# 2. Zusammensetzung des Verbrennungsgases

Die Verbrennung ist die Oxidation des Brennstoffs. Der benötigte Sauerstoff, die Zusammensetzung des Verbrennungsgases und die freiwerdende Wärme hängen von der Zusammensetzung des Brennstoffs ab.

#### 2.1 Brennstoffe

Brennstoffe werden durch ihren Aggregatzustand (gasförmig, flüssig, fest) und durch ihre chemische Zusammensetzung charakterisiert (siehe <u>Tabelle 2-1</u>). Die Angabe der Zusammensetzung richtet sich nach den Analysemöglichkeiten. Danach werden bei gasförmigen Brennstoffen die einzelnen Gaskomponenten (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, usw.) aufgeführt. Bei flüssigen und festen Brennstoffen werden in einer sogenannten Elementar- bzw. Immediatanalyse die Massenprozente der wichtigsten Elemente (C, H, O, usw.) angegeben.

# **Brenngase**

Das bedeutendste Brenngas ist Erdgas. Das geförderte Roherdgas wird direkt auf dem Erdgasfeld aufbereitet. Es besteht überwiegend aus Methan. Bei "süßen" Erdgasen, die frei von Schwefelverbindungen sind, wird vorwiegend nur Wasserdampf abgetrennt. Bei "sauren" Erdgasen, die bis zu 20 % Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen enthalten, werden diese Komponenten fast vollständig entfernt. Die Restgesamtschwefelgehalte betragen dann nur noch 100 - 200 mg/m³ [Cerbe 1992]. Einige Roherdgase erfordern auch die Abtrennung von höheren Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxid und Stickstoff. Die gebräuchlichste Methode hierzu ist die Gaswäsche. Bei Rohgasen mit einem hohen Stickstoffgehalt (bis zu 50 %) wird das Methan bei Temperaturen von -161 °C zur Abtrennung verflüssigt. Erdgas aus verschiedenen Lagerstätten wird meistens gemischt, um eine möglichst gleichbleibende Qualität zu gewährleisten. Anhaltswerte für die Zusammensetzung von Erdgas sind in Tabelle 2-1 angegeben. Man unterscheidet vornehmlich zwischen Erdgas L und Erdgas H, wobei letzteres einen höheren Methangehalt aufweist.

Kokereigas wird als Nebenprodukt bei der Kokserzeugung gewonnen. Hierbei wird Steinkohle unter Luftabschluss indirekt bis 1300 °C erwärmt. Die dabei frei werdenden Gase werden durch Wassereinspritzung abgekühlt. Dadurch werden die teerigen Bestandteile des Rohgases ausgeschieden. Danach wird das Gas von weiteren unerwünschten Bestandteilen wie Benzol, Ammoniak und Schwefelwasserstoff befreit. Die Hauptbestandteile des Kokereigases sind entsprechend Tabelle 2-1 Wasserstoff und Methan.

Gichtgase fallen bei Schachtofenprozessen in der Metallurgie an. Auf Grund ihres geringen Gehaltes an brennbaren Bestandteilen, vornehmlich CO, werden sie als Schwachgase bezeichnet.

Flüssiggas besteht überwiegend aus Propan ( $C_3H_8$ ). Teilweise wird in geringen Mengen Butan ( $C_4H_{10}$ ) zugemischt.

Biogas wird bei der anaeroben (sauerstofffreien) Zersetzung von Biomasse gebildet. Es besteht aus etwa 50 bis 60 Vol.-% Methan und 49 bis 39 Vol.-% aus Kohlendioxid. Daneben befinden sich im Biogas mit bis zu 1 Vol.-% noch geringe Mengen an Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Ammoniak und anderen Spurengasen. Diese Gase müssen durch Reinigung weitgehend abgetrennt werden.

Brenngase	Zusamme	Zusammensetzung in Vol %								
	CH <sub>4</sub>	$C_2H_6$	$\sum C_n H_m$	$H_2$	СО	$CO_2$	$N_2$			
Erdgas L	82	3	0	-	-	1	14			
Erdgas H	93	3	2	-	-	1	1			
Kokereigas	25	-	3	55	5	2	10			
Gichtgas	-	-	_	1 - 2	24 - 28	10 - 23	50 - 60			
Flüssiggas (Propan)	-	-	100	-	-	-	-			
Biogas	50 - 60	-	-	-	-	40 - 50	-			

Flüssige Brennstoffe	Zusammensetzung in Mas %							
	С	Н	О	S	N			
Heizöl EL	86 - 88	12 - 14	-	< 0,01	0,005 - 0,05			
Heizöl S	87 - 89	10 - 12	-	< 2	1			
Dieselkraftstoff	86	14	-	< 0,004	-			
Benzin	85	15	-	< 0,002	_			
Methanol (CH <sub>3</sub> OH)	37,5	12,5	50	-	_			
Äthanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	52	13	35	-	-			

