation ausgewählten Versuchsperiode

Erläuterungen: Rezirkulationsverhältnis...Anteil der rezirkulierten Rauchgasmenge an der gesamten Rauchgasmenge im Feuerraum; Lambda Primärluft...Primärluftzahl; Lambda Bett...stöchiometrische Sauerstoffzahl auf das Brennstoffbett bezogen (berücksichtigt auch O₂-Eintrag durch RG-Rezirkulation); Lambda primär...stöchiometrische Sauerstoffzahl auf die Primärverbrennungszone bezogen (berücksichtigt auch O₂-Eintrag durch RG-Rezirkulation); Lambda gesamt...stöchiometrische Gesamtluftzahl (bezogen auf Primärluft & Sekundärluft).

Messung		FT-IR Port 2
Brennstoff		Spanplatten
Kesselleistung	kW	418
Brennstoffwärmeleistung	kW	448
Temperatur rezirkuliertes RG u. Rost	K	383
Temperatur rezirkuliertes RG - Düsen	K	444
Temperatur Primärluft	K	298
Temperatur Sekundärluft	K	298
Adiabate Rauchgastemperatur	K	1.161
Primärluftmenge	kg/h	572
Sekundärluftmenge	kg/h	250
Brennstoffmassenstrom	kg FS/h	102
Rezirkulierte Rauchgasmenge gesamt	kg/h	770
Rezirkulierte Rauchgasmenge Düsen	kg/h	200
Rezirkulationsverhältnis RG		0,46
Lambda Primärluft		1,12
Lambda Bett		1,50
Lambda primär		1,63
Lambda gesamt		1,61
Austrittsgeschwindigkeit Sekundärluft	m/s	12,26
Austrittsgeschwindigkeit Rezirkulationsdüsen	m/s	24,06
O ₂ -Konzentration Brennkammeraustritt	Gew% RGf	7,86
O ₂ -Konzentration Brennkammeraustritt	Gew% RGtr	8,41
H ₂ O-Konzentration Brennkammeraustritt	Gew%RGf	6,53
CO ₂ -Konzentration Brennkammeraustritt	Gew% RGf	16,97
CO ₂ -Konzentration Brennkammeraustritt	Gew% RGtr	18,16

9.1 CFD-NO_x-Postprozessoren mit globaler Reaktionskinetik – Implementierung und Test

Zielsetzung dieser Berechnungen war es, die Umsetzbarkeit der unterschiedlichen Post-Processor Konzepte zu prüfen (Rechendauer und Stabilität der verschiedenen Konzepte) und die Größenordnung der vorhergesagten NO_x-Emissionen der einzelnen Mechanismen untereinander und mit den Messergebnissen aus Testläufen an einer Pilot-Feuerungsanlage zu vergleichen. Die untersuchten Reaktionsmechanismen und Postprozessorkonzepte sind in Tabelle 9-3 angeführt. Aufgrund der Tatsache, dass N-Spezies (mit Ausnahme von N₂) in der Feuerung in relativ kleinen Konzentrationen auftreten und deswegen einen zu vernachlässigenden Einfluss auf Strömungs- und Temperaturbild in der Feuerung haben, kann die NO_x-Bildung auf Basis der Ergebnisse der vorher durchgeführten Strömungs- und Verbrennungssimulation durchgeführt werden (Postprozessor). Die Strömungs- und Temperaturprofile aus der Verbrennungssimulation (Basis für das Postprocessing) sind in Abbildung 9-2 und Abbildung 9-3 dargestellt. Relevante Konzentrationsprofile (HCN, NH₃ und NO) sind beispielhaft für den Mechanismus von Mitchell und Tarbell in Abbildung 9-4 bis Abbildung 9-6 dargestellt.

Die berechneten NO_x-, bzw. NH₃-Emissionen wurden in Tabelle 9-4n zusammengefasst. Es zeigte sich, dass hinsichtlich der vorhergesagten Größenordnung der NO_x-Emissionen der Mechanismus von Mitchell und Tarbell in Kombination mit erhöhter HCN-Freisetzung (Literaturdaten nach Keller) die beste Übereinstimmung mit experimentell an der Pilot-Feuerungsanlage gemessenen NO_x-Emissionen aufweist, wenngleich noch immer zu hohe Emissionen vorhergesagt werden (etwa 30%). Die berechneten NO_x-Emissionen im Falle reiner NH₃-Freisetzung sind um etwa 100 ppmv höher als für erhöhte HCN-Freisetzung und sind um etwa 70% höher als der entsprechende Messwert.

Im Gegensatz zu den anderen Ansätzen (Mechanismus von Brink und Kilpinen in Kombination mit EDM und Presumed PDF; Mechanismus von de Soete in Kombination mit EDM und presumed PDF) scheint der Mechanismus von Mitchell und Tarbell einen zu raschen Abbau der N-Verbindungen, speziell von NH₃, in der Gasphase vorherzusagen (Abbildung 9-4). Demnach müsste sich für den Abbau von NH₃ kein Einfluss von Feuerraumgeometrie und Verweilzeit ergeben, da die Reaktionen bereits knapp oberhalb des Brennstoffbettes abgeschlossen sind. Dieser Einfluss wurde aber experimentell bestätigt [4]. Mit dem Mechanismus von de Soete im EDM wird ein deutlich zu langsamer und daher unvollständiger NH₃-Abbau beschrieben. Für HCN wird vom Mechanismus von Mitchell und Tarbell ein zu langsamer und unvollständiger Abbau vorhergesagt. Mit den anderen Reaktionsmechanismen (de Soete; Brink und Kilpinen) können diesbezüglich keine Aussagen gemacht werden, weil HCN als NO_x-Vorläufersubstanz nicht berücksichtigt wird.

Eine ursprünglich vorgesehene Integration des Mechanismus von Mitchell und Tarbell in das Presumed PDF Model wurde nicht durchgeführt, da im zweiten Projektjahr Berechnungen mit dem neu entwickelten Reaktorverschaltungs-Modell und mit dem CFD-NO_x-Postprozessor-Modell, beide in Kombination mit detaillierter Kinetik, möglich wurden und aussichtsreicher erschienen.

Tabelle 9-3: Darstellung der angewendeten Postprozessor-Optionen und Reaktionsmechanismen

Erläuterungen: der Standard Postprozessor von FLUENT erlaubt nur 2 N-Spezies

Reaktionsmechanismus	Reakt ionen	Spezies	Modelloptionen
De Soete (Fluent Standard Postprozessor)	2	NH ₃ , NO	Presumed PDF, EDM,
Mitchell und Tarbell (erhöhte HCN-Freisetzung nach Literaturdaten von Keller)	3	NH ₃ , NO, HCN	EDM
Mitchell und Tarbell (reine NH ₃ -Freisetzung)	3	NH ₃ , NO, HCN	EDM
Brink und Kilpinen	2	NH ₃ , NO	Presumed PDF, EDM

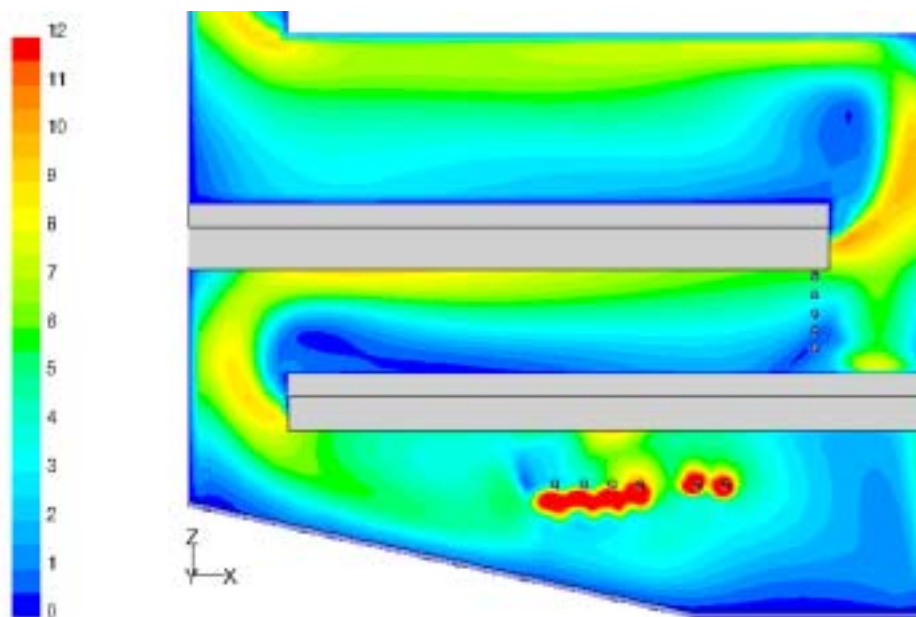


Abbildung 9-2: Mit CFD berechnete Geschwindigkeitsverteilung in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung

Erläuterungen: Einheiten m/s; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2).

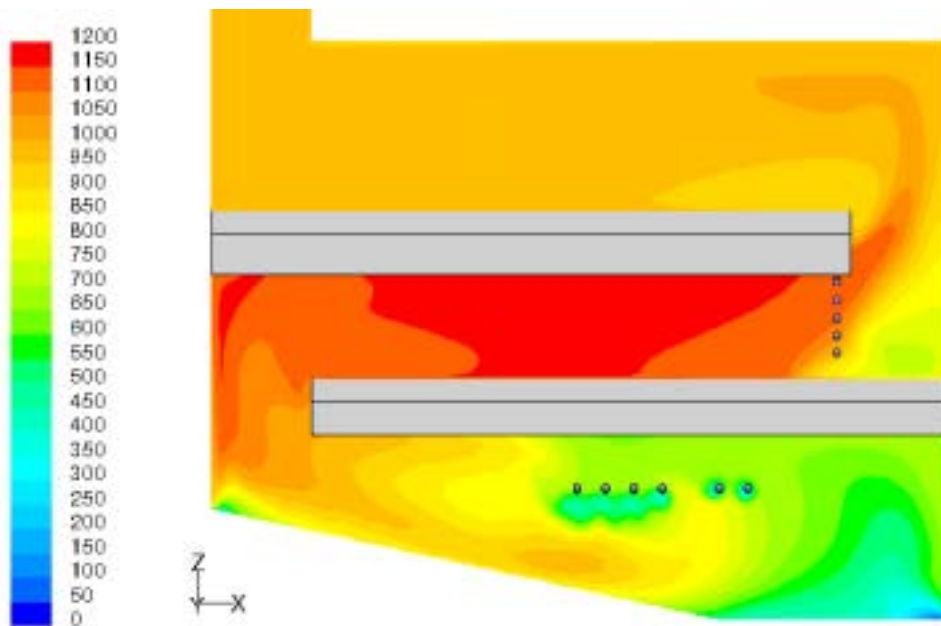


Abbildung 9-3: Mit CFD berechnete Temperaturverteilung in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung

Erläuterungen: Einheiten °C; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2).

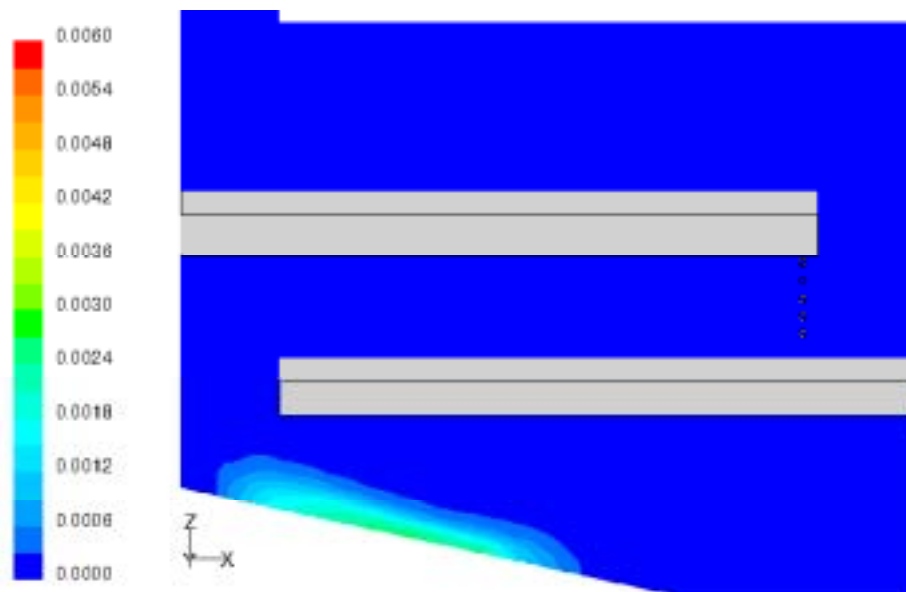


Abbildung 9-4: Mit CFD-Postprozessor berechnete NH₃-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Mitchell und Tarbell, Modell EDM

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

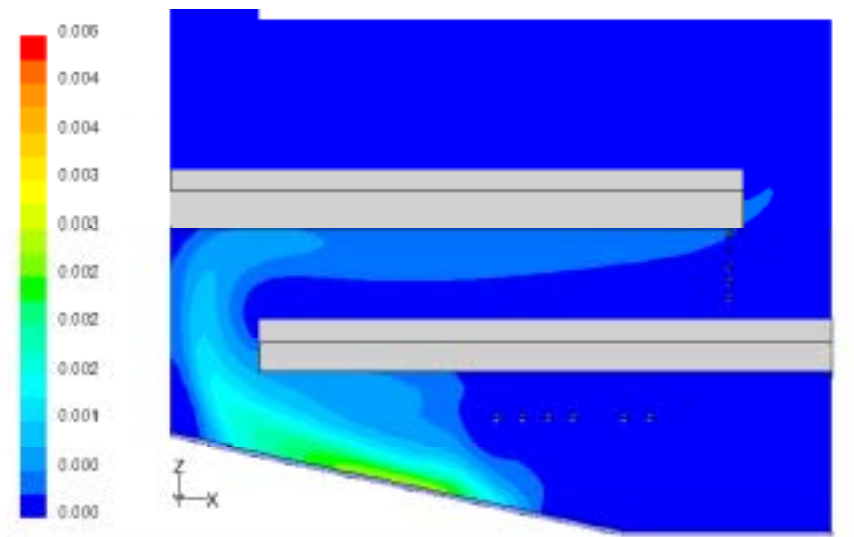


Abbildung 9-5: Mit CFD-Postprozessor berechnete HCN-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Mitchell und Tarbell, Modell EDM

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

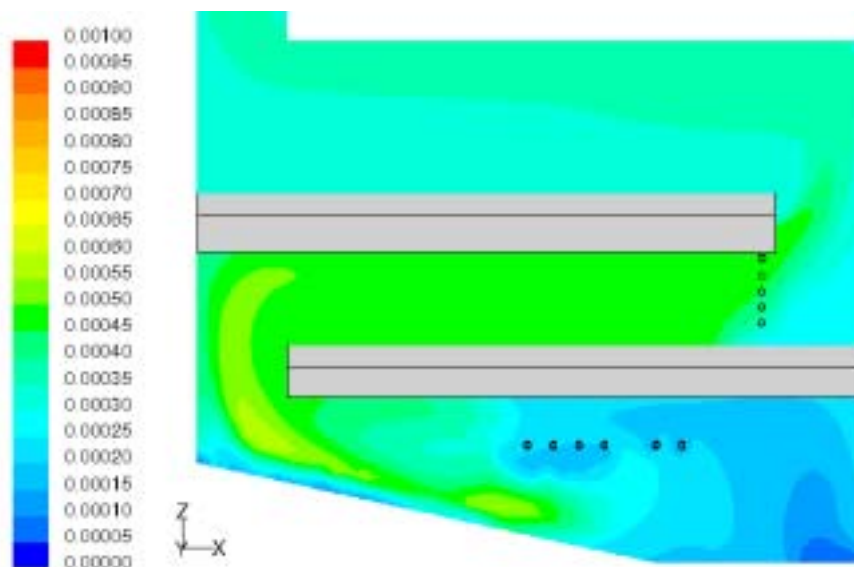


Abbildung 9-6: Mit CFD-Postprozessor berechnete NO-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Mitchell und Tarbell, Modell EDM