Feste Brennstoffe			ng in Mas frei (waf)					
	C	Н	S	О	N	Fl.	W	a
Steinkohlen								
- Gasflammkohle	81 - 85	6 - 7	1	8 - 10	1,5	30 - 45	1 - 4	3 - 10
- Fettkohle	88 - 90	5	1	5 - 3	1,5	20 - 30	1 - 4	3 - 10
- Eßkohle	90	4 - 5	1	3	1,5	15 - 20	1 - 4	3 - 10
- Magerkohle	91	4	1	2 - 3	1,5	10 - 15	1 - 4	3 - 10
- Anthrazit	92	< 4	1	2	1,5	< 10	1 - 4	3 - 10
Koks	98	0	1	0	1	2	1	3 - 10
Braunkohlen								
- Weichbraunkohle	65 - 70	0 - 5	1	20 - 30	1	50 - 60	55 - 60	3 - 15
- Hartbraunkohle	70 - 75	5 - 8	1	15 - 25	1	50	30 - 40	3 - 15
- Glanzbraunkohle	70 - 75	5 - 7	1	10 - 20	1	40 - 50	10	3 - 15
- Braunkohlenstaub	65 - 75	4 - 7	0,2 - 0,8	15 - 25	0,5 - 1	44 - 48	10 - 12	3 - 15
Hölzer	47 - 53	5 - 7	0 - 0,3	42 - 46	0 - 0,7	70 - 90	10 - 20	0,2 - 4

Tabelle 2-1: Anhaltswerte für die Zusammensetzung von fossilen Brennstoffen

#### Flüssige Brennstoffe

Basis der flüssigen Brennstoffe ist das Erdöl. Das aus der Erde geförderte Rohprodukt wird von Gasen und Salzwasser getrennt. Dieses aufbereitete Produkt wird als Rohöl (engl. petroleum) bezeichnet und weiter transportiert. Die gereinigten und aufbereiteten Ausgangsund Zwischenprodukte der Verarbeitung (Destillation) werden als Mineralöl bzw. Mineralölprodukte bezeichnet. Auf Grund der sehr diffizilen Erdölentstehung ist die Zusammensetzung sehr kompliziert und mannigfaltig. Bisher sind im Erdöl über 500 Komponenten nachgewiesen worden. Für praktische Belange sind die Viskosität und die Dichte die wichtigsten Unterscheidungskriterien. Die Viskosität steigt im Allgemeinen mit der Dichte und dem Siedepunkt an. Die Dichte variiert zwischen 700 und 1000 kg/m³. Entsprechend unterscheidet man zwischen leichtem (EL) und schwerem (S) Heizöl. Heizöle weisen Kohlenstoffgehalte zwischen 84 und 87 % und Wasserstoffgehalte zwischen 11 und 14 % auf. Je nach Lagerstätte kann der Schwefelgehalt im Rohöl bis zu 6 % betragen. Leichtes Heizöl und Kraftstoffe sind weitgehend entschwefelt. Der Grenzwert für den Schwefelgehalt in den Kraftstoffen wird immer wieder herabgesetzt. Ab dem Jahre 2009 gilt in der EU, dass der Schwefelgehalt kleiner als 10 ppm sein muss. Schweröl kann bis 2 % Schwefel enthalten. Schweröl enthält zudem Asche im Bereich von 0,001 bis 0,05 %. Heizöle besitzen in geringen Mengen noch organisch gebundenen Stickstoff, der zu NO<sub>x</sub>-Emissionen führen kann. Dieselkraftstoff unterscheidet sich zu leichtem Heizöl im wesentlichen nur durch einen reduzierten Schwefel- und Stickstoffgehalt.

Alkohole besitzen einen relativ hohen Sauerstoffanteil. Daher muss nicht mehr so viel Sauerstoff aus der Luft zur Oxidation zugeführt werden. Daher zünden und brennen Alkohole relativ schnell.

# Feste Brennstoffe

Die Analyse der festen Brennstoffe wird stets in Massenprozent der wasser- und aschefreien (waf) Substanz angegeben. Zusätzlich wird der Massenanteil des flüssigen Wassers (w), der Asche (a) und der Flüchtigen Bestandteile (Fl) aufgeführt.

Steinkohle besteht aus einem komplizierten Gemisch organischer Kohlenwasserstoffverbindungen. Sie wird entsprechend dem Anteil der Flüchtigen eingeteilt. Gasflammenkohlen weisen mit bis 45 % die höchsten, Anthrazitkohlen mit etwa 10 % die niedrigsten Anteile auf. Je niedriger der Anteil der Flüchtigen ist, desto höher ist der Kohlenstoffgehalt. Die Schwefelgehalte liegen um 1 %, die Stickstoffgehalte um 1,5 % und die Sauerstoffgehalte im Bereich von 2 bis 8 %. Besonderes Merkmal aller Kohlen ist der Aschegehalt, der teilweise sogar mehr als 10 % betragen kann.

Bei Koks sind die Flüchtigen, wie beim Kokereigas bereits beschrieben, nahezu vollständig ausgetrieben. Dieser besteht dann weitgehend aus Kohlenstoff.

Braunkohle zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Flüchtigen und insbesondere an Wasser aus. Daher muss die Rohbraunkohle in der Regel vor der Verbrennung getrocknet werden, was bei Braunkohlenstaub während der Mahlung durchgeführt wird.

Bei Hölzern ist der hohe Gehalt an Sauerstoff auffällig. Daher zündet und brennt Holz vergleichsweise gut. Asche ist hauptsächlich in der Rinde enthalten. Nadelholz hat nahezu keinen Aschenanteil. Pflanzen besitzen eine ähnliche Zusammensetzung wie Hölzer.