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

Tabelle 9-4: Ergebnisse der Vergleichsberechnungen mittels NO_x-Postprozessor in FLUENT

Erläuterungen: die Berechnungen wurden auf einem PC mit zwei Pentium Prozessoren mit einer Taktfrequenz von 1.000 MHz und 512 MB RAM durchgeführt; n.B....nicht berechnet

Mechanismus	Berechnungsmodell	Berechnungs--dauer	NO _x	NH ₃	Bemerkung
		[h]	[ppmv]	[ppmv]	
Messung			264	0	(NO-Konzentrationen im RG am Kesselaustritt)
De Soete	Presumed PDF	~ 10	1.977	~0	NO deutlich überhöht
	EDM	1-2	203	1.900	unzureichender NH ₃ -Abbau
Brink und Kilpinen	Presumed PDF	~10	1.248	~0	NO deutlich überhöht
	EDM	1-2	637	~0	NO überhöht
Mitchell und Tarbell	Presumed PDF	n.B.	n.B.	n.B.	
	EDM	1-2	344	~0	mit erhöhter HCN-Freisetzung berechnet; unzureichender HCN-Abbau (> 100 ppmv)
	EDM	1-2	443	~ 0	mit reiner NH ₃ -Freisetzung berechnet

9.2 NO_x-Postprozessor auf Basis des Reaktorverschaltungs-Modells

Anhand der in Kapitel 8.2 dargestellten Methodik, wurden ein gekoppeltes Reaktormodell für die 440 kW_{th} Low-NO_x-Pilotfeuerung gemäß den Betriebsdaten aus Tabelle 9-2 aufgestellt. Für den ausgewählten Testfall wurde die Feuerung, basierend auf der vorangehenden CFD-Analyse in 6 Reaktoren aufgeteilt. Dazu wurde, entsprechend der in Kapitel 8 beschriebenen Methodik, der Feuerraum nach dem Strömungsbild in PFR- und PSR Zonen eingeteilt. Die Zuordnung von einzelnen Reaktoren erfolgte dann anhand der berechneten Temperaturverteilung in der Feuerung. Über dem Brennstoffbett, im Bereich der Eindüsung der Rauchgasrezirkulation, sowie im Bereich der Sekundärlufteindüsung befinden sich Rührkesselreaktoren, in der Reduktionszone im zweiten Zug der Feuerung sowie in der Ausbrandzone im dritten Zug der Feuerung wurden die Strömungsverhältnisse durch eine

Propfenströmung beschrieben (siehe Abbildung 9-7). In weiterer Folge wurden mittels „Particulate Tracking“ Verweilzeitverteilungen für die einzelnen Reaktoren berechnet und damit auch die vorgenommene Reaktoreinteilung verifiziert.

Die Ablaufsteuerung des gekoppelten Reaktormodells ist in einer Excel-Arbeitsmappe mittels VBA (Visual Basic for Applications) implementiert, wobei für die Eingangsdaten für die Rauchgasströme aus dem Brennstoffbett direkt aus dem empirischen Abbrandmodell erhalten werden. Die Berechnung der einzelnen Reaktoren erfolgt durch Aufrufe von Modulen des Programmpaketes CHEMKIN.

Die Berechnung erfolgt aufgrund der geringen Anzahl von Reaktoren sehr schnell. Auf einem PC mit einer Taktfrequenz von 1,6 GHz und 500 MB RAM werden für eine Berechnung in Abhängigkeit vom gewählten Reaktionsmechanismus nur 1 bis 3 Minuten benötigt. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit mit diesem Modell schnell Parametervariationen durchzuführen. Beim Vergleich verschiedener detaillierter Reaktionsmechanismen anhand von Berechnungen an PSR- und PFR-Reaktoren zeigten sich teils deutliche Unterschiede (siehe Kapitel 5.5). Um den Einfluss der Verwendung unterschiedlicher detaillierter Reaktionsmechanismen zu untersuchen, wurden der Glarborg 98 - Mechanismus, der Kilpinen 97 - Mechanismus sowie der GRI 3.0 - Mechanismus herangezogen. Bei Anwendung der einzelnen Modelle zeigten sich quantitativ sehr gute Übereinstimmung zwischen den durch das Modell berechneten NO Gesamtemissionen und den Messwerten. Die beste Übereinstimmung erzielte der GRI 3.0 Mechanismus, jedoch auch die Ergebnisse mittels Kilpinen 97 und Glarborg 98 Mechanismus lagen durchaus im Bereich der gemessenen Werte (siehe Abbildung 9-8, Tabelle 9-5). Es ist anzumerken, dass im Rahmen des untersuchten Betriebsfalles der Kilpinen 97 und der Glarborg 98 Mechanismus nahezu identische Ergebnisse ergaben.

Im Gegensatz zu den NO-Konzentrationen am Feuerungsausstritt zeigten sich vor allem in der radikalreichen Zone mit unterstöchiometrischen Verhältnissen (Reaktoren PSR 1, PSR 2 und PFR 3 in Abbildung 9-7) deutliche Unterschiede zwischen den Mechanismen. In der Zone mit starker Durchmischung direkt über dem Brennstoffbett (PSR 1, PSR 2) zeigten die skandinavischen Mechanismen Kilpinen 97 und Glarborg 98 einen deutlich besseren Abbau der Stickstoffkomponenten als der GRI 3.0 Mechanismus, hingegen zeigte der GRI 3.0 Mechanismus einen stärkeren Abbau von NO in der Reduktionszone mit Propfenströmung (PFR 1, PFR 2). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus der Evaluation der detaillierten Reaktionsmechanismen (Kapitel 0), wo für den Kilpinen 97 Mechanismus und für den GRI 3.0 Mechanismus abhängig vom gewählten Reaktormodell unterschiedliche TFN- Abbaugeschwindigkeiten erhalten wurden. Basierend auf dem hier durchgeführten Vergleich kann keine Wertung darüber erfolgen, welcher Mechanismus im Allgemeinen die NO_x-Bildung in Biomasse-Rostfeuerungen besser beschreiben kann. Vorläufig kann durch den Einsatz verschiedener Mechanismen der erwartete Lösungsbereich angegeben werden und die Streuung der mit unterschiedlichen Mechanismen erzielten Ergebnisse liefert Informationen über die Sensitivität des Problems bezüglich der chemischen Modellierung. Grundsätzlich wird jedoch den speziell für Biomasse entwickelten Mechanismen (Kilpinen 97 und Glarborg 98) der Vorzug gegeben.

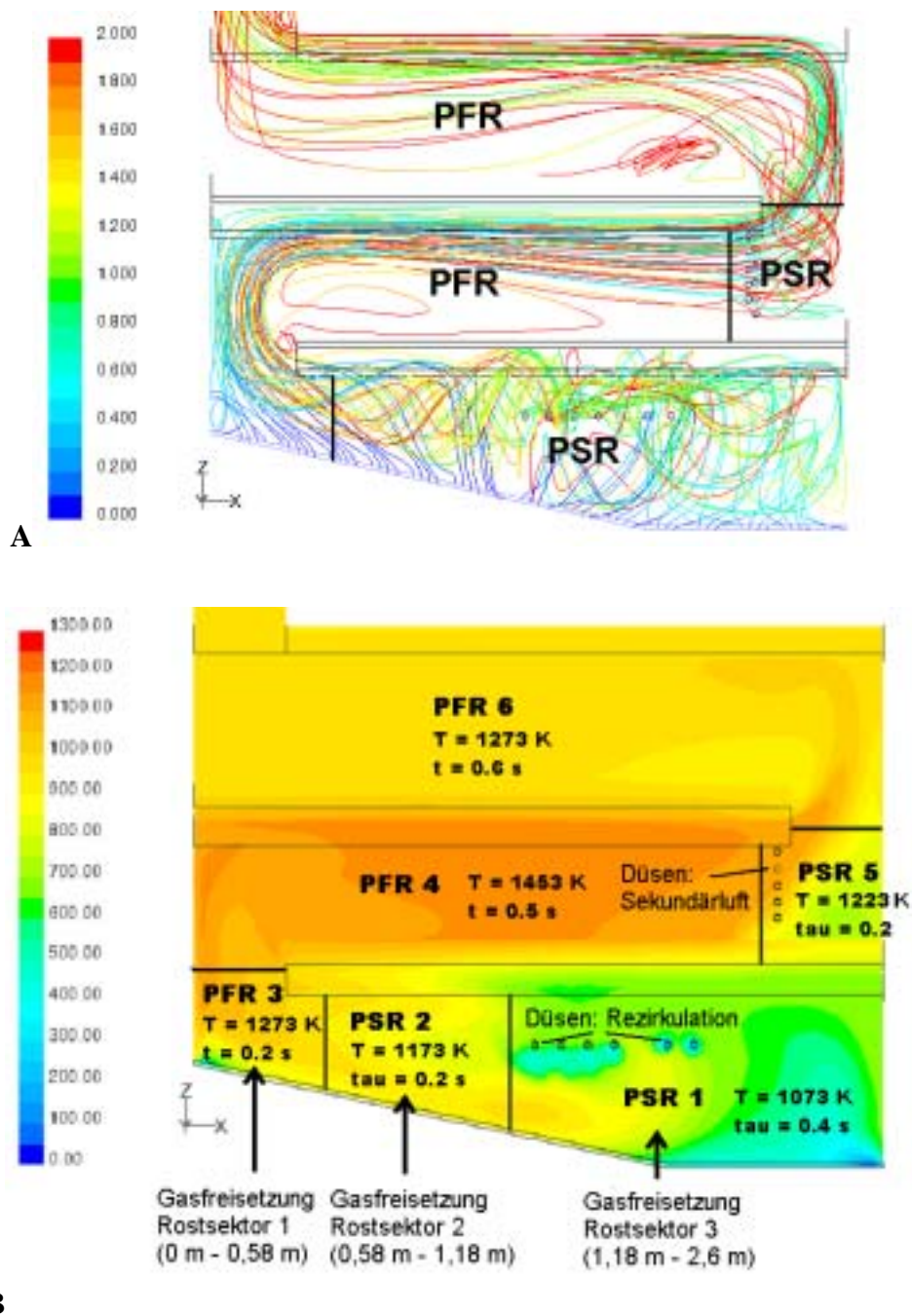


Abbildung 9-7: Reaktorverschaltungs-Modell für Testlauf „FT-IR Port 3 Spanplatten“

Erläuterungen: A: Einteilung der Feuerung in PSR- und PFR- Zonen anhand des Stromlinienbildes; B: Einteilung der Feuerung in ideale PSR- und PFR-Reaktoren anhand der vorangegangenen CFD Simulation unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung; Farbskala: Temperaturen in °C

Die Tatsache, dass die quantitative Abweichung vom absoluten NO_x-Messwert sehr gering ist, ist ermutigend für die weitere Entwicklung dieses Modellansatzes. Allerdings darf in Hinblick auf die großen Vereinfachungen - die Reduzierung der komplexen Strömungs- und Mischungsverhältnisse in der Feuerung auf nur 6 ideale Reaktoren - dieses quantitative Ergebnis auch nicht überbewertet werden. Vielmehr sind bei verschiedenen Geometrien und Betriebsbedingungen durchaus Abweichungen der Modellergebnisse von den gemessenen Werten zu erwarten, das Modell sollte jedoch auf jeden Fall qualitative Einflüsse bezüglich

der NO_x-Bildung richtig wiedergeben, wenn die Reaktorverschaltung sorgfältig und korrekt durchgeführt wird.

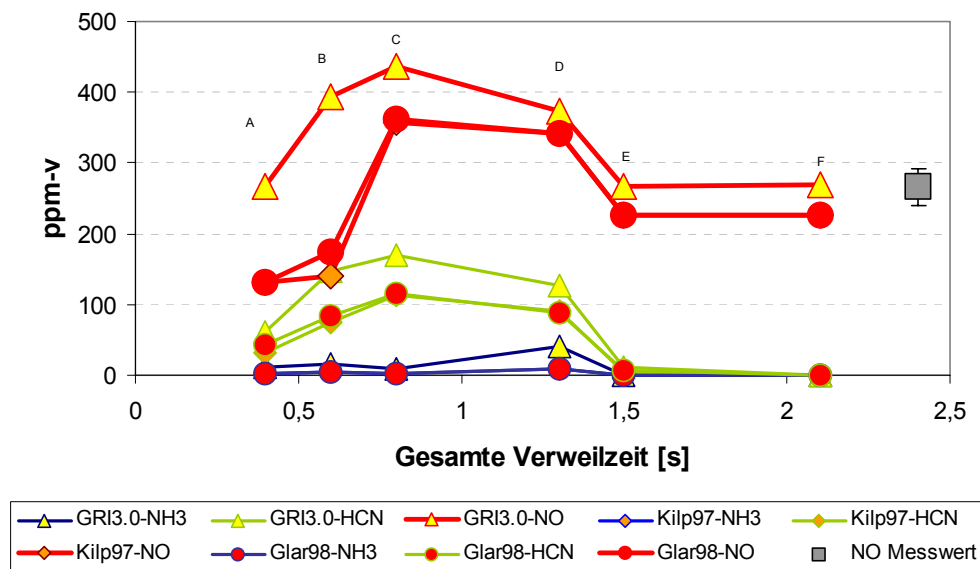


Abbildung 9-8: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Reaktorverschaltungsmodell für 3 unterschiedliche detaillierte Mechanismen

Erläuterungen: A: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 1; B: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 2; C: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 1; D: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 2; E: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 3; F: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 3; Eingangsströme über dem Brennstoffbett berechnet gemäß Profilen in Abbildung 3-28

Durch die geringen Berechnungszeiten des Modells können sehr rasch verschiedenen Betriebsparameter variiert werden, und der Einfluss dieser Änderungen auf die NO_x-Bildung untersucht werden. Mit Bezug auf die Ausführungen in Kapitel 5.5 (erweiterte Radikalchemie, optimiert für die Biomasseverbrennung) wurde für die weiteren Parameterstudien der Glarborg 98-Mechanismus als Basismechanismus verwendet. Ein wesentliches Ergebnis der durchgeführten Abbrandversuche war die Tatsache, dass im Gegensatz zu Literaturangaben [6] kein HCN im Rohgas nachgewiesen werden konnte, stattdessen zeigte sich eine erhöhte Umsetzungsrate zu NH₃. Um den Einfluss dieser unterschiedlichen Freisetzungseigenschaften auf die NO_x-Gesamtemissionen abzuschätzen, wurden zwei Varianten berechnet (Abbildung 9-9). In Variante 1 wurden die Freisetzungparameter aus der Literatur verwendet, nach denen NH₃ und HCN im gleichen Verhältnis freigesetzt werden. Die N-Freisetzung für Variante 2 wurden mit den angepassten Modellparametern aus Kapitel 3.9 berechnet. Überraschenderweise zeigte sich in diesem Testfall nur ein sehr geringer Einfluss des Freisetzungverhältnisses von HCN und NH₃ auf die NO_x-Gesamtemissionen. Dieses Ergebnis ist fallspezifisch und kann nach derzeitigem Wissensstand nicht verallgemeinert werden, sondern muss in Zukunft noch für weitere Anwendungsfälle geprüft werden.