#### 2.2 Sauerstoff- und Luftbedarf

Sauerstoff wird für die oxidierbaren Bestandteile entsprechend den Bruttoreaktionsgleichungen

$$\begin{array}{lll} C & + \ O_2 & \rightarrow & CO_2 \\ H_2 & + \ ^1/2O_2 \rightarrow & H_2O \\ CH_4 & + \ 2 \ O_2 & \rightarrow & CO_2 + 2H_2O \\ CO & + \ ^1/2 \ O_2 & \rightarrow & CO_2 \\ C_2H_6 & + \ ^7/2O_2 & \rightarrow & 2CO_2 + 3 \ H_2O \\ C_nH_m + & (n + \frac{m}{4}) \ O_2 & \rightarrow & n \cdot CO_2 + \frac{m}{2} \ H_2O \\ S & + \ O_2 & \rightarrow & SO_2 \end{array}$$

benötigt. Der O<sub>2</sub>-Bedarf auf Grund der Schwefeloxidation wird im Folgenden vernachlässigt, da Schwefel nur in einigen Brennstoffen enthalten ist und in diesen Fällen in der Regel für den O<sub>2</sub>-Bedarf auf Grund der vergleichsweise geringen Konzentration vernachlässigt werden kann. Es wird zweckmäßigerweise zwischen Brenngasen und flüssigen sowie festen Brennstoffen unterschieden, da die Zusammensetzung bei Gasen in Vol% und bei den anderen Brennstoffen in Mas% angegeben wird.

#### **Brenngase**

Bei Brenngasen beträgt der spezifische stöchiometrische  $O_2$ -Bedarf [  $m_{O_2}^3 / m_B^3$  ]

$$\widetilde{O} = \sum \widetilde{x}_{iB} \cdot v_i - \widetilde{x}_{O_iB}$$
 (2-1)

Hierin sind

 $\boldsymbol{\tilde{x}}_{iB}\,[\,\boldsymbol{m}_{i}^{3}\,/\,\boldsymbol{m}_{B}^{3}\,]$  der Volumenanteil der Komponenten i im Brennstoff B,

 $\nu_{\,i}\,[\text{Mol}_{O_2}/\text{Mol}_i \text{= } m_{O_2}^3/m_i^3]\,\,\text{die st\"{o}chiometrische}\,\,\text{Zahl von}\,\,i\,\,\text{zur vollst\"{a}ndigen}\,\,\text{Oxidation},$ 

 $\boldsymbol{\widetilde{x}}_{O_2B}$  der Volumenanteil von eventuell im Brennstoff enthaltenem  $O_2.$ 

Für die Dichte des Brenngases gilt

$$\rho_{\rm B} = \sum \tilde{\mathbf{x}}_{\rm iB} \cdot \rho_{\rm i} \quad , \tag{2-2}$$

wobei  $\rho_i$  die Dichte der einzelnen Komponenten ist. In der <u>Tabelle 2-2</u> sind diese Berechnungen beispielhaft für ein typisches Erdgas und Gichtgas durchgeführt.

			Erdgas H			Erdgas L			Gichtgas		
	$\nu_{\rm i}$	$ ho_{ m i}$	$\widetilde{\mathbf{X}}_{\mathrm{iB}}$	õ	$\boldsymbol{\widetilde{x}}_{iB}\cdot\boldsymbol{\widetilde{\rho}}_{i}$	$\widetilde{\mathbf{X}}_{\mathrm{iB}}$	õ	$\boldsymbol{\widetilde{x}}_{_{iB}}\cdot\boldsymbol{\rho}_{_{i}}$	$\widetilde{\mathbf{X}}_{\mathrm{iB}}$	õ	$\boldsymbol{\widetilde{x}_{_{iB}}} \cdot \boldsymbol{\rho_{_i}}$
Kompo- nente	$\frac{m^3_{O_2}}{m^3_{i}}$	$\frac{kg_i}{m_i^3}$				$\frac{m_{i}^{3}}{m_{B}^{3}}$	$\frac{m_{\mathrm{O_2}}^3}{m_{\mathrm{B}}^3}$	$\frac{kg_i}{m_B^3}$	$\frac{m_i^3}{m_B^3}$	$\frac{m_{O_2}^3}{m_B^3}$	$\frac{kg_i}{m_B^3}$
CH <sub>4</sub>	2	0,705	0,93	1,86	0,656	0,9	1,8	0,635	0	0	0
$C_2H_6$	3,5	1,322	0,05	0,175	0066	0,03	0,105	0,040	0	0	0
CO	0,5	1,234	0	0	0	0,005	0,0025	0,006	0,28	0,14	0,346
$H_2$	0,5	0,088	0	0	0	0,005	0,0025	0	0,02	0,01	0,002
$CO_2$	0	1,90	0,001	0	0,019	0,03	0	0,057	0,1	0	0,19
$N_2$	0	1,234	0,01	0	0,012	0,03	0	0,037	0,6	0	0,740
Σ			1	2,035	0,753	1	1,91	0,78	1	0,15	1,278

Tabelle 2-2: Ermittlung des Sauerstoffbedarfs gasförmiger Brennstoffe

Heizöl EL		Methanol		Gasflammkohle		Anthrazitkohle		Braunkohle		Holz				
te	$\nu_{\rm i}$	$\widetilde{\mathbf{M}}_{\mathrm{i}}$	X <sub>iB</sub>	О	X <sub>iB</sub>	О	$X_{iB}$	О	X <sub>iB</sub>	О	X <sub>iB</sub>	О	X <sub>iB</sub>	О
Komponente	$\frac{\mathrm{Mol}_{\mathrm{O}_2}}{\mathrm{Mol}_{\mathrm{i}}}$	$\frac{kg_i}{kmol_i}$	$\frac{\mathrm{kg_{i}}}{\mathrm{kg_{B}}}$	$\frac{kg_{O_2}}{kg_B}$										
С	1	12	0,86	2,29	0,375	1	0,83	2,21	0,92	2,45	0,70	1,86	0,5	1,33
Н	0,25	1	0,13	1,04	0,125	1	0,06	0,48	0,04	0,32	0,05	0,41	0,06	0,48
S	1	32	0,01	0,01	0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0
O	0	16	0	0	0,5	-0,5	0,08	-0,08	0,02	-0,02	0,25	-0,25	0,44	-0,44
Σ			1	3,34	1	1,5	0,98	2,62	1	2,76	1	2,02	1	1,37