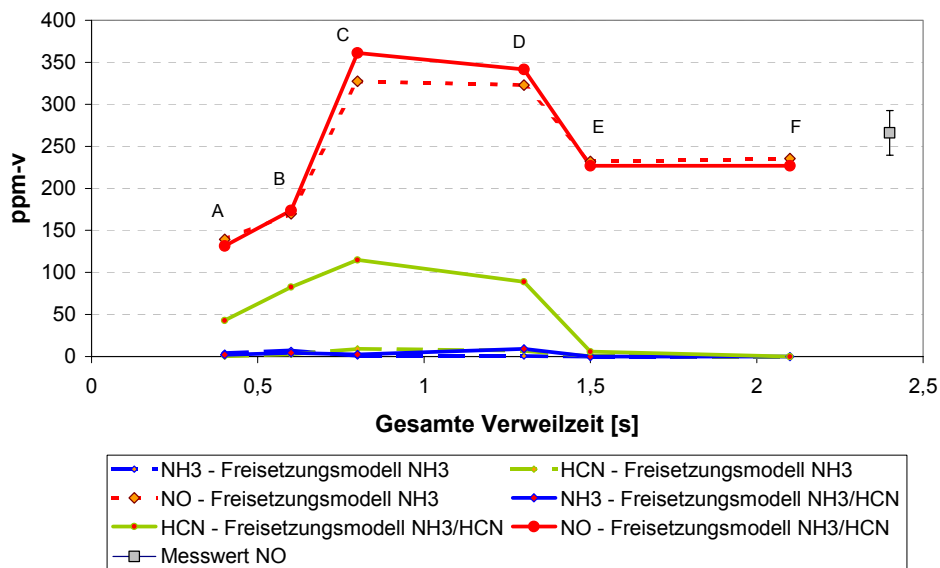


Abbildung 9-9: Ergebnisse des Reaktorverschaltungsmodells für 2 unterschiedliche Modelle der N-Freisetzung aus dem Brennstoffbett

Erläuterungen: A: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 1; B: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 2; C: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 1; D: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 2; E: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 3; F: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 3; Freisetzungsmodell NH₃: N-Umwandlungsgrade aus den Laborreaktorversuchen (Brennstoff Spanplatten, Tabelle 3-6); Freisetzungsmodell HCN/NH₃: N-Umwandlungsgrade aus Literaturdaten ([6], Tabelle 3-1)

Während bei alleiniger Freisetzung von NH₃ die Konzentrationen von HCN in allen Reaktoren sehr niedrig bleiben, werden bei Verwendung der Freisetzungparameter nach Literaturdaten (NH₃- und HCN-Freisetzung) durch das Reaktorverschaltungsmodell sehr hohe HCN- Konzentrationen im unterstöchiometrischen Teil der Feuerung berechnet. Die Konzentrationen an HCN liegen hier teilweise über 100 ppm, was sehr hoch erscheint und ein weiteres Indiz für eine erhöhte Freisetzung von NH₃ aus dem Brennstoffbett ist. In der Sekundärverbrennungszone wird allerdings der Großteil des HCN abgebaut. Dabei wird in der Sekundärverbrennungszone insgesamt sogar mehr NO abgebaut als das ohne Vorhandensein von HCN der Fall wäre. Da HCN über NH₃ als Zwischenstufe abgebaut wird und NO mit NH₃ zu N₂ reduziert wird, wirkt HCN hier als Reduktionsmittel.

Als weiterer Parameter wurde die Temperatur in der Reaktorschaltung variiert. Zum Vergleich zur Basisvariante wurde zwei Berechnungen durchgeführt, wobei alle Reaktortemperaturen jeweils um 100 °C erhöht oder um 100°C erniedrigt wurden. Die Modellberechnungen ergaben bei höheren Temperaturen deutlich erhöhte, bei niedrigeren Temperaturen deutlich verminderte Emissionen von NO. Im Modell wird dieses Ergebnis hauptsächlich durch eine starke Temperatursensitivität des TFN-Abbaues in der Primärverbrennungszone verursacht. Trotz unterschiedlicher NO-Niveaus verläuft der weitere Abbau in der Reduktionszone und in der Sekundärverbrennungszone nahezu parallel. Im realen Anwendungsfall ist eine Erhöhung oder Verminderung der Temperaturen in der gesamten Feuerung nicht möglich, oder – etwa durch Kühlung des Feuerraumes – mit zusätzlichem konstruktivem Aufwand verbunden. Aufgrund der Modellergebnisse lässt sich

aber vermuten, dass für eine effektive NO_x Reduktion verhältnismäßig niedrige Temperaturen (900°C – 1000°C) in der Primärverbrennungszone anzustreben sind.

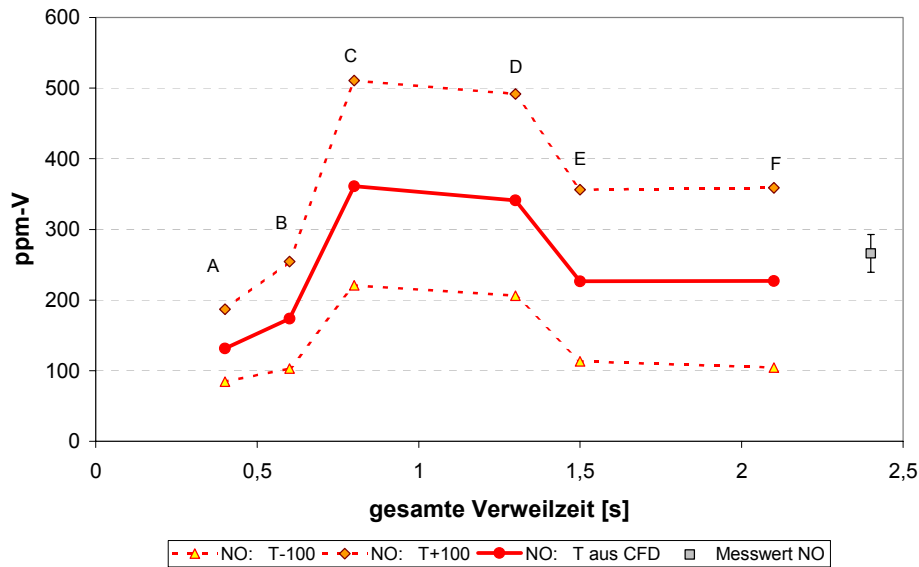


Abbildung 9-10: Ergebnisse des Reaktorverschaltungsmodells für unterschiedliche Temperaturen in der Feuerung

Erläuterungen: A: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 1; B: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 2; C: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 1; D: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 2; E: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PSR 3; F: berechnete Konzentrationen am Ausgang von PFR 3; T-100: Temperatur für alle Reaktoren um 100 K erniedrigt; T+100: Temperatur für alle Reaktoren um 100 K erhöht. Freisetzungsmodell aus Literaturdaten (siehe Tabelle 3-1); Mechanismus Glarborg 98;

Tabelle 9-5: Ergebnisse der Berechnung mittels Reaktorverschaltungs-Modell für verschiedene detaillierte Mechanismen und Parametervariationen

Erläuterungen: Ergebnisse angegeben für die N-Komponenten im Rauchgas vor Kesselaustritt (Austritt aus dem letzten Reaktor); Freisetzungsmodell laut Literaturdaten (HCN- und NH₃- Freisetzung)

	NO [ppmv]	NH ₃ [ppmv]	HCN [ppmv]
Mechanismus / Parametervariation			
Messung	259	-	-
Glarborg 98	226	< 1	< 1
Kilpinen 97	226	< 1	< 1
GRI 3.0	270	< 1	< 1
Glarborg 98 Modell NH ₃	231	< 1	< 1
Glarborg 98 T+100	359	<1	6
Glarborg 98 T-100	104	< 1	< 1

9.3 CFD-NO_x-Postprozessoren mit detaillierter Reaktionskinetik – Implementierung und Test

Zielsetzung dieser Berechnungen war es, den NO_x-Postprozessor auf Basis detaillierter Kinetik, ebenso wie die Postprozessoren mit globaler Reaktionskinetik, hinsichtlich Berechnungszeit, numerischer Stabilität und Berechnungsgenauigkeit zu überprüfen. Dieser Postprozessor besteht aus dem EDC in Kombination mit dem Kilpinen 92 Mechanismus, wobei durch Einsatz des ISAT-Algorithmus eine beträchtliche Reduktion der Berechnungszeit erzielt wird. Die Kombination EDC/detaillierter Reaktionsmechanismus ermöglicht eine wesentlich genauere Berücksichtigung der kinetischen Effekte einerseits und der Wechselwirkung von Turbulenz und Kinetik andererseits.

Wie bei den Postprozessoren auf Basis globaler Reaktionskinetik wird die NO_x-Bildung auf Basis der Ergebnisse der vorher durchgeführten CFD-gestützten Strömungs- und Verbrennungssimulation berechnet. Bezüglich der Darstellung der Strömungs- und Temperaturprofile in der Versuchsanlage wird auf Abbildung 9-2 und Abbildung 9-3 verwiesen.

Da die CPU-Zeiten für CFD-Simulationen unter Berücksichtigung detaillierter Chemie zum Zeitpunkt der Durchführung (keine Parallelisierung des Verbrennungsmodells) enorm lange waren, wurde auf eine umfangreiche Fallstudie im Rahmen dieses Projektes verzichtet, es wurde für den gewählten Lastfall das Freisetzungmodell nach Literaturdaten (erhöhte HCN-Freisetzung nach Keller [6]) als Referenz herangezogen. Konzentrationsprofile verschiedener N-Spezies (HCN, NH₃, NO, NO₂ und N₂O) sind in Abbildung 9-11 bis Abbildung 9-15 dargestellt.

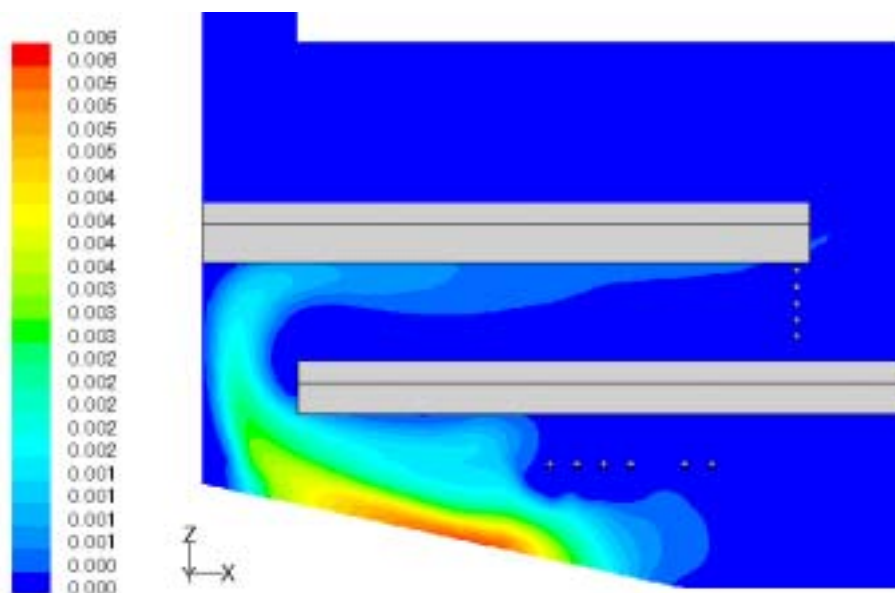


Abbildung 9-11: Mit CFD-Postprozessor berechnete NH₃-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

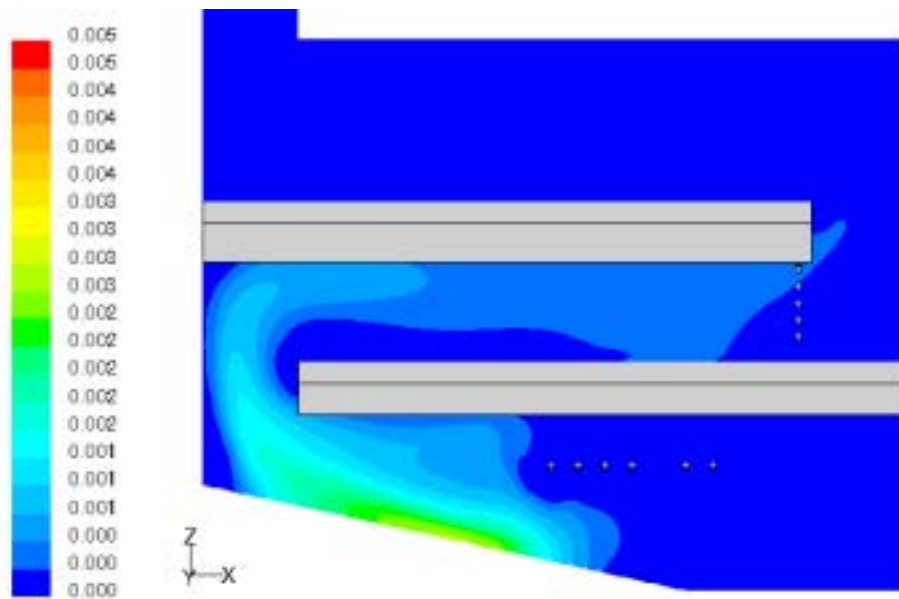


Abbildung 9-12: Mit CFD-Postprozessor berechnete HCN-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

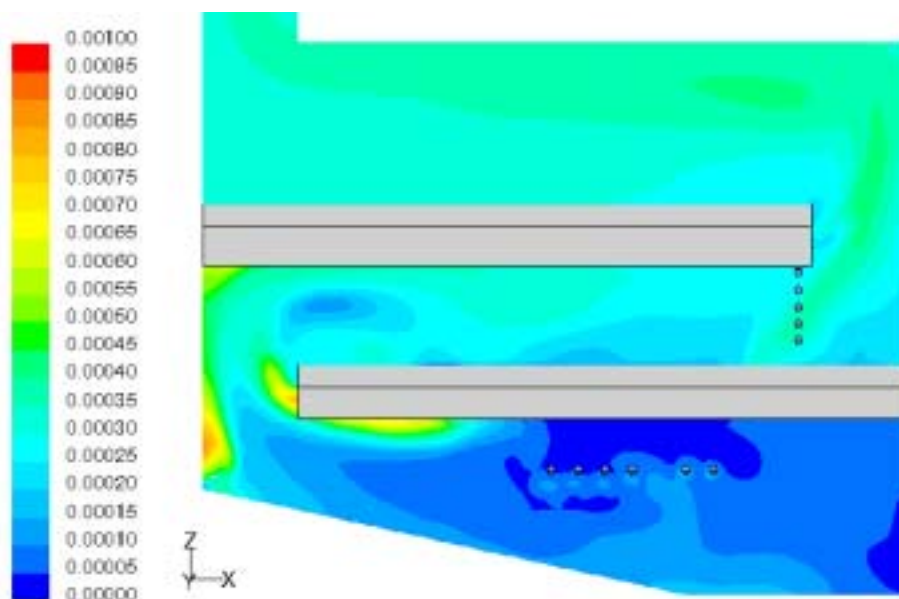


Abbildung 9-13: Mit CFD-Postprozessor berechnete NO-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