Tabelle 2-3: Ermittlung des Sauerstoffbedarfs flüssiger und fester (waf) Brennstoffe

# Flüssige und feste Brennstoffe

Bei flüssigen und festen Brennstoffen beträgt der spezifische stöchiometrische  $O_2$ -Bedarf  $[kg_{O_2}/kg_B]$ 

$$O = \sum x_{iB} \cdot v_i \cdot \frac{\widetilde{M}_{O_2}}{\widetilde{M}_i} - x_{O_2B}$$
 (2-3)

Hierin sind

x<sub>iB</sub> [kg<sub>i</sub>/kg<sub>B</sub>] der Massenanteil der Komponente i im Brennstoff,

v<sub>i</sub> [kmol<sub>0,</sub>/kmol<sub>i</sub>] die stöchiometrische Zahl wie zuvor,

M [kg i/kmol i] die Molmasse jeweils von O2 und i,

 $x_{O_2B}$  [kg $_{O_2}$ /kg $_{B}$ ] der Massenanteil des eventuell im Brennstoff enthaltenen Sauerstoffs entsprechend der Elementaranalyse.

In der <u>Tabelle 2-3</u> sind diese Berechnungen beispielhaft für typische Brennstoffe durchgeführt.

#### Luftbedarf

Der spezifische stöchiometrische Luftbedarf hängt von der O<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft ab. Für den molaren Luftbedarf [m<sup>3</sup><sub>L</sub>/m<sup>3</sup><sub>B</sub>] gilt

$$\tilde{L} = \frac{\tilde{O}}{\tilde{x}_{O,L}} \tag{2-4}$$

und für den massenbezogenen stöchiometrischen Luftbedarf [kgL/kgB]

$$L = \frac{O}{X_{O,L}}.$$
 (2-5)

Hierin sind  $\tilde{x}_{O_2L}$  und  $x_{O_2L}$  die Vol. bzw. Massenkonzentration von  $O_2$  in der Verbrennungsluft. Zwischen dem molaren und massenbezogenen Luftbedarf besteht der Zusammenhang

$$L = \tilde{L} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_B}, \qquad (2-6)$$

wobei  $\rho_L$  und  $\rho_B$  die Dichten der Luft bzw. des Brennstoffs sind.

Die Zusammensetzung der Luft ist in <u>Tabelle 2-4</u> aufgeführt. Die Vol-Konzentration des O<sub>2</sub> beträgt 0,21 und die Mas-Konzentration 0,232. Damit folgt der in <u>Tabelle 2-5</u> angegebene Luftbedarf für die beispielhaft betrachteten Brennstoffe. Da sich bei den festen Brennstoffen die Massenanteile der Zusammensetzung stets auf die wasser- und aschefreie Substanz beziehen, gilt selbiges auch für den Luftbedarf.

Gemessen wird in der Regel der zugeführte Massenstrom der festen Brennstoffe im Rohzustand, d. h. einschließlich des Anteils der Asche und des Wassers. Für den Luftbedarf bezogen auf den Rohzustand gilt dann

$$L_{\text{roh}} = L_{\text{waf}} \cdot (1 - w_{\text{roh}} - a_{\text{roh}}) = \frac{L_{\text{waf}}}{1 + w_{\text{waf}} + a_{\text{waf}}}.$$

Hierbei ist also zu berücksichtigen, ob der Wasser- und Ascheanteil der Analysenangabe auf Rohzustand oder auf den wasser- und aschefreien Zustand bezogen ist. Bei vielen Analyseangaben ist der Bezugszustand leider nicht eindeutig erkennbar. Bei kleinen Anteilen ist der Fehler in der Regel gegenüber der Ungenauigkeit der Analysewerte vernachlässigbar. Bei festen Sekundärbrennstoffen ist der Bezugszustand jedoch von Bedeutung.

		M̃ [kg/kmol]	Vol %	Mas %
Stickstoff	$N_2$	28,0	78,1	75,5
Sauerstoff	$O_2$	32,0	21,0	23,2
Argon	Ar	40,0	0,9	1,3
Luft		29,0		

Tabelle 2-4: Zusammensetzung der trockenen Luft

Brennstoff	$\tilde{O}[m_{O_2}^3/m_B^3]$	$O[kg_{O_2}/kg_B]$	$\tilde{L}[m_L^3/m_B^3]$	$L[kg_L/kg_B]$
Erdgas H	2,035	3,91	9,7	16,9
Erdgas L	1,745	3,45	8,3	14,9
Gichtgas	0,15	0,16	0,71	0,71
Biogas	1,0-1,2	1,09 - 1,44	4,8-5,7	4,7-6,2
CH <sub>4</sub>	2	4	9,5	17,3
CO	0,5	0,57	2,38	2,47
$H_2$	0,5	8	2,38	34,5
Heizöl EL	-	3,34	-	14,5
Methanol	-	1,5	-	6,47
Äthanol	-	2,09	-	9,00
Gasflammk. (waf)	-	2,62	-	11,2
Anthrazit (waf)	-	2,76	-	12,0
Braunkohlenstaub	-	1,70	-	7,3
Hölzer	-	1,35 - 1,4	-	5,8-6,0

Tabelle 2-5: Stöchiometrischer Luftbedarf (trocken) einiger Brennstoffe

Das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luftmenge zur stöchiometrisch benötigten Luftmenge wird als Luftzahl  $\lambda$  bezeichnet.

$$\lambda = \frac{tats \ddot{a} chliche \ Luftmenge}{st \ddot{o} chiometrische \ Luftmenge} \ .$$

Luft und Brennstoff können technisch nie so ideal vermischt werden, dass die stöchiometrische Luftmenge zur vollständigen Verbrennung ausreicht. In Feuerungen ist

daher zur Gewährleistung des vollständigen Brennstoffumsatzes die Luftzahl stets grö0er als eins. Je nach Art des Brennstoffs und der Feuerung liegen die Luftzahlen im Bereich von 1,05 bis 1,5. In Sonderfällen können die Luftzahlen auch bis etwa zwei gehen. Der Einfluss der Luftzahl auf die Verbrennungstemperatur und den Wirkungsgrad wird im folgenden Kapitel beschrieben.

In einigen Fällen wird der Brennstoff in zwei Stufen umgesetzt, z. B. um die Stickoxidemissionen zu minimieren (siehe Kapitel 7) oder reduzierende Atmosphären für Produkte einzustellen. Dann wird in der ersten Stufe weniger als die stöchiometrische Luftmenge zugeführt, die Luftzahl ist folglich kleiner als eins. Der vollständige Ausbrand wird anschließend in der zweiten Stufe durchgeführt, wobei die gesamte Luftzahl dann größer als eins sein muss.

# 2.3 Verbrennungsgaszusammensetzung

Das Verbrennungsgas enthält entsprechend den zuvor genannten Bruttogleichungen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> aus der Luft sowie aus Gleichgewichtsgründen die unverbrannten Komponenten CO und H<sub>2</sub> und die dissoziierten Komponenten O, OH, usw. Die ersten vier Komponenten (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) ergeben sich aus den Molbilanzen der vier beteiligten Elemente C, H, O und N. Für jede weitere Komponente wird eine Gleichgewichtsbeziehung benötigt. Im Folgenden wird die Zusammensetzung des Verbrennungsgases allgemeingültig beschrieben und dann gezeigt, bei welchen Bedingungen die unverbrannten und dissoziierten Bestandteile vernachlässigt werden können.

#### 2.3.1 Molbilanzen

Zur Berechnung der Verbrennungsgaszusammensetzung werden zweckmäßigerweise die Mole der Spezies C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bilanziert. Die mit dem Brennstoff und der Luft zugeführten Mole dieser vier Spezies müssen gleich der mit dem Verbrennungsgas abgeführten Mole sein. Unterschieden wird wiederum zwischen gasförmigen sowie flüssigen und festen Brennstoffen. Bei ersteren werden die Mole auf die Volumeneinheit und bei letzteren auf die Masseneinheit bezogen.

Zugeführte Mole bei gasförmigen Brennstoffen

Die auf den Brennstoff bezogene Molmenge von C,  $H_2$ ,  $O_2$  und  $N_2$  in  $kmol_i/kmol_B = m^3_i/m^3_B$  wird im Folgenden mit  $\widetilde{\upsilon}_i$  und die Volumenkonzentrationen der vier Elemente i im Brennstoff und in der Luft als  $\widetilde{x}_{iB}$  bzw.  $\widetilde{x}_{iL}$  bezeichnet.

Mit den Komponenten des Brenngases (Index B) werden als C-Mole zugeführt:

$$\widetilde{v}_{C} = \widetilde{x}_{CH_{A}B} + \widetilde{x}_{COB} + \sum n \cdot \widetilde{x}_{(C_{n}H_{m})_{B}} + \widetilde{x}_{CO,B}.$$
(2-7)

C-Mole werden also zugeführt über die Kohlenwasserstoffe im Brenngas und gegebenenfalls über enthaltenes CO und CO<sub>2</sub>.

H<sub>2</sub>-Mole werden sowohl mit dem Brennstoff als auch mit der Luftfeuchte (Index L) zugeführt

$$\widetilde{v}_{H_2} = 2 \cdot \widetilde{x}_{CH_4B} + \widetilde{x}_{H_2B} + \sum \frac{m}{2} \cdot \widetilde{x}_{(C_n H_m)_B} + \widetilde{x}_{H_2OL} \cdot \lambda \cdot \widetilde{L}.$$
 (2-8)

Die mit der Luftfeuchte zugeführten Mole sind vergleichsweise gering. Für die mit dem Brennstoff und der Luft zugeführten O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Mole gelten entsprechend

$$\widetilde{v}_{O_2} = \widetilde{x}_{CO_2B} + \frac{1}{2}\widetilde{x}_{COB} + \left(\widetilde{x}_{O_2L} + \frac{1}{2}\cdot\widetilde{x}_{H_2OL}\right)\cdot\lambda\cdot\widetilde{L}$$
 (2-9)

bzw.

$$\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{N}_{2}} = \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathbf{N}_{2}\mathbf{B}} + \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathbf{N}_{2}\mathbf{L}} \cdot \lambda \cdot \widetilde{\mathbf{L}} . \tag{2-10}$$

Der Argonanteil in der Luft nach Tabelle 2-4 wird vereinfachend dem Stickstoffanteil zugeschlagen, so dass als Stickstoffkonzentration in der Luft der Wert 1 - 0,21 = 0,79 zu verwenden ist.