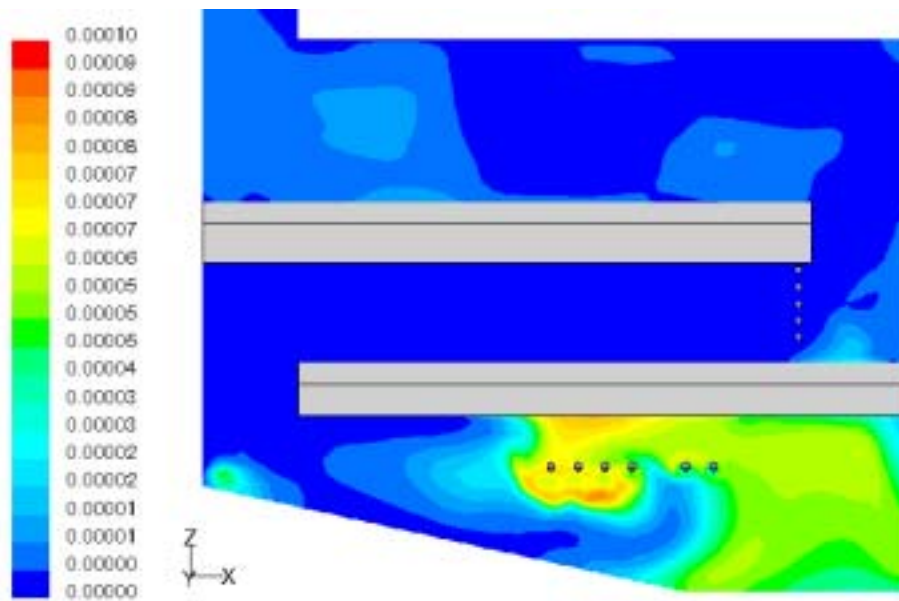


Abbildung 9-14: Mit CFD-Postprozessor berechnete NO₂-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

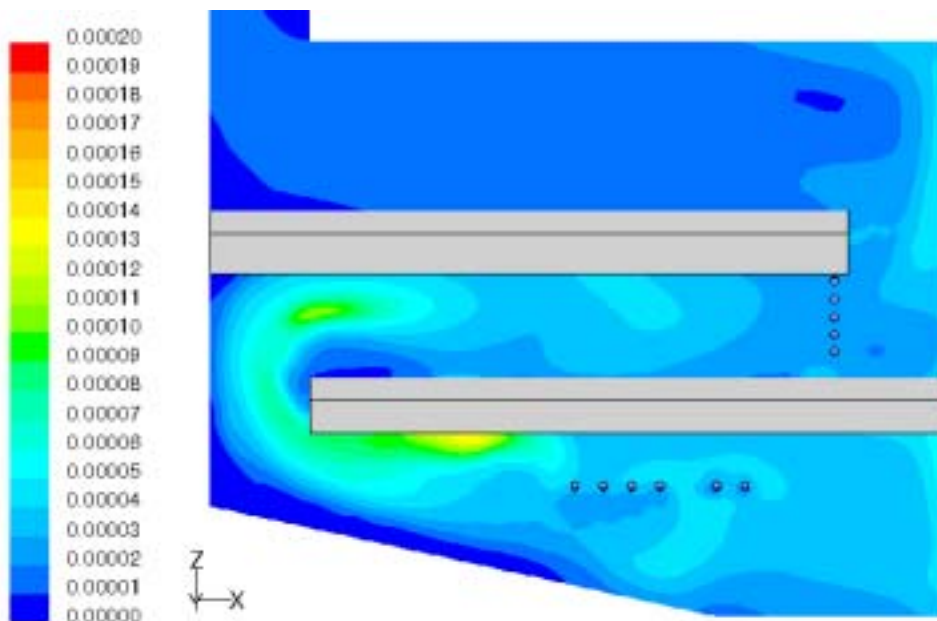


Abbildung 9-15: Mit CFD-Postprozessor berechnete N₂O-Konzentrationen in der betrachteten Biomasse-Flachschubrostfeuerung – Mechanismus Kilpinen 92, Modell EDC

Erläuterungen: Einheiten mol/mol; Randbedingungen der Berechnung entsprechend der Betriebsdaten des ausgewählten Testlaufes (siehe Tabelle 9-2); Berechnung der NH₃-, HCN- und NO-Eintrittsprofile mit Modellparametern aus der Literatur (Keller) siehe Tabelle 3-1.

Da Untersuchungen aus Laborreaktorversuchen mittlerweile gezeigt haben, dass für Biomasse-Festbettfeuerungen NH₃ die dominierende NO_x-Vorläufersubstanz ist, sollen im Rahmen des gekoppelten FFF-Projektes noch entsprechende CFD-Analysen mit angepassten Freisetzungsprofilen durchgeführt werden.

Tabelle 9-4: Ergebnisse der Vergleichsberechnungen mittels NO_x-Postprozessor in FLUENT

Erläuterungen: die Berechnungen wurden auf einem PC mit zwei Pentium Prozessoren mit einer Taktfrequenz von 1.000 MHz und 512 MB RAM durchgeführt; n.B....nicht berechnet

Mechanismus	Berechnungsmodell	Berechnungs--dauer	NO _x	NH ₃	Bemerkung
			[h] [ppmv]	[ppmv]	
Messung			264	0	(NO-Konzentrationen im RG am Kesselaustritt)
De Soete	Presumed PDF	~ 10	1.977	~0	NO deutlich überhöht
	EDM	1-2	203	1.900	unzureichender NH ₃ -Abbau
Brink und Kilpinen	Presumed PDF	~10	1.248	~0	NO deutlich überhöht
	EDM	1-2	637	~0	NO überhöht
Mitchell und Tarbell	Presumed PDF	n.B.	n.B.	n.B.	
	EDM	1-2	344	~0	mit erhöhter HCN-Freisetzung berechnet; unzureichender HCN-Abbau (> 100 ppmv)
	EDM	1-2	443	~ 0	mit reiner NH ₃ -Freisetzung berechnet

Die berechneten NO_x-Emissionen (NO + NO₂), des weiteren Emissionen von N₂O, NH₃ und HCN sind in Tabelle 9-4 zusammengefasst. Die Berechnungszeit erwies sich aufgrund der Tatsache, dass das EDC zu diesem Zeitpunkt noch nicht parallelisiert war, mit etwa 2,5 Wochen als sehr hoch. Dies ist für praktische Anwendungen nicht praktikabel. Die hohe Berechnungszeit konnte aufgrund der Parallelisierung des Modells mittlerweile reduziert werden, mit 4 – 6 Rechnern wird eine Berechnungszeit von 2-5 Tagen (je nach Konvergenzverhalten), erwartet. Für Feuerungsmodelle mit einer größeren Zellenanzahl (um einen Faktor

2 – 3) steigt die Berechnungszeit entsprechend. Ebenfalls sehr lange benötigte das Aufsetzen und die Wartung der Berechnung (etwa 1 – 2 Tage). Diese Zeiten konnten durch Erstellung von Skripten in der Zwischenzeit stark reduziert werden. Angemerkt sei noch, dass Programmfehler die Berechnungen fallweise abstürzen lassen und damit die insgesamt benötigte Zeit für eine Berechnung beträchtlich in die Höhe getrieben wird. Es wird aber erwartet, dass dieser Umstand mit weiteren Software-Updates relativ rasch behoben werden kann.

Die vorhergesagten NO_x-Emissionen sind in Anbetracht der Unsicherheiten bei Modellierung und Messung in guter Übereinstimmung mit dem Messwert bzw. liegen nur 25 % darüber. Die NO_x-Profile in der Primärverbrennungszone sind im Gegensatz zu jenen, die mit globalen Mechanismen erzielt wurden, relativ heterogen. Dies weist darauf hin, dass verschiedene kinetische Effekte (aufgrund von Gradienten und Fluktuationen von Spezieskonzentrationen und Rauchgastemperatur) bei der NO_x-Bildung abgebildet werden. Der NH₃- und HCN-Umsatz ist im Gegensatz zu den Ergebnissen mit globalen Mechanismen am Feuerungsausstritt vollständig. Die Umsatzraten scheinen im Vergleich mit Laborexperimenten [4] und Kinetik-Berechnungen [2, 4] plausibel. Aufgrund des Detailliertheitsgrades stehen nicht nur Informationen über NO_x-Werte, sondern zumindest qualitativ auch über deren Aufteilung in NO, NO₂ sowie auch über N₂O zur Verfügung.

Tabelle 9-6: Ergebnisse der Berechnung mittel NO_x-Postprozessor EDC in Kombination mit dem detaillierten Mechanismus Kilpinen 92

	NO _x	NO	NO ₂	N ₂ O	NH ₃	HCN
	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]
Messung	264	-	-	-	-	-
Simulation EDC/ISAT/ Kilpinen 92	332	327	5	8	<< 1	< 1
Abweichung %	+ 26 %					

9.4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Drei NO_x-Postprozessor-Konzepte für Biomasse-Festbettfeuerungen auf Basis der CFD-Simulation der turbulenten, reaktiven Strömung im Feuerraum mit Unterschieden in Berechnungszeitbedarf, Genauigkeit und Einsatzgebiet wurden in die CFD-Software FLUENT implementiert. Um diese beurteilen zu können, wurden Vergleiche von ausgewählten Testläufen und begleitenden Messungen an der Versuchsanlage der Fa. MAWERA (Pilot-Low-NO_x Biomasse-Flachschubrostfeuerung mit einer Nennleistung von 440 kW_{th}; siehe Abbildung 9-1) mit Simulationsergebnissen für diese Testläufe vorgenommen.

9.4.1 CFD-NO_x-Postprozessoren mit globaler Reaktionskinetik

Die Berechnungen mit globalen Reaktionsmechanismen zeigten für die einzelnen Mechanismen und die verwendeten Berechnungsansätze eine starke Streuung. Die Berechnungen mit der Presumed PDF-Methode ergaben eine etwa 10 bis 20-fache Verlängerung der Berechnungsdauer gegenüber dem EDM-Ansatz. Mit der damaligen Implementierung des EDC konnte selbst in Kombination mit globaler Kinetik keine Konvergenz, bei sehr langen Berechnungszeiten, erzielt werden.

Mit Ausnahme der Berechnungen mit dem Mechanismus von Mitchell und Tarbell wurden in allen Fällen deutlich zu hohe NO_x-Emissionen vorhergesagt. Das EDM-Modell ergab mit den Mechanismus von De Soete auch einen unvollständigen Umsatz des NH₃. Dieser ist nicht plausibel und möglicherweise mit einem zu niedrigen Magnussen-Parameter und damit auch zu geringem Reaktionsumsatz zu erklären. Eine Änderung dieses Parameters würde jedoch auch zu einer Beeinflussung der Strömungsberechnung und der Berechnung der CO-Emissionen führen.

Da der Mechanismus von Mitchell und Tarbell beim EDM-Modell eine deutlich bessere NH₃-Reduktion bewirkt und von diesem Modell wesentlich geringere NO_x-Emissionen vorhergesagt werden, kann der unvollständige NH₃-Umsatz nicht allein auf den Magnussen-Parameter zurückgeführt werden, es muss auch angenommen werden, dass die globalen Mechanismen bei De Soete und Brink zu langsame Reaktionsraten vorhersagen. Der Ansatz von Mitchell und Tarbell ist einerseits der umfangreichste, da auch HCN berücksichtigt wird, andererseits auch der flexibelste, da der Temperatureinfluss auf die Oxidationsreaktionen und damit auf die Reaktionsraten mittels eines zusätzlichen Arrhenius-Ansatzes berücksichtigt wird (siehe Kapitel 6.1). Aufgrund dieser nicht standardmäßigen Form des Mechanismus von Mitchell und Tarbell war es aber im Projektjahr 1 nicht möglich, Berechnungen mit dem Presumed PDF-Ansatz durchzuführen, da dazu notwendige Schnittstellen für eine Implementierung von benutzerdefinierten Subroutinen fehlten.

Von den untersuchten Modellen in Kombination mit globaler Reaktionskinetik scheint der Mechanismus von Mitchell und Tarbell für einen NO_x-Post-Prozessor am besten geeignet zu sein. Die Berechnungsergebnisse zeigten jedoch auch hier die Schwachpunkte globaler Mechanismen. Wie Abbildung 9-4 zeigt, wird eine sehr rasche NH₃-Abbaureaktion vorhergesagt, der Mechanismus kann somit keine Verweilzeiteffekte, bzw. eine Beeinflussung der NH₃-Abbaureaktion im Primärgewölbe beschreiben. Die geringeren NO_x-Emissionen können daher auch auf zu optimistische NH₃-Reaktionsgeschwindigkeitsraten zurückzuführen sein. Des weiteren konnte festgestellt werden, dass der HCN-Umsatz mit dem Mechanismus von Mitchell und Tarbell deutlich zu niedrig bzw. unvollständig war.

Es wurden also selbst mit dem Mechanismus von Mitchell und Tarbell, mit einer relativ guten Übereinstimmung von berechneten und simulierten NO_x-Emissionen, qualitativ und quantitativ falsche Ergebnisse hinsichtlich der HCN- und NH₃-Konzentrationen erbracht. Dies heißt, dass mit NO_x-Postprozessoren auf Basis globaler Mechanismen wahrscheinlich eine Fallstudie zur Feuerungsauslegung und -optimierung nicht möglich ist, weil wesentliche Einflussparameter entweder nur unzureichend oder falsch erfasst bzw. vorhergesagt werden. Die genauere Behandlung der Stickstoffchemie mittels reduzierter/detaillierter Kinetik scheint also erforderlich zu sein.

Ebenso anzuzweifeln ist, ob überhaupt die NO_x-Bildung mit einem starken kinetischen Einfluss in Kombination mit dem EDM vorhergesagt werden kann. Die Ergebnisse mit dem presumed PDF-Modell waren generell nicht wesentlich besser (dies kann aber auch am Mechanismus liegen), in Kombination mit dem Mechanismus von Mitchell und Tarbell wurde dies nicht mehr extra überprüft, da eine Konzentration der Arbeiten auf Modelle unter Verwendung detaillierter Mechanismen sinnvoller erschien.

9.4.2 NO_x-Postprozessor auf Basis des Reaktorverschaltungs-Modells

Um die Behandlung der NO_x-Bildung mittels detaillierter Kinetik zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieses Projektes ein Reaktorverschaltungsmodell für Biomasserostfeuerungen entwickelt (der Einsatz detaillierter chemischer Mechanismen in Verbindung mit dem EDC Modell stand erst ab Mai 2003 durch einen Software Release der Firma FLUENT zur Verfügung). Das Reaktorverschaltungs-Modell wird dabei basierend auf einer vorausgehenden CFD - Berechnung der Feuerung erstellt, da dadurch die Strömungsverhältnisse sowie die Temperaturverteilung in der Feuerung gut erfasst und entsprechend berücksichtigt werden können. Daher ist auch dieser Ansatz als NO_x-Postprocessing zu klassifizieren. Für die Erstellung des Modells wird vorerst auf Basis des Stromlinienbildes laut CFD-Simulationen die Feuerung in Zonen mit Pfropfenströmungsverhältnissen und in Zonen mit Rührkesselverhältnissen eingeteilt. Unter Berücksichtigung der aus der CFD-Simulation erhaltenen Temperaturverteilung, werden diese PFR- und PSR-Zonen in einzelne Reaktoren unterteilt. Nach der Unterteilung der Feuerung wird ein zusätzliches „Particle Tracking“ im Rauchgasstrom der Feuerung durchgeführt. Die Verweilzeiten der masselosen Partikel in den einzelnen Reaktoren wird dabei mitprotokolliert. Daraus ergeben sich Verweilzeitverteilungen für das Rauchgas in den einzelnen Reaktoren, womit die Verweilzeiten der idealen Reaktoren festgelegt werden können. Zusätzlich ist eine Überprüfung der Reaktorzuordnung anhand der Verweilzeitcharakteristik möglich.