Abgeführte Mole bei gasförmigen Brennstoffen

Abgeführt werden die Mole mit den Komponenten im Verbrennungsgas. Bei Gasen kann der Molanteil gleich dem Volumenanteil gesetzt werden. Mit der brennstoffbezogenen Gasmenge  $\tilde{v}$  [ $m^3_{Gas}/m^3_{B}$ ] und der Konzentration  $\tilde{x}_i$  [ $m^3_i/m^3_{Gas}$ ] der Komponente folgt:

$$\tilde{v}_{C} = \tilde{v} \cdot \left( \tilde{x}_{CO_{2}} + \tilde{x}_{CO} \right) \tag{2-11}$$

$$\widetilde{v}_{H_2} = \widetilde{v} \cdot \left( \widetilde{x}_{H_2O} + \widetilde{x}_{H_2} + \frac{1}{2} \cdot \widetilde{x}_{OH} + \frac{1}{2} \widetilde{x}_{H} \right)$$
 (2-12)

$$\widetilde{v}_{O_2} = \widetilde{v} \cdot \left( \widetilde{x}_{O_2} + \widetilde{x}_{CO_2} + \frac{1}{2} \cdot \widetilde{x}_{CO} + \frac{1}{2} \cdot \widetilde{x}_{H_2O} + \frac{1}{2} \cdot \widetilde{x}_O + \frac{1}{2} \cdot \widetilde{x}_{OH} \right)$$
(2-13)

$$\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{N}_{2}} = \widetilde{\mathbf{v}} \cdot \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathbf{N}_{2}} \,. \tag{2-14}$$

Zugeführte Mole bei flüssigen und festen Brennstoffen

Bei festen und flüssigen Brennstoffen werden die Mole im festen Aggregatszustand zugeführt und im gasförmigen Zustand abgeführt. Daher werden die Massenanteile über die molare Dichte

$$\tilde{\rho} = \frac{p}{R \cdot T} \tag{2-15}$$

(p Gesamtdruck, R allgemeine Gaskonstante,  $\tilde{\rho}_0 = 0.0446 \, \text{kmol}_i \, / \, m_i^3$  im Standardzustand) in Volumenanteile umgerechnet. Für die zugeführte Molmenge bzw. Gasmenge an C in  $m_C^3 / kg_B$  folgt somit

$$v_{\rm C} = x_{\rm c} \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_{\rm C}} \cdot \frac{1}{\widetilde{\rho}} \left[ \frac{kg_{\rm C}}{kg_{\rm B}} \cdot \frac{kmol_{\rm C}}{kg_{\rm C}} \cdot \frac{m_{\rm C}^3}{kmol_{\rm C}} = \frac{m_{\rm C}^3}{kg_{\rm B}} \right]$$
(2-16)

Für die drei anderen Komponenten ergibt sich entsprechend

$$v_{H_2} = \left(\frac{1}{2} \cdot x_h \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_H} + x_w \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_{H,O}} + x_{H_2OL} \cdot \frac{\lambda \cdot L}{\widetilde{M}_{H,O}}\right) \cdot \frac{1}{\widetilde{\rho}}$$
 (2-17)

$$v_{O_2} = \left(\frac{1}{2} \cdot x_o \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_O} + \frac{1}{2} \cdot x_w \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_{H_2O}} + x_{O_2L} \cdot \frac{\lambda \cdot L}{\widetilde{M}_{O_2}} + \frac{1}{2} \cdot x_{H_2OL} \cdot \frac{\lambda \cdot L}{\widetilde{M}_{H_2O}}\right) \cdot \frac{1}{\widetilde{\rho}} (2-18)$$

$$v_{N_2} = \left(\frac{1}{2} \cdot x_n \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_N} + x_{N_2 L} \cdot \frac{\lambda \cdot L}{\widetilde{M}_{N_2}}\right) \cdot \frac{1}{\widetilde{\rho}}.$$
 (2-19)

Hierin sind  $x_c$ ,  $x_h$ ,  $x_o$ ,  $x_n$  die Massenanteile von C, H, O, N im wasser- und aschefreien Brennstoff entsprechend Tabelle 2-1 und  $x_w$ , der Massenanteil des flüssigen Wassers. Die Bezugsgröße ist stets der wasser- und aschefreie Brennstoff. Auf diesen ist auch der Luftbedarf bezogen. Der Argonanteil wird wieder vereinfachend dem Stickstoffanteil zugeschlagen, so dass für die Stickstoffkonzentration in der Luft der Wert 1 - 0,232 = 0,768 zu verwenden ist.