Durch die bedeutende Reduzierung der geometrischen Auflösung des Problems – eine übliche Reaktoreinteilung besteht aus etwa 5 bis 20 Reaktoren gegenüber einem Rechengitter mit einigen 100.000 Zellen für die CFD Simulation – wird die Berechnungszeit beträchtlich reduziert, so dass dieses Modell vor allem für die Durchführung von Parameterstudien geeignet scheint. Die Testberechnungen für den ausgewählten Betriebsfall der betrachteten Versuchsanlage zeigten eine gute Übereinstimmung der vorhergesagten NO_x-Gesamtemissionen am Kesselaustritt. Zusätzlich wurden die Berechnungen für verschiedene detaillierte chemische Mechanismen durchgeführt. Für den Glarborg 98 und den Kilpinen 97 Mechanismus ergaben sich sehr ähnliche Ergebnisse, der GRI 3.0 Mechanismus zeigte einen geringeren TFN-Abbau in der radikalreichen Primärverbrennungszone und insgesamt geringfügig höhere NO_x-Gesamtemissionen am Kesselaustritt. Um den Einfluss verschiedener Stickstoff-Freisetzungseigenschaften aus dem Brennstoffbett zu überprüfen, wurde die Berechnung sowohl mit den aus Literaturdaten abgeleiteten Umwandlungsgraden (Tabelle 3-1), als auch mit den an die Ergebnisse der Abbrandversuche angepassten Umwandlungsparametern (Tabelle 3-6) durchgeführt. Der Vergleich der Endergebnisse zeigte keinen Unterschied bezüglich der errechneten NO_x-Gesamtemissionen. Die Gasphasenkonzentrationen von HCN zeigten bis zu Sekundärverbrennungszone jedoch wesentliche Unterschiede, da das bei der Berechnung mit Umwandlungsparametern aus Literaturdaten freigesetzte HCN sehr langsam abgebaut wurde, und am Ende der Reduktionszone noch sehr hohe HCN-Konzentrationen (ca. 100 ppmv) im Rauchgas vorlagen

Ein abschließendes Urteil über den Einfluss verschiedener N-Freisetzungskarakteristiken auf die NO_x-Gesamtemissionen lässt sich daraus nicht ableiten, in dieser Hinsicht sind zusätzliche Testberechnungen für verschiedenen Betriebsbedingungen und Feuerraumgeometrien notwendig. Als Beispiel einer Parameterstudie wurde der Einfluss der Temperatur auf die NO_x-Gesamtemissionen untersucht. Dabei zeigten sich geringere NO_x Emissionen mit niedrigeren Temperaturen in der Feuerung. Dies weist auf ein erhöhtes NO_x-Reduktionspotential bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (900° C-1000° C) hin, aber auch hier sind zusätzliche Testberechnungen und Parameterstudien zur Absicherung erforderlich.

Zusammenfassend stellt die Neuentwicklung eines Reaktorverschaltungs-Modells zur Beschreibung der NO_x-Bildung eine interessante Variante des CFD-Postprocessings dar. Der Einsatz von umfangreichen detaillierten chemischen Mechanismen ist möglich und durch die Vereinfachung der Geometrie lassen sich stark verkürzte Rechenzeiten erzielen. Dadurch scheint diese Variante besonders dazu geeignet, Parameterstudien zum Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die NO_x-Bildung durchzuführen. Wesentlich dabei ist die vorangehende genaue und richtige Reaktorauswahl, auf Basis durchgeführter CFD-Simulationen. Zur Absicherung des Modells ist es erforderlich noch weitere Testrechnungen (Vergleich zwischen Simulation und Messungen aus Testläufen) durchzuführen. Im Rahmen des parallel laufenden FFF-Projektes ist in Projektjahr 2 die Anwendung des Reaktormodells auf eine Großanlage und ein Vergleich der erzielten Simulationsergebnisse mit Messdaten geplant.

9.4.3 CFD-NO_x-Postprozessoren mit detaillierter Reaktionskinetik

Die mit detaillierter Kinetik und EDC vorhergesagten NO_x-Emissionen stimmen mit den Messergebnissen größenordnungsmäßig gut überein bzw. sind etwa 25 % höher. Dies ist angesichts einiger Unsicherheiten von Messung (Instationaritäten) und Basis-CFD-Simulation (Abbrand- bzw. Freisetzungsmodellierung sowie Gasphasen-Verbrennungsmodellierung) als sehr gut zu bewerten. Aus Zeitgründen wurde lediglich eine Berechnung mit den Eingangsprofilen nach Keller, d.h. erhöhten HCN-Eingangskonzentrationen, durchgeführt. Mittlerweile haben die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Reaktorversuche gezeigt, dass NH₃ die wesentliche Vorläufersubstanz bei der NO_x-Bildung ist. Aus diesem Grund sind im gekoppelten FFF-Projekt weitere Berechnungen mit modifizierten N-Freisetzungsprofilen, basierend auf den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Abbrandversuchen, geplant. Mit Hilfe dieser Simulationen soll auch eine Aussage über den Einfluss veränderter Eingangskonzentrationen von HCN und NH₃ erhalten werden. Lediglich auf Basis der detaillierten reaktionskinetischen Berechnung mit idealen Reaktormodellen für einzelne Feuerungszonen konnten diesbezüglich keine eindeutigen Aussagen erzielt werden. Während reaktionskinetische Untersuchungen für die Primärverbrennungszone mit einzelnen idealen Reaktoren zeigten, dass erhöhte HCN-Konzentrationen aufgrund des langsameren Umsatzes zu erhöhten NO_x-Emissionen führten, zeigten Berechnungen für die gesamte Feuerung mit dem Reaktorverschaltungsmodell, dass die berechneten NO_x-Emissionen für beide Freisetzungsprofile (erhöhte HCN-Freisetzung nach Keller sowie reine NH₃-Freisetzung nach eigenen Untersuchungen) ähnlich hoch sind. Die Berechnungen mit dem NO_x-Postprozessor auf Basis globaler Reaktionskinetik führten zu dem Ergebnis, dass die NO_x-Emissionen bei erhöhter HCN-Freisetzung deutlich niedriger sind, wobei davon ausgegangen wird, dass diese

Berechnungen qualitativ falsch sind, da hier wesentliche reaktionskinetische Effekte vernachlässigt wurden.

Die Heterogenität der mit detaillierter Reaktionskinetik vorhergesagten NO_x-Profile, insbesondere in der Primärverbrennungszone, weist darauf hin, dass verschiedene kinetische Effekte (aufgrund unterschiedlicher lokaler Spezieskonzentrationen und Rauchgastemperaturen sowie deren Fluktuationen) bei der NO_x-Bildung abgebildet werden. Bei der Simulation mit globalen Mechanismen konnte dies nicht beobachtet werden (die lokalen NO_x-Konzentrationen waren unmittelbar oberhalb des Brennstoffbettes mehr oder weniger unabhängig von Spezieskonzentrationen und sonstigen Parametern wie z.B. O₂ und Rauchgastemperaturen). Ebenso ist der NH₃- und HCN-Umsatz im Gegensatz zu den Ergebnissen mit globalen Mechanismen am Feuerungsausstritt vollständig. Die entsprechenden Umsatzraten scheinen im Vergleich mit Laborexperimenten und Kinetik-Berechnungen plausibel [4], NH₃ wird im Gegensatz zum Postprozessor-Modell EDM / Mitchell und Tarbell nicht unmittelbar über dem Brennstoffbett vollständig konsumiert. Des Weiteren konnte durch die Simulation bestätigt werden, dass bei vor den Sekundärluftdüsen der Versuchsanlage [5] durchgeführten in-situ FT-IR-Messungen kein NH₃ detektiert werden konnte, dieses also bis Ende der Primärverbrennungszone beinahe vollständig konsumiert wurde. Ein weiterer Vorteil von detaillierter/reduzierter Kinetik ist, dass im Bedarfsfall nicht nur NO_x-Werte vorhergesagt werden können, sondern, zumindest qualitativ, auch eine explizite Simulation von NO, NO₂ und N₂O erfolgen kann. Des Weiteren können, wenn bedeutsam, weitere NO_x-Bildungs- und Reduktionsmechanismen, wie z.B. SNCR und Reburning, behandelt werden. Dies ist bei globalen Mechanismen nicht bzw. nur durch Erweiterung des Mechanismus möglich.

Erste Simulationen mit dem EDC in Kombination mit detaillierter Kinetik (Kilpinen 92) benötigten eine beträchtlich längere Berechnungszeit als die verwendeten Modelle mit globaler Kinetik (EDM und presumed PDF Model) und lagen bei etwa 2,5 Wochen. Dies ist für praktische Anwendungen (Fallstudien) nicht praktikabel. Eine nun erfolgte Parallelisierung brachte einen beträchtlichen Zeitgewinn, Berechnungen für das betrachtete Modell sind nun in 2 – 5 Tagen (4 – 6 CPU's mit 2,4 GHz) möglich. Für größere Modelle, die eine bis dreimal so große Zellenanzahl haben, verlängert sich die Berechnungszeit entsprechend. Aus diesem Grund wird der Umstieg auf einen reduzierten Mechanismus empfohlen. Dies kann durch Reduktion eines der hier verwendeten Referenzmechanismen (Glarborg, Kilpinen 97 und Kilpinen 92) erfolgen oder durch einen reduzierten Mechanismus aus der Literatur. Mittels reduziertem Mechanismus ist ein beträchtlicher Berechnungszeitgewinn bzw. eine Handhabbarkeit für praktische Anwendungen ohne signifikanten Verlust von Information und Genauigkeit möglich [61]. Im vorliegenden Projekt wurde dies noch nicht gemacht, weil einerseits bis dato auch reduzierte Mechanismen für CFD-Simulationen nicht handhabbar waren und andererseits durch die Erarbeitung zweier neuer Postprozessor-Varianten mit detaillierter Chemie (Reaktor-Verschaltungsmodell und CFD-NO_x-Postprozessor auf Basis EDC/Kilpinen 92-Mechanismus) sehr umfangreiche Arbeiten zu erbringen waren (Reaktorverschaltungsmodell siehe Kapitel 8, EDC siehe Kapitel 4.7).

9.4.4 Weiterentwicklung der Modelle

Mögliche Fehlerquellen aus der Simulation, die nicht direkt den CFD-NO_x-Postprozessor betreffen, stellen Fehler bei der Abbrand- bzw. Freisetzungsmodellierung bzw. der CFD-Gasphasenmodellierung (Verbrennungsmodell) dar. Zum Zeitpunkt der durchgeführten Simulationen wurde noch das EDM in Kombination mit globaler 3-Schritt Methan-Kinetik verwendet. Für praktische Anwendungen im Regelfall ausreichend, hat dieses Modell Schwächen, die bereits ausführlich diskutiert wurden (siehe Abschnitt 4.6 bzw. [9]). In einem ersten Schritt wird derzeit im Rahmen des gekoppelten FFF-Projektes Nr. 804089 – „CFD-gestützter Entwurf und Entwicklung einer Low-NO_x/CO-Biomassefeuerung mit Fuzzy-Logic Regelung“ eine Datenbank für Reaktionsgeschwindigkeiten eines globalen Methan 3-Schritt Mechanismus, die in Kooperation mit der TU Eindhoven an einen detaillierten Methanmechanismus (GRI 3.0) als Referenz gefittet wurde, implementiert. In weiterer Folge soll dieser Mechanismus mit dem EDC gekoppelt werden, um eine genauere Berücksichtigung der Interaktion von Turbulenz und Reaktionskinetik zu erhalten.

Des weiteren können durch das Abbrandmodell Fehler in den lokalen Spezies- und Temperaturprofilen (als Basis für die NO_x-Postprozessor-Berechnungen), insbesondere über dem Brennstoffbett, entstehen. Des weiteren bestanden noch Unsicherheiten hinsichtlich des Freisetzungsverhaltens der flüchtigen Stickstoffspezies. Mit den im Rahmen dieses Projektes erzielten Ergebnissen aus den Laborreaktorversuchen wurden Freisetzungsprofile erstellt, die diesbezüglich wesentliche Verbesserungen brachten.

Generell ist noch eine genauere Prüfung der entwickelten Post-Prozessoren sowie eine Untersuchung bezüglich der richtigen Beschreibung von Sensitivitäten (z.B. Primärluftverhältnis- und Temperatur-Einfluss) durch einen Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen für Biomasse-Feuerungsanlagen als nächster Schritt erforderlich und empfohlen, um Modelle entsprechend abzusichern. Ein erster Schritt in diese Richtung wird im Zuges des parallel laufenden FFF-Projektes Nr. 804089 – „CFD-gestützter Entwurf und Entwicklung einer Low-NO_x/CO-Biomassefeuerung mit Fuzzy-Logic Regelung“ gesetzt. Im Rahmen dieses Projektes sind Sensitivitätsanalysen, z.B. hinsichtlich des Einflusses der Freisetzung von HCN und NH₃, oder des Einflusses der Feuerraumtemperaturen, geplant. Die Modellberechnungen und die Ergebnisse der durchgeführten Sensitivitätsstudien sollen in Folge in die Entwicklung einer großen Biomasse-Low-NO_x-Feuerung einfließen.

Grundsätzlich wurde durch dieses Projekt eine sehr gute Basis für verschiedene NO_x-Postprozessor-Modelle geschaffen. Dies stellt einen wesentlichen Schritt in Richtung einer effizienten Entwicklung/Optimierung von Low-NO_x-Feuerungen durch CFD-Simulation dar.

10 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden am Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme (RNS), Technische Universität Graz, bestehende Modelle zur Beschreibung des Abbrandverhaltens in Biomasse-Rostfeuerungen weiterentwickelt und verbessert. Dazu wurden umfangreiche Laborreaktorversuche (Batch-Reaktor) für verschiedene Brennstoffe (Spanplatten, Altholz und Rinde) durchgeführt, um deren Freisetzungsverhalten, unter spezieller Berücksichtigung der N-Spezies, zu untersuchen. Es

wurden des weiteren verschiedene Postprozessoren zur Berechnung der NO_x-Bildung in Biomasse-Rostfeuerungen nach vorher durchgeführten CFD-Simulation der turbulenten reaktiven Feuerraumströmung entwickelt.

Das in dieser Arbeit vorgestellte empirisches Modell des Abbaues und der Freisetzung von Brennstoffkomponenten beschreibt den Abbrand der Biomasse durch einen 2-stufigen Modellansatz. Der erste Schritt besteht im Abbau des Brennstoffes, der durch Freisetzungsprofile für die Brennstoffkomponenten C, O, H, N und H₂O beschrieben wird, Der 2. Schritt besteht in der Reaktion des zugeführten Primärluftgemisches mit den freigesetzten Brennstoffkomponenten und der Umwandlung der Brennstoffkomponenten in die Spezies CO₂, CO, H₂O, H₂, CH₄, O₂, N₂, NH₃, NO und HCN. Die wesentliche Modellannahme ist hierbei die Abhängigkeit der Umwandlungsfunktionen vom stöchiometrischen Luftverhältnis im Brennstoffbett. Für die Umwandlung des Brennstoffstickstoffes wurde zusätzlich eine Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt und der Art des Brennstoffes angenommen und ein entsprechendes Berechnungsverfahren für die N-Umwandlungsfunktionen entwickelt. Um die technische Anwendbarkeit des Modells für weiterführende Gasphasensimulationen zu gewährleisten wurden Rauchgasrezirkulation und gestufte Luftzufuhr in der Berechnung berücksichtigt. Zur Umsetzung dieses Modells wurde am Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme das Programmpaket BIOSB entwickelt. Das Paket besteht aus einem Bilanzierungsmodell mit einer Eingabeoberfläche und der automatischen Datenauswertung in Excel-VBA, sowie dem eigentlichen Berechnungsmodell, welches in C⁺⁺ erstellt wurde. Die Ergebnisse der Modellierung werden zur Visualisierung und Weiterverarbeitung in einer Reihe von Dateiformaten ausgegeben, unter anderem können sie auch direkt als Randbedingungen für eine weiterführende CFD-Simulation eingesetzt werden.