Abgeführte Mole bei flüssigen und festen Brennstoffen

Für die mit dem Verbrennungsgas abgeführten Mole folgt mit der spezifischen Gasmenge  $\upsilon [\,m_{Gas}^3\,/\,kg_{_B}\,]$  entsprechend den gasförmigen Brennstoffen

$$v_{\rm C} = v \cdot \left( \tilde{\mathbf{x}}_{\rm CO_2} + \tilde{\mathbf{x}}_{\rm CO} \right) \tag{2-20}$$

$$v_{H_2} = v \cdot \left( \widetilde{\mathbf{x}}_{H_2O} + \widetilde{\mathbf{x}}_{H_2} + \frac{1}{2} \cdot \widetilde{\mathbf{x}}_{OH} + \frac{1}{2} \widetilde{\mathbf{x}}_{H} \right)$$
 (2-21)

$$v_{O_2} = v \cdot \left( \tilde{x}_{O_2} + \tilde{x}_{CO_2} + \frac{1}{2} \cdot \tilde{x}_{CO} + \frac{1}{2} \tilde{x}_{H_2O} + \frac{1}{2} \tilde{x}_O + \frac{1}{2} \cdot \tilde{x}_{OH} \right)$$
 (2-22)

$$v_{N_2} = v \cdot \tilde{x}_{N_2}. \tag{2-23}$$

Zusätzliche Bedingungen

Die spezifische Verbrennungsgasmenge  $\tilde{v}$  oder vergibt sich jeweils aus der Bedingung

$$\sum \tilde{\mathbf{x}}_{i} = 1 . \tag{2-24}$$

Für die Feuchte der Luft ergibt sich bei bekannter Temperatur und relativer Feuchte  $\varphi$ 

$$\widetilde{X}_{H_2OL} = X_{H_2OL} \cdot \frac{\widetilde{M}_L}{\widetilde{M}_{H_2O}} = \frac{p_{H_2Ogl}}{p/\phi - p_{H_2Ogl}} \approx \phi \cdot \frac{p_{H_2Ogl}}{p}, \qquad (2-25)$$

wobei p<sub>H2Og1</sub> der Gleichgewichts- oder Sattdampfdruck ist. Für diesen gilt

$$p_{H_2Ogl} = p_0 \cdot exp \left[ -\frac{\Delta h}{R_{H_2O}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$
 (2-26)

mit beispielsweise dem Referenzzustand  $p_0$  = 0,023 bar und  $T_0$  = 293 K ( $\Delta h$  = 2450 kJ/kg und  $R_{\rm H_2O}$  = 0,464 kJ/(kg·K)). Beispielsweise für Umgebungsluft von 10 °C und 60 % Feuchte folgt  $p_{\rm H_2Ogl}$  = 0,012 bar und  $x_{\rm H_2OL}$  = 0,007.

Die über die Spurenelemente O, OH, H, usw. abgeführten Molmengen können in den Bilanzen bei Temperaturen unterhalb etwa 1800 °C vernachlässigt werden, wie in Kapitel 3 noch begründet werden wird. Falls die Verbrennung als vollständig angesehen werden kann, was für Temperaturen kleiner als 1800 °C und Luftzahlen größer als eins erfüllt ist, so können auch CO und H<sub>2</sub> und damit alle Komponenten außer CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> vernachlässigbar werden. Die Konzentrationen dieser vier Komponenten können dann bereits aus den obigen Bilanzen berechnet werden (In Abschnitt 2.3.4 werden Beispiele gegeben). Für alle weiteren Komponenten benötigt man je eine Gleichgewichtsbeziehung.

#### 2.3.2 Gleichgewichte

Jede chemische Reaktion läuft nicht vollständig, sondern nur bis zum Gleichgewicht ab. Dieses wird durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben

$$K(T) = \frac{\prod \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{IP}}^{\mathbf{v}_{\mathrm{IP}}}}{\prod \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{IE}}^{\mathbf{v}_{\mathrm{IE}}}}.$$
 (2-27)

Hierin bedeuten  $\tilde{x}_i$  und  $v_i$  die Konzentration bzw. stöchiometrische Zahl der Produkte (P) und der Edukte (E). Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszahl beträgt

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}}{R \cdot T}\right), \tag{2-28}$$

wobei  $\Delta \widetilde{G}$  die molare freie Enthalpie und R die allgemeine Gaskonstante sind. Die freie Enthalpie ist definiert als

$$\Delta \widetilde{G} = \Delta \widetilde{h} - T \cdot \Delta \widetilde{s} , \qquad (2-29)$$

wobei  $\Delta \tilde{h}$  die molare Reaktonsenthalpie und  $\Delta \tilde{s}$  die molare Entropie ist. Die Differenz bezieht sich jeweils auf die entsprechenden Werte für die Produkte und für die Edukte. Die freie Enthalpie, die Reaktionsenthalpie und die Entropie sind temperaturabhängig. Die Werte sind in einschlägigen Handbüchern wie z. B. Barin (1995) angegeben.

Die Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Temperatur kann durch die Beziehung

$$\frac{\Delta \tilde{G}}{\Delta \tilde{G}_0} = 1 + m \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \right]$$
 (2-30)

mit einem Fehler von  $\pm$  1 % angenähert werden, wobei der Index 0 den Wert bei der Standardtemperatur  $T_0$  = 298 K kennzeichnet. Die Werte der beiden Enthalpien im Standardzustand sowie die beiden Faktoren n und m sind für einige Reaktionen in der <u>Tabelle 2-6</u> aufgeführt. Die sich damit ergebenden Gleichgewichtszahlen sind in <u>Bild 2-1</u> gezeigt. Beispielsweise für die Wasserstoffverbrennung  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$  gilt das Gleichgewicht

$$K_{2}(T) = \frac{\tilde{x}_{H_{2}O}}{\tilde{x}_{H_{2}} \cdot \tilde{x}_{O_{2}}^{1/2}}.$$
 (2-31)