Um die Abhängigkeit der N-Freisetzung von verbrennungsspezifischen Parametern experimentell zu untersuchen, wurde ein Laborreaktor konzipiert, und damit das Abbrandverhalten von Rinde, Altholz und Spanplatten untersucht. Diese Brennstoffe wurden aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Stickstoffgehalte und der damit verbundenen besonderen Relevanz hinsichtlich einer Reduktion von NO_x-Emissionen ausgewählt. Durch die spezielle Konzeption des Laborreaktors war es möglich, gleichzeitig die Freisetzung der relevanten Substanzen oberhalb des Brennstoffbetts, den Verbrennungsfortschritt und Verbrennungstemperaturen, sowie den Massenabbau als Funktion der Zeit zu beschreiben. Dies erfolgte unter der Annahme, dass eine Übertragung des Abbrandverhaltens im Laborreaktor auf das Verhalten einer Schüttschicht in Rostfeuerungen möglich ist. Durch den Vergleich der Ergebnisse der Abbrandversuche mit den Modellberechnungen konnten die grundlegenden Modellannahmen im wesentlichen bestätigt werden. Für die Rauchgaspezies CO₂, CO, H₂O, und CH₄ ergaben die Modellberechnungen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Messungen am Laborreaktor. Auch die Beschränkung auf die vom Modell betrachteten Spezies CO₂, CO, CH₄, H₂O, O₂, H₂, N₂, NH₃, NO und HCN konnte bestätigt werden. Obwohl durch Messungen mittels extraktivem FTIR unter anderem auch noch geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe und N₂O nachgewiesen wurden, sind die freigesetzten Mengen dieser Spezies für den vorliegenden Modellzweck vernachlässigbar. Für die Freisetzung der Stickstoffparameter wurden die aus Literaturdaten ermittelten Umwandlungsfunktionen von Brennstoff-N zu NH₃, HCN und NO überprüft. Ein wesentliches Ergebnis der Versuche war, dass über dem Brennstoffbett, im Gegensatz zu Literaturangaben, nur sehr geringe Mengen an HCN nachgewiesen werden konnten. Die Umwandlungsparameter zu NH₃ lagen im Vergleich zu den Literaturangaben deutlich, die

Umwandlungsparameter zu NO geringfügig höher. Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgte eine entsprechende brennstoffspezifische Anpassung des N-Freisetzungsmodells. Die Abbrandversuche bestätigten auch die Tendenz abnehmender Umwandlungsgrade mit steigenden Stickstoffgehalten des Brennstoffes. Um auch für Brennstoffe, für die noch keine experimentelle Anpassung der Umwandlungsparameter durchgeführt wurde, eine Abschätzung hinsichtlich der zu erwartenden Freisetzung von NO_x-Vorläufersubstanzen geben zu können, wurde in das neue Modell die Möglichkeit implementiert, die zu erwartenden Umwandlungsfunktionen (abhängig von λ) anhand des Brennstoffstickstoffgehaltes abzuschätzen.

Abweichungen zwischen den Abbrandversuchen und den Modellberechnungen traten insbesondere im vorhergesagten CO- zu CO₂-Verhältnis auf, wobei die Freisetzung von CO vom Modell im Vergleich zu den Abbrandversuchen als zu hoch vorhergesagt wurde. Dieses Verhalten weist auf Abweichungen der Abbrandgeschwindigkeiten im Laborreaktor von den – aus Untersuchungen an Rostfeuerungen gewonnenen – Freisetzungsprofilen des Modells hin.

Der Vorteil der einfachen und für die praktische Anwendung robusten Grundstruktur des Modells bringt auf der anderen Seite auch gewisse Nachteile mit sich. Insbesondere können Abweichungen vom angenommenen Abbauverhalten des Brennstoffes nicht gut beschrieben werden. Dies beinhaltet vor allem die Beschreibung der Trocknungsvorgänge bei Brennstoffen mit unterschiedlichem Wassergehalt, wo zur Zeit noch jeweils die Freisetzungsprofile von Hand angepasst werden müssen, um den Trocknungsprozess zufriedenstellend zu beschreiben. Weiters ist eine Verbesserung und Verfeinerung des Modells hinsichtlich einer Berücksichtigung des Strahlungseinflusses aus dem Feuerraum, sowie der Vorhersage der Zündung und Abbrandgeschwindigkeit anzustreben. Trotz der vereinfachenden Modellannahmen muss zusammenfassend festgestellt werden, dass das im Rahmen dieses Projektes entwickelte empirische Abbrandmodell den Verlauf von Brennstoffabbau und Speziesfreisetzung aus der Brennstoffschüttung, zufriedenstellend wiedergeben kann, und durch die einfache und robuste Modellierung in Verbindung mit den kurzen Berechnungszeiten für die praktische Anwendung gut geeignet ist. Durch das entwickelte empirische Abbrandmodell konnten also die Projektziele erfüllt werden, den Abbrand der Biomasse auf dem Rost mittels brennstoff- und feuerungsspezifischer Parameter zu beschreiben, und dadurch die erforderlichen Randbedingungen für weiterführende Simulationen der Gasphasenverbrennung zu liefern.

Die detaillierte Modellierung von NO_x-Bildungsreaktionen in Verbrennungssystemen erfordert eine Simulation der turbulenten Strömung und der Reaktionskinetik. N-Spezies liegen in relativ kleinen Konzentrationen in der Feuerraumströmung vor und haben also aufgrund der sehr kleinen freiwerdenden Reaktionsenthalpien keinen wesentlichen Einfluss auf die Strömungs- und Temperaturverteilung in der Feuerung. Deshalb kann eine CFD-Simulation der NO_x-Bildung nach der Strömungs- und Verbrennungssimulation im Postprozessor-Modus erfolgen, wobei die vorher berechneten Strömungs-, Temperatur- und Speziesfelder (Hauptkomponenten der Verbrennung) festgehalten werden und als Basis für die Berechnung der Umsatzraten der gasförmigen N-Spezies dienen.

Mehrere hundert Elementarreaktionen sind zur genauen Beschreibung der NO_x-Kinetik notwendig. Die dadurch bedingten enorm langen Berechnungszeiten verhinderten bisher den Einsatz von detaillierter chemischer Kinetik in Verbindung mit CFD-Berechnungsmodellen für praktisch relevante Anwendungsprobleme der Verbrennungssimulation. Eine Reduktion

des Berechnungszeit-Aufwandes durch den Einsatz von reduzierten bzw. globalen Mechanismen erschien daher notwendig, wobei selbst beim Einsatz reduzierter Mechanismen numerische Probleme (lange Berechnungszeiten, numerische Instabilitäten und schlechte Konvergenz aufgrund steifer chemischer Reaktionskinetik) erwartet wurden.

Aus diesem Grund wurden in einem ersten Schritt reaktionskinetische Untersuchungen in idealen Reaktormodellen durchgeführt. Im Rahmen eines umfangreichen Vergleichs verschiedener NO_x-Reaktionsmechanismen sollte eine geeignete Bezugsbasis für die Entwicklung und Bewertung von globalen und reduzierten NO_x-Mechanismen geschaffen werden. Die einzelnen überprüften detaillierten Mechanismen weisen im Vergleich zueinander zum Teil deutlich unterschiedliche Vorhersagen des TFN-Abbaues (Total Fixed Nitrogen) beziehungsweise der NO_x-Emissionen nach der Sekundärverbrennungszone auf. Es zeigte sich, dass es nur aufgrund eines Vergleiches detaillierter Mechanismen kaum möglich ist, eine zuverlässige Bezugsbasis für einen globalen oder einen reduzierten Mechanismus, welcher in einen NO_x-Post-Prozessor eingebaut werden kann, anzugeben.

Aufgrund der speziellen Entwicklung für Biomasse-Feuerungen wird aber die Verwendung des Kilpinen- bzw. Glarborg-Mechanismus empfohlen. Um einen Referenz-NO_x-Mechanismus zu finden, muss man auch wissen, unter welchen Bedingungen dieser validiert wurde und welche Reaktions-Subsets implementiert wurden. Deshalb scheinen die Mechanismen von Kilpinen und Glarborg am besten geeignet zu sein, weil diese unter dem Haupt-Gesichtspunkt einer Simulation der NO_x-Bildung in Biomasse-Feuerungen entwickelt wurden, was z.B. beim GRI-Mechanismus nicht der Fall ist (wurde für die Verbrennung von Erdgas entwickelt). Aus diesem Grund werden in der entsprechenden internationalen Fachliteratur die Mechanismen von Kilpinen für Biomasse-Verbrennung häufig referenziert. Daneben hat sich der Mechanismus von Glarborg etabliert und mittlerweile als gängiger Standard durchgesetzt. Erste Vergleiche mittels kinetischer Berechnungen in Reaktorverschaltungen (siehe Kapitel 9.2) zeigten, dass die Unterschiede zwischen dem Kilpinen 97-Mechanismus und jenem von Glarborg bezüglich der wesentlichen N-Spezies von zu vernachlässigender Größenordnung sind. Der Mechanismus von Glarborg ist jedoch noch umfangreicher (Berücksichtigung von mehr Spezies und Reaktionen) als der Mechanismus von Kilpinen und bietet deshalb den Vorteil, etwaige Effekte bei der NO_x-Bildung, die im vorliegenden Anwendungsfall nicht von Relevanz waren (z.B. Reburning, SNCR), unter Umständen genauer berücksichtigen zu können. Deshalb wurde im zweiten Projektjahr entschieden, den Mechanismus von Glarborg als Referenz einerseits für etwaige zukünftige Entwicklungen bzw. Validierungen von reduzierten Mechanismen und andererseits für die Berechnungen mit dem im Zuge des Projektes entwickelten Reaktor-Verschaltungsmodell zur NO_x-Simulation einzusetzen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch die Möglichkeit der Entwicklung von reduzierten Mechanismen aus detaillierten Reaktionsmechanismen geprüft und mittels der Methode der Analyse der Sensitivitätskoeffizienten für den GRI 3.0 Mechanismus beispielhaft durchgeführt. Die Validierung des reduzierten Mechanismus erfolgte durch Vergleichsberechnungen zum detaillierten Reaktionsmechanismus für verschiedene Konzentrationen und Gasphasenspezies. Durch den Einsatz eines entsprechend geprüften und für den Einsatzbereich validierten reduzierten Mechanismus kann eine bedeutende Berechnungszeitverkürzung für das NO_x-Postprocessing erzielt werden (ISAT Algorithmus). Durch die im Rahmen dieses Projektes geleisteten Arbeiten ist die Methodik der Erstellung und Validierung eines geeigneten reduzierten Mechanismus festgelegt. Nach ausreichender

Prüfung des für die Modellierung herangezogenen detaillierten Reaktionsmechanismus (nach derzeitigem Stand Kilpinen 97 oder Glarborg 98), kann daher mit einem für die praktische Anwendung brauchbaren Mechanismus gerechnet werden, der gegenüber dem detaillierten Mechanismus um 50% bis 80% reduziert ist.

Die Entwicklung geeigneter NO_x-Postprozessoren erfolgte im Rahmen dieses Projektes in drei Schritten.

- CFD-NO_x-Postprozessoren in Kombination mit globaler Reaktionskinetik. Die Testrechnungen lieferten wenig befriedigende Ergebnisse und zeigten, dass eine detailliertere Berücksichtigung der NO_x-Kinetik erforderlich ist.
- Reaktor-Verschaltungsmodell auf Basis der mittels vorangehender CFD-Simulationen errechneten Strömungs- und Temperaturprofile über die Feuerung. Mit diesem Modell ist man in der Lage, auch detaillierte Reaktionskinetik zu berücksichtigen. Dieser Modellansatz benötigt sehr kurze Berechnungszeiten, der Einfluss der realen Strömungsverteilung in Biomasse-Feuerungen auf die NO_x-Bildung kann jedoch nur stark vereinfachend erfasst werden.
- CFD-NO_x-Postprozessor auf Basis des Eddy Dissipation Concepts (Verbrennungsmodell) in Kombination mit dem Kilpinen 92 Mechanismus und dem ISAT-Algorithmus zur Laufzeitabbildung von chemischen Reaktionssystemen. Mit diesem Modell ist eine detaillierte und umfassende Behandlung aller Einflussparameter wie Strömung, Reaktionskinetik sowie der Interaktion von Turbulenz und Kinetik möglich, es sind jedoch sehr lange Berechnungszeiten erforderlich.

Als erste Stufe in der Entwicklung eines globalen NO_x-Reaktionsmechanismus wurde ein Vergleich von verschiedenen existierenden globalen NO_x-Reaktionsmechanismen durchgeführt, um deren Effekte, sowie die generelle Eignung von globalen Mechanismen für einen NO_x-Post-Prozessor zu bewerten. Von den untersuchten Mechanismen war jener von Mitchell und Tarbell zu favorisieren, da zusätzlich zu NH₃ auch HCN als NO_x-Vorläufersubstanz berücksichtigt wurde. Speziell bei der NO_x-Bildung mit großen chemischen Zeitskalen bzw. langsamen Reaktionen ist es aber wichtig, kinetische Effekte ausreichend detailliert abbilden zu können. Dies ist mit globaler Kinetik oft nur unzureichend möglich. Berechnungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen lassen erwarten, dass Rückreaktionen, die in verschiedenen Zonen der Feuerung auftreten und eine Neubildung von einzelnen N-Spezies bewirken können, bedeutsam werden können (Kapitel 0). Die Beschreibung dieser Effekte mit globalen Reaktionsmechanismen ist nicht möglich. Dadurch ist zu erwarten, dass durch die Modellierung ein zu rascher Abbau von NH₃ und zusätzlich falsche, tendenziell zu geringe, Umsatzraten von NO_x vorhergesagt werden. Diese Erwartungen wurden später durch erste NO_x-Postprozessor-Testrechnungen bestätigt.

Ein NO_x-Postprozessor für turbulente Feuerraumströmungen erfordert neben einem Kinetikschema ein Modell, das die Wechselwirkung von Turbulenz und NO_x-Kinetik beschreibt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene, teilweise zur Verbrennungssimulation eingesetzte, Modelle diskutiert und evaluiert. Von den in eine engere Auswahl gezogenen und betrachteten Ansätzen PDF-Modell (Probability Density Function), EDM (Eddy Dissipation Model), EDC (Eddy Dissipation Concept) wurden das Presumed Temperature PDF-Modell und insbesondere das zu den Wirbelzerfallsmodellen gehörende EDC als

geeignet bewertet. Beim presumed Temperature PDF-Model wird die Interaktion Turbulenz/Kinetik durch einen statistischen Ansatz berücksichtigt, wobei einige Vereinfachungen getroffen wurden (Annahme der Form der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung nur für die Temperatur als am stärksten nichtlinearer Einflussparameter), um das Modell für praktische Anwendungen hinsichtlich Berechnungszeit handhabbar zu machen. Aufgrund dieser Vereinfachungen und programmtechnischer Restriktionen (es konnten nur globale Mechanismen implementiert werden), wurde vermutet, dass sich bei Einsatz dieses Modells Schwächen zeigen würden. Dazu wurden mit dem Presumed Temperature PDF-Model erste Testrechnungen mit verschiedenen globalen Reaktionsmechanismen durchgeführt, wobei sich diese Vermutungen bestätigten. Das EDC, eine Erweiterung des EDM, behandelt die kleinsten Längenskalen der turbulenten Strömung, den „feinen Strukturen“, als idealen Reaktorraum (PSR, PFR) und ermöglicht so die Berücksichtigung detaillierter Reaktionskinetik. Dieses Modell ist, obwohl sehr einfach formuliert, numerisch sehr aufwändig. Aus diesem Grund wurde dieses Modell bisher kaum für kommerzielle bzw. praktische Anwendungen eingesetzt. Erste Testrechnungen mit diesem Modell führten zu sehr langen Berechnungszeiten bzw. zu beträchtlichen numerischen Instabilitäten und Konvergenzproblemen. Aus diesem Grund wurde anstatt des EDC das häufig als Verbrennungsmodell verwendete EDM für erste NO_x-Postprozessor-Berechnungen eingesetzt. Für praktische Anwendungen bei der Verbrennungsmodellierung sehr gut geeignet, da besonders einfach und Berechnungszeit-effizient, zeigt dieses Modell bei ähnlichen Zeitskalen von Turbulenz und Kinetik deutliche Schwächen, ist also für die NO_x-Simulation eher weniger geeignet. Trotzdem wurde dieses Modell auch für diese Problemstellung von verschiedenen Forschern mit mehr oder weniger Erfolg eingesetzt. Die im ersten Projektjahr durchgeführten Testrechnungen mit dem EDM in Kombination mit verschiedenen globalen Reaktionsmechanismen führten zu wenig befriedigenden Ergebnissen und bestätigten die Vermutung, dass dieses Modell für den Einsatz als NO_x-Postprozessor nicht gut geeignet ist. Programmtechnische Verbesserungen und Modifikationen der numerischen Implementierung des EDC im Laufe des zweiten Projektjahres führten dazu, dass Berechnungen mit diesem Modell numerisch stabiler wurden und infolgedessen auch zu Berechnungszeit-Reduktionen führen. Der zusätzlich implementierte ISAT-Algorithmus zur adaptiven Laufzeit-Tabellierung von chemischen Reaktionen ermöglichte eine weitere erhebliche Beschleunigung der Berechnungszeiten um bis zu einem Faktor 100. So konnte schließlich das favorisierte EDC als Basis für einen NO_x-Postprozessor eingesetzt werden und andererseits war man erstmals in der Lage, umfangreiche kinetische Reaktionsschemata für die CFD-Simulation von Feuerungen zu berücksichtigen.

Erste Testrechnungen für eine Versuchsanlage (Biomasse-Rostfeuerung der Fa. MAWERA), für die auch entsprechende Messergebnisse aus Testläufen vorliegen, mit verschiedenen Postprozessor-Varianten (Presumed Temperature PDF, EDM) auf Basis globaler Reaktionsmechanismen zeigten wenig befriedigende Simulationsergebnisse. Es wurden selbst mit dem Mechanismus von Mitchell und Tarbell, trotz einer relativ guten Übereinstimmung von berechneten und simulierten NO_x-Emissionen, qualitativ und quantitativ falsche Ergebnisse hinsichtlich der HCN- und NH₃-Konzentrationen erbracht. Dies heißt, dass mit NO_x-Postprozessoren auf Basis globaler Mechanismen eine Biomasse-Feuerungsauslegung und -optimierung mittels Parameterstudie nicht möglich ist, weil wesentliche Einflussparameter entweder nur unzureichend oder falsch erfasst bzw. vorhergesagt werden.

Die genauere Behandlung der Stickstoffchemie mittels reduzierter/detaillierter Kinetik ist notwendig.

Da dies im ersten Projektjahr aufgrund des enormen Berechnungszeitaufwandes für CFD-Simulationen nicht möglich war, wurde als zusätzliche Arbeit gegenüber den Projektzielen ein Reaktor-Verschaltungsmodell auf Basis des mit den CFD-Simulationen errechneten Strömungs- und Temperaturprofile erstellt, wodurch die Strömungsverhältnisse sowie die Temperaturverteilung in der Feuerung näherungsweise erfasst werden können. Für die Erstellung des Modells wird vorerst auf Basis des Stromlinienbildes der CFD-Simulation die Feuerung in Zonen mit Pfopfenströmungsverhältnissen und in Zonen mit Rührkesselverhältnissen eingeteilt. Unter Berücksichtigung der aus der CFD-Simulation erhaltenen Temperaturverteilung, werden diese PFR- und PSR-Zonen in einzelne Reaktoren unterteilt. Nach der Unterteilung der Feuerung wird ein zusätzliches „Particle Tracking“ im Rauchgasstrom der Feuerung durchgeführt. Die Verweilzeiten der masselosen Partikel in den einzelnen Reaktoren wird dabei mitprotokolliert. Daraus ergeben sich Verweilzeitverteilungen für das Rauchgas in den einzelnen Reaktoren, womit die Verweilzeiten der idealen Reaktoren festgelegt werden können. Zusätzlich ist eine Überprüfung der Reaktorzuordnung anhand der Verweilzeitcharakteristik möglich. Durch die bedeutende Reduzierung der geometrischen Auflösung des Problems – eine übliche Reaktoreinteilung besteht aus etwa 5 bis 20 Reaktoren gegenüber einem Rechengitter mit einigen 100.000 Zellen für die CFD Simulation – wird die Berechnungszeit beträchtlich reduziert. Damit war man erstmals in der Lage, auch detaillierte Reaktionskinetik zur Berechnung der NO_x-Bildung einzusetzen. Trotz der starken Vereinfachung der Geometrie des Problems ergaben die durchgeführten Testrechnungen mit diesem Modell qualitativ und quantitativ sehr zufriedenstellende Resultate im Vergleich zu den Messergebnissen. Da dieses Modell sehr effizient hinsichtlich der benötigten Berechnungszeiten ist, ist eine schnelle Abschätzung von Trends der NO_x-Emissionen von Biomasse-Festbettfeuerungen möglich. Das Modell erscheint daher gut für Parameterstudien geeignet, muss aber vorher noch umfassenden Basistests sowie weiteren Vergleichen von Simulations- und Messergebnissen unterzogen werden, um es entsprechend abzusichern. Wesentlicher Nachteil bei der NO_x-Simulation mittels Reaktorverschaltung ist jedoch der Umstand, dass wiederum keine detaillierte Berücksichtigung des lokalen Verweilzeit- und Mischungsverhaltens sowie der räumlich aufgelösten Spezies- und Temperaturverteilungen möglich ist.

Aus diesem Grund war die Entwicklung eines NO_x-Postprozessors auf CFD-Basis mit detaillierter/reduzierter Reaktionskinetik letztendlich Ziel dieses Projektes. Es hat sich auch gezeigt, dass das EDM (und möglicherweise auch das Presumed Temperature PDF Model) in Kombination mit globaler Kinetik für eine CFD-Modellierung der NO_x-Bildung eher weniger geeignet ist. Eine genauere Beschreibung der Wechselwirkung von Turbulenz und Reaktionskinetik ist erforderlich.

Deshalb wurde das EDC hinsichtlich seiner Eignung als NO_x-Postprozessor in Kombination mit detaillierter Kinetik (Kilpinen 92) untersucht. Um detaillierte Reaktionskinetik in Kombination mit CFD hinsichtlich Berechnungszeit überhaupt handhabbar zu machen, wurde der ISAT-Algorithmus zur Laufzeit-Tabellierung von chemischen Reaktionssystemen eingesetzt, dadurch wird eine Berechnungszeitreduktion um bis zu einem Faktor 100 erzielt. Die mit dem EDC in Kombination mit detaillierter Kinetik vorhergesagten NO_x-Emissionen liegen etwa 25 % zu hoch, dies ist angesichts einiger Unsicherheiten von Messung (Instationaritäten) und Simulation (Abbrand- bzw. Freisetzungsmodellierung sowie

Gasphasen-Verbrennungsmodellierung) als sehr gut zu bewerten. Die Heterogenität der berechneten NO_x-Profile, insbesondere in der Primärverbrennungszone, weist des weiteren darauf hin, dass im Gegensatz zu den Postprozessormodellen mit globaler Reaktionskinetik verschiedenen kinetische Effekte (aufgrund unterschiedlicher lokale Spezieskonzentrationen und Rauchgastemperatur sowie deren Fluktuationen) bei der NO_x-Bildung abgebildet werden. Ebenso konnte aufgrund von qualitativen Vergleichen mit Kinetiksimulation sowie Testläufen am Laborreaktor und an der Versuchsanlage der Fa. MAWERA (Biomasse-Flachschubrostfeuerung) gezeigt werden, dass die NH₃- und HCN-Umsatzraten qualitativ richtig beschrieben werden. Ein zusätzlicher Vorteil beim Einsatz umfangreicher Kinetikschemas ist die Möglichkeit, NO_x-Bildungs- und Reduktionsmechanismen, wie z.B. SNCR und Reburning, ebenfalls behandeln zu können. Dies ist bei globalen Mechanismen nicht bzw. nur durch Erweiterung des Mechanismus möglich. Mögliche Fehlerquellen bei der Simulation, die nicht direkt den CFD-NO_x-Postprozessor betreffen, stellen Fehler bei der Abbrand- bzw. Freisetzungsmodellierung bzw. der CFD-Gasphasenmodellierung dar. Mit den im Rahmen dieses Projektes erzielten Ergebnissen aus den Laborreaktorversuchen wurden Freisetzungsprofile erstellt und dadurch eine wesentliche bessere Berechnungsbasis für die CFD-Simulation geschaffen. Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt das Gasphasen-Verbrennungsmodell dar. Zum Zeitpunkt der durchgeführten Simulationen wurde noch das EDM in Kombination mit globaler 3-Schritt Methan-Kinetik verwendet. Für praktische Anwendungen ist dieses Modell zwar ausreichend, kann aber zu einer lokal fehlerbehafteten Vorhersage von Spezies- und Temperaturverteilungen führen. Um diesbezüglich Verbesserungen zu erzielen, wird derzeit in einem ersten Schritt (im Rahmen des gekoppelten FFF-Projektes) ein in Kooperation mit der TU Eindhoven erstellter globaler Methan 3-Schritt Mechanismus (Datenbank für die Reaktionsgeschwindigkeiten) implementiert. In weiterer Folge soll dieser Mechanismus mit dem EDC gekoppelt werden, um eine genauere Berücksichtigung der Interaktion von Turbulenz und Reaktionskinetik zu erhalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass erste Simulationen mit dem EDC (Erweiterung des EDM, verbesserte Berücksichtigung der Interaktion von Turbulenz und Reaktionskinetik) in Kombination mit detaillierter Kinetik (Kilpinen 92) zu qualitativ und quantitativ zufriedenstellenden Ergebnissen geführt haben. Nachteilig bei diesem Modell ist jedoch die derzeit benötigte Berechnungszeit. Nach Ausräumung von kleineren Implementierungsproblemen wird für CFD-Modelle in der derzeitigen Größenordnung eine Berechnungszeit von 2-5 Tagen mit 4-6 Prozessoren (2,4 GHz) benötigt. Bei größeren Modellen verlängert sich diese Zeit entsprechend der Anzahl der Berechnungszellen. Um Berechnungszeit zu sparen und den erarbeiteten CFD-NO_x-Postprozessor auch für sehr große Berechnungsmodelle einsetzen zu können, wird der Einsatz eines reduzierten Reaktionsmechanismus empfohlen. Damit ist ein beträchtlicher Berechnungszeitgewinn ohne signifikanten Verlust von Information und Genauigkeit möglich. Dies kann durch Reduktion eines der verwendeten Referenzmechanismen (Glarborg, Kilpinen 97 und Kilpinen 92) erfolgen oder durch einen reduzierten Mechanismus aus der Literatur. Im vorliegenden Projekt wurden derartige Arbeiten und Simulationen mit reduzierten Reaktionsmechanismen nicht durchgeführt, weil einerseits bis dato auch reduzierte Mechanismen für CFD-Simulationen nicht handhabbar waren und andererseits durch die Erarbeitung zweier neuer Postprozessor-Varianten mit detaillierter Chemie (Reaktor-Verschaltungsmodell und CFD-NO_x-Postprozessor auf Basis EDC/Kilpinen 92-Mechanismus) zusätzliche (aber notwendige) Arbeiten durchgeführt wurden.

Mit Abschluss dieser Arbeit wurden die gesetzten Projektziele erreicht. Die Ergebnisse stellen einen wesentlichen Beitrag für das effiziente Design von Low-NO_x-Biomasse-Rostfeuerungen mittels CFD-Analyse dar. Als wichtige Basis für die nachgeschaltete CFD-Simulation steht nun ein Abbrandmodell für Biomasse-Rostfeuerung mit N-Freisetzungsfunktionen für Spanplatten, Altholz und Rinde zur Verfügung. Des Weiteren wurden zwei unterschiedliche NO_x-Postprozessor-Modelle mit integrierter detaillierter Chemie entwickelt und ersten Test unterzogen. Das Reaktorverschaltungsmodell ist insbesondere für Parameterstudien zur Trendanalyse geeignet. Das CFD-NO_x-Postprozessormodell dient zur Simulation von Biomasse-Feuerungen unter detaillierter Berücksichtigung von Strömung und Reaktionskinetik.

Um die entwickelten Modelle entsprechend abzusichern, ist noch eine genauere Prüfung der entwickelten Post-Prozessoren sowie eine Untersuchung bezüglich der richtigen Beschreibung von Sensitivitäten (z.B. Primärluftverhältnis- und Temperatur-Einfluss) durch einen Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen für Biomasse-Feuerungsanlagen als nächster Schritt erforderlich. Ein erster Schritt in diese Richtung wird im Zuge des parallel laufenden FFF-Projektes Nr. 804089 – „CFD-gestützter Entwurf und Entwicklung einer Low-NO_x/CO-Biomassefeuerung mit Fuzzy-Logic Regelung“ gesetzt. Hier werden die entwickelten Modelle eingesetzt und Sensitivitätsanalysen (z.B. hinsichtlich des Einflusses der Freisetzung von NH₃ und HCN aus dem Brennstoffbett auf die berechneten NO_x-Emissionen) durchgeführt.

Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes flossen in folgende Veröffentlichungen ein:

1. SCHARLER, R., FLECKL, T., OBERNBERGER, I., 2001: Modifikation der Magnussen-Parameter für Biomasse-Rostfeuerungen mittels Heißgas in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie. In: Tagungsband der Konferenz “20. Deutscher Flammentag“, September 2001, Essen, VDI-GET (Ed.), VDI Berichte Nr. 1629, pp. 509-514, ISBN 3-18-091629-X
2. WEISSINGER A., OBERNBERGER I., SCHARLER R., 2002: NO_x-reduction in biomass grate furnaces by primary measures - evaluation by means of lab-scale experiments and chemical kinetic simulation compared with experimental results and CFD calculations of pilot-scale plants, submitted to 6th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, April 2002, Estoril, Portugal, INFUB (ed), Rio Tinto, Portugal.
3. Fleckl T, Obernberger I and Weissinger A. 2002: Application of FT-IR in-situ absorption spectroscopy for the investigation of the release of gaseous compounds from biomass fuels in a laboratory scale reactor. Part II: Evaluation of the N-release as function of combustion specific parameters, March 2002 (submitted).
4. WEISSINGER A. 2002: Experimentelle Untersuchungen und theoretische Simulationen zur NO_x-Reduktion durch Primärmaßnahmen bei Rostfeuerungen, Dissertation, Technische Universität Graz, Austria.
5. WIDMANN E. 2002: Modellbildung zum Abbrandverhalten von Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der N-Freisetzung am Beispiel einer Wanderrostfeuerung, Diplomarbeit Karl Franzens Universität Graz
6. WIDMANN, E., 2002: Calculation of NO_x formation in a biomass grate furnace with a linked and mass balanced PSR/PFR reactor model based on a preceding CFD analysis. In: Proceedings of the Nordic SO_x-, NO_x- and Ash-Workshop, October 24-25, 2002, Abo Academi, Turku (Ed.), Finland
7. STUBENBERGER, G., 2003: Abbrandverhalten von Rinde und Altholz unter besonderer Berücksichtigung der Freisetzung von NO, NH₃ und HCN, Diplomarbeit, Technische Universität Graz (in Arbeit)
8. SCHARLER R., 2001: Entwicklung und Optimierung von Biomasse-Rostfeuerungen durch CFD-Analyse, Dissertation Technische Universität Graz, Österreich.
9. SCHARLER, R., FLECKL, T., OBERNBERGER, I., 2003: Modification of a Magnussen Constant of the Eddy Dissipation Model for biomass grate furnaces by means of hot gas in-situ FT-IR absorption spectroscopy. Progress in Computational Fluid Dynamics, Vol. 3, Nos. 2-4, pp. 102-111.

Literatur

- 1 HARTNER, P., 1997: Entwicklung eines Computerprogramms zur eindimensionalen Simulation von heterogenen Festbett und Vorschubreaktoren, Dissertation, Technische Universität Graz, Österreich
- 2 WIDMANN E. 2002: Modellbildung zum Abbrandverhalten von Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der N-Freisetzung am Beispiel einer Wanderrostfeuerung, Diplomarbeit, Karl Franzens Universität Graz
- 3 GAUR, S., REED, T.B.: An Atlas of Thermal Data for Biomass and other Fuels, NREL/TB-433-7965, UC Category:1310, DE95009212, USA
- 4 WEISSINGER A. 2002: Experimentelle Untersuchungen und theoretische Simulationen zur NO_x-Reduktion durch Primärmaßnahmen bei Rostfeuerungen, Dissertation, Technische Universität Graz, Austria.
- 5 FLECKL T. 2001: Verbrennungsdiagnostik an Biomasserostfeuerungen mittels FT-IR in-situ Absorptionsspektroskopie, Dissertation, Technische Universität Graz, Austria.
- 6 KELLER: Primärmaßnahmen zur NO_x Minderung bei der Holverbrennung mit dem Schwerpunkt Luftstufung, Forschungsbericht Nr. 18 (1994) Laboratorium für Energiesysteme (Hrsg.), ETH Zürich, Schweiz.
- 7 LIBBY P.A., WILLIAMS F.A., 1980: Turbulent Reacting Flows, Springer, Berlin, ISBN 3-54010192-6.
- 8 HILL, D. SMOOT 1997: Modelling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. In: Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26 (2000) pp. 417-458, N.A. Chigier (Ed.), Elsevier Science, ISSN: 0360-1285.
- 9 SCHARLER R., 2001: Entwicklung und Optimierung von Biomasse-Rostfeuerungen durch CFD-Analyse, Dissertation, Technische Universität Graz, Austria.
- 10 GÖRNER, Klaus, 1991: Technische Verbrennungssysteme, Grundlagen, Modellbildung, Simulation, Springer, Berlin, ISBN 3-540-53947-6.
- 11 TURNS, Stephen, R., 1996: An Introduction to Combustion, Concepts and Application, Mc. Graw-Hill, Inc. (Ed.), New York, ISBN 0-07-911812-7 (set).
- 12 WARNATZ, J., MAAS, U., DIBBLE, R. W., 1997: Technische Verbrennung, Springer, Berlin, ISBN 3-540-61546-6
- 13 POPE, S. B., 1997 : Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in-situ adaptive tabulation. In: Combustion Theory and Modeling 1, pp. 41 – 63
- 14 BRINK, Anders, 1998: Eddy Break-Up based models for industrial diffusion flames with complex gas phase chemistry, Dissertation, ABO Akademi University, Finnland, ISBN 952-12-0302-1.
- 15 FLUENT Inc., 2001: FLUENT 5 Documentation (CD), Fluent Inc. (Ed.), Lebanon, USA.
- 16 MAGNUSSEN, B. F., HJERTAGER, B. H., 1976: On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion with special emphasis on soot formation and combustion. In: Proceedings of the 16th Symp. (Int.) on Combustion, pp. 719-729, 1976, Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA.
- 17 MAGNUSSEN, B. F., HJERTAGER, B. H., OLSEN, J. G., BHADURI, D., 1978: Effects of turbulent structure and local concentration on soot formation and combustion in C₂H₂ Diffusion Flames. In: Proceedings of the 17th Symp. (Int.) on Combustion, pp. 1383-1393, 1978, Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA.

- 18 MAGNUSSEN, B. F., 1981: Modeling of reaction processes in turbulent flames with special emphasis on soot formation and combustion. In: Particulate carbon formation during combustion, pp. 321-341, 1981, Edited by Donald C. Siegla and George W. Smith (Plenum Publishing Corporation, 1981).
- 19 MAGNUSSEN, B. F., 1981: On the structure of turbulence and a generalized Eddy Dissipation Concept for chemical reaction in turbulent flow. Presented at the 19th American Institute of Aeronautics and Astronautics Aerospace Science Meeting, St. Louis, Missouri, USA, January 12-15, 1981.
- 20 MAGNUSSEN, B. F., 1989: Modeling of pollutant formation in gas turbine combustors based on the Eddy Dissipation Concept. Presented at the CIMAC – Conference, June 4-9, 1989 Tianjin, China.
- 21 SPALDING, D. B., 1977: Development of the Eddy-Break-Up Model of turbulent combustion. In: Proceedings of the 16th Symposium (Int.) on Combustion, pp. 1657-1663, 1977, Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA.
- 22 DRYER, F. L., GLASSMAN, I., 1972: High-Temperature Oxidation of CO and CH₄. In: Proceedings of the 14th Symposium (Int.) on Combustion, 1972, The Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA.
- 23 MÜLLER, C., 1998: Numerische Simulation industrieller Verbrennungsprozesse unter Verwendung von reaktionskinetischen Ansätzen und Wirbelzerfallsmodellen, Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, Shaker Verlag, ISBN 3-8265-3962-1.
- 24 VISSER, B.M, 1991: Mathematical modelling of swirling pulverised coal flames, Dissertation an der Technischen Universität Delft, 1991.
- 25 BRINK, A., MÜLLER, C., KILPINEN, P., HUPA, M., 2000: Possibilities and Limitations of the Eddy Break-Up Model. In: Combustion and Flame 123:275-279 (2000), The Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA, Elsevier Science, ISSN: 0010-2180.
- 26 MÜLLER, C., 1998: Numerische Simulation industrieller Verbrennungsprozesse unter Verwendung von reaktionskinetischen Ansätzen und Wirbelzerfallsmodellen, Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, Shaker Verlag, ISBN 3-8265-3962-1.
- 27 MÜLLER, C., KREMER, H., BRINK, A., KILPINEN, P., HUPA, M., 1998: Modeling of an industrial scale gas-burner using finite-rate chemistry- options and restrictions resulting from eddy-break up based models.
- 28 MAGEL, H. C. SCHNEIDER, R, RISIO, B., SCHNELL, U., HEIN, K.R.G, 1995: Numerical Simulation of Utility Boilers with Advanced Combustion Technologies. In: Proceedings of the 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion, San Francisco.
- 29 EATON, A.M, SMOOT, L.D., HILL, S.C., EATOUGH, C.N., 1999: Components, formulations, solutions, evaluation and application of comprehensive combustion models. In: Progress in Energy and Combustion Science, 25 (1999), pp. 387 – 436, N.A. Chigier (Ed.), Elsevier Science, ISSN: 0360-1285.
- 30 BRINK, A., KILPINEN, P., HUPA, M., KJÄLDMAN, L., JÄÄSKELÄINEN, K., 1996: Modelling of local extinction and reignition of the flame. In: Proceeding of the 3rd Colloquium on Process Simulation, June 12-14, 1996, Espoo, Finland.
- 31 BYGGSTOYL, S., MAGNUSSEN, B. F., 1985: A model for flame extinction in turbulent flow, Turbulent Shear Flows 4, edited by L. J. S. Bradbury et al. (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1985, pp. 381-395, ISBN 354013744-0
- 32 BRIZUELA, E. A., BILGER, R. W., 1996: On the Eddy Break-Up Coefficient. In: Combustion and Flame 104:208-212 (1996), The Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA, Elsevier Science, ISSN: 0010-2180.
- 33 KLASSEN, T., GÖRNER, K. (1999): Numerical Calculation and Optimisation of a large Municipal Solid Waste Incinerator Plant Second. In: Proceedings of the International Symposium on "Incineration and Flue Gas Treatment Technologies", Sheffield, UK, 04. - 06. 07. 1999.

- 34 KLASSEN, T., GÖRNER, K. (2000): The Use of CFD for the Prediction of Problem Areas inside a Waste Incinerator with regard to Slagging, Fouling and Corrosion. In: Proceedings of the 5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, INFUB (Ed), Rio Tinto, Portugal, ISBN-972-8034-04-0.
- 35 BARLOW, R. S. et al., 1998: Sandia/ETH-Zürich CO/H₂/N₂ Flame-Data – Release 1.0 (1998), available on the web at www.ca.sandia.gov/tdf/Workshop.html
- 36 SCHARLER, R., FLECKL, T., OBERNBERGER, I., 2001: Modifikation der Magnussen-Parameter für Biomasse-Rostfeuerungen mittels Heißgas in-situ FT-IR Absorptionsspektroskopie. In: Tagungsband der Konferenz “20. Deutscher Flammentag“, September 2001, Essen, VDI-GET (Ed.), VDI Berichte Nr. 1629, pp. 509-514, ISBN 3-18-091629-X
- 37 ERTESVAG, I. S., MAGNUSSEN, B.F., 1997: The Eddy Dissipation turbulence energy cascade model, SINTEF Energy, report no. STF84 A97501, ISBN 82-595-9100-6.
- 38 KJÄLDMAN, Lars, 1993: Numerical simulation of combustion and nitrogen pollutants in furnaces, VTT Publications 159, ISBN 951-38-4397-1.
- 39 RASMUSSEN N. B. K., MYKEN A. N., 1993: Comparison/verification of advanced numerical tools for flow calculations, report, Danish Gas Technology Centre
- 40 RASMUSSEN, N. B. K., 2000: The EDK2000 combustion model for CFD application., Danish Gas Technology Centre (Ed.).
- 41 RASMUSSEN, N. B. K., 1996: The EDK96 Combustion Model for CFD Application. In: Proceedings of the 26th International Symposium on Combustion, Naples, 1996, The Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA, ISSN 0082-0784.
- 42 LAU, J. H. W., 2000: Comparison of PDF and Eddy-Dissipation Combustion Models applied to a propane jet flame. In: Combustion and Flame Vol 102: pp. 209-215 (1995), The Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA, Elsevier Science, ISSN: 0010-2180.
- 43 BRINK, A., KILPINEN, P., HUPA, M., KJÄLDMAN, L., JÄÄSKELÄINEN, K., 1995: Fuel Chemistry for Computational Fluid Dynamics. In: Proceedings of the 2nd Colloquium on Process Simulation, Espoo, Finland, 6.-8. June, 1995.
- 44 MAGEL, H. C., GREUL, U., SCHNELL, U., SPLIETHOFF, H., HEIN, K.R.G., 1996: NO_x-Reduction with Staged Combustion – Comparison of experimental and Modelling Results. In: Proceedings of the Joint Meeting of the Portuguese, British, Spanish and Swedish Section of the Combustion Institute, Madeira, 1996.
- 45 MAGEL, H. C., SCHNELL, U., HEIN, K.R.G., 1996: Modelling of Hydrocarbon and Nitrogen Chemistry in Turbulent Combustor Flows using Detailed Reaction Mechanisms. In: Proceedings of the 3rd Workshop on Modelling of Chemical Reaction Systems, Heidelberg.
- 46 MAGEL, H. C., SCHNELL, U., HEIN, K.R.G.: Simulation of Detailed Chemistry in a Turbulent Combustor Flow. In: Proceedings of the 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute (Ed.), Pittsburgh, USA, ISSN 0082-0784.
- 47 MAGEL, H.C., 1997: Simulation chemischer Reaktionskinetik in turbulenten Flammen mit detaillierten und globalen Mechanismen, ISBN 3-18-337706-3, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 6: Energieerzeugung, Nr. 377, VDI Verlag
- 48 BRINK A. Modelling nitrogen chemistry in the freeboard of a circulating fluidised Bed, IFRF Combustion Journal Article Number 200107, September 2001 ISSN 1562-479X
- 49 De SOETE, G. G. 1975 : Overall Reaction Rates of NO and N₂ Formation From Fuel Nitrogen. In: Proceedings of the Fifteenth Symposium (International) on Combustion, p. 1093, The Combustion Institute.

- 50 MUZIO, L.J., ARAND J.K. and TEXEIRA D.P. 1977: Gas Phase Decomposition of Nitric Oxides in Combustion Products”. In Proceedings of the Sixteenth Symposium (International) on Combustion p. 199, The Combustion Institute, Pittsburgh, USA.
- 51 BRINK Anders, KILPINEN Pia, 2000: A simplified kinetic rate expression for describing the oxidation of fuel-N in biomass combustion, Report 00-10, Process Chemistry Group, Abo Akademi, Finland
- 52 MITCHELL, J.W. and TARBELL J.M., 1982: A Kinetic Model of Nitric Oxide Formation During Pulverized Coal Combustion, AIChE journal Vol. 28, No 2., pp. 302-311
- 53 <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/kinalc.htm>
- 54 PILLING M.J. et. al., 1997: Low Temperature Combustion and Autoignition, Comprehensive Chemical Kinetics Volume 35, Pilling M.J. (Ed.), ISBN 0-444-82485-5, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- 55 GOUSSIS D. A. 1996: On the Construction and Use of Reduced Chemical Kinetic Mechanisms Produced on the basis of Given Algebraic Relations, Journal of Comprehensive Physics 128 pp. 261-273.
- 56 KATSABANIS Y. und GOUSSIS D. A., 1995: On the Construction of Reduced Reaction Mechanisms. In: Proceedings of the 3rd International Conference on Combustion Technology for a clean Environment II pp. 32-41.
- 57 SALZMANN, R., NUSSBAUMER T., 2001: Fuel Staging for NO_x Reduction in Biomass Combustion: Experiments and Modelling, Energy & Fuels, No 15, pp. 575-582
- 58 R.J.Kee et al., 2002 : Aurora Application User Manual, Chemkin Collection, Release 3.7, Reaction Design Inc., San Diego, California, USA
- 59 TURNS, S., 2000: An Introduction to Combustion: concepts and application, ISBN 0-07-230096-5, McGraw-Hill Book Co , Singapur
- 60 FLECKL T. 2001: Verbrennungsdiagnostik an Biomasserostfeuerungen mittels FT-IR in-situ Absorptionsspektroskopie, Dissertation, Technische Universität Graz, Austria
- 61 GLARBORG, Peter, 2003: Private Mitteilung via E-Mail.