Der Index von K entspricht der Nummerierung der Reaktion im Bild 2-1. Hieraus folgt für die Wasserstoffkonzentration

$$\tilde{\mathbf{x}}_{H_2} = \frac{\tilde{\mathbf{x}}_{H_2O}}{\tilde{\mathbf{x}}_{O_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\mathbf{K}_2(\mathbf{T})}.$$
 (2-32)

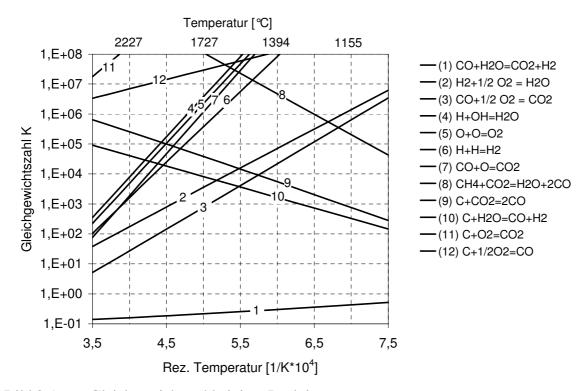


Bild 2-1: Gleichgewichtszahl einiger Reaktionen

Reaktion	$\Delta \widetilde{ ext{h}}_0$	$\Delta {f \widetilde{G}}_0$	m	n
	[kJ/mol]	[kJ/mol]		
$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,1	-28,6	0,6564	0,7133
$H_2 + {}^1/_2 O_2 \Leftrightarrow H_2O$	-241,8	-228,6	0,0614	1,0665
$CO + {}^{1}/_{2} O_{2} \Leftrightarrow CO_{2}$	-283,0	-257,2	0,1096	0,9592
$H + OH \Leftrightarrow H_2O$	-498,8	-466,2	0,0724	1,0484
$O + O \Leftrightarrow O_2$	-498,4	-463,5	0,0767	1,0374
$H + H \Leftrightarrow H_2$	-436,0	-406,6	0,0714	1,0693
$CO + O \Leftrightarrow CO_2$	-532,1	-488,9	0,0923	0,9988
$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2 H_2 + 2 CO$	257,8	170,8	0,4643	1,0253
$C + CO_2 \Leftrightarrow 2 CO$	172,4	120,0	0,4845	0,9484
$C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2$	131,3	91,4	0,4625	0,9996
$C + O_2 \Leftrightarrow CO_2$	-393,5	-394,4	-0,2997	0,0072
$C + \frac{1}{2} O_2 \Leftrightarrow CO$	-110,5	-137,2	-0,2185	0,9377

Tabelle 2-6: Reaktionsenthalpien, freie Standartreaktionsenthalpien sowie Faktoren zur Berechnung der Gleichgewichtszahlen ( $T_0 = 298,15 \text{ K}$ )

Für die CO-Verbrennung (CO +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub>) gelten entsprechend

$$K_3(T) = \frac{\tilde{x}_{CO_2}}{\tilde{x}_{CO} \cdot \tilde{x}_{O_2}^{1/2}}$$
 (2-33)

und

$$\tilde{\mathbf{x}}_{CO} = \frac{\tilde{\mathbf{x}}_{CO_2}}{\tilde{\mathbf{x}}_{O_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\mathbf{K}_3(\mathbf{T})} \ .$$
 (2-34)

An den beiden Linien 2 und 3 im Bild 2-1 ist ersichtlich, dass bei Temperaturen unterhalb 1200 °C die Werte für die Gleichgewichtszahl sehr hoch werden. Daher ist die Gleichgewichtskonzentration von H<sub>2</sub> und CO entsprechend der Gln. (2-32) bzw. (2-34) bei niedrigen Temperaturen vernachlässigbar klein. Jedoch bei Temperaturen oberhalb etwa 1800 °C werden die Gleichgewichtszahlen so klein, dass die CO- und H<sub>2</sub>- Konzentrationen nicht mehr vernachlässigt werden können. Man spricht dann von Dissoziation der Reaktionsprodukte H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>. Hierauf wird im nächsten Kapitel noch eingegangen werden.

Aus diesen beiden obigen Gleichgewichten lässt sich durch Eliminieren der  $O_2$ -Konzentration das Gleichgewicht der sogenannten homogenen Wassergas-Reaktion  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ 

$$K_{1}(T) = \frac{\widetilde{x}_{CO_{2}} \cdot \widetilde{x}_{H_{2}}}{\widetilde{x}_{H,O} \cdot \widetilde{x}_{CO}}$$
 (2-35)

herleiten. Dieses Gleichgewicht wird zweckmäßigerweise verwendet bei der Berechnung der Konzentrationen bei unterstöchiometrischer Verbrennung, d. h. bei Sauerstoffmangel. Es ist gemäß der Linie 1 nur schwach temperaturabhängig.

Weiterhin bestehen die Gleichgewichte mit den Radikalen, wie beispielsweise  $O + O \rightarrow O_2$ 

$$K_5(T) = \frac{\widetilde{x}_{O_2}}{\widetilde{x}_O^2} , \qquad (2-36)$$

$$H + OH \rightarrow H_2O$$

$$K_4(T) = \frac{\widetilde{X}_{H_2O}}{\widetilde{X}_H \cdot \widetilde{X}_{OH}}$$
 (2-37)

und  $H + H \rightarrow H_2$ 

$$\mathbf{K}_{6}(\mathbf{T}) = \frac{\widetilde{\mathbf{X}}_{\mathbf{H}_{2}}}{\widetilde{\mathbf{X}}_{11}^{2}}.$$
(2-38)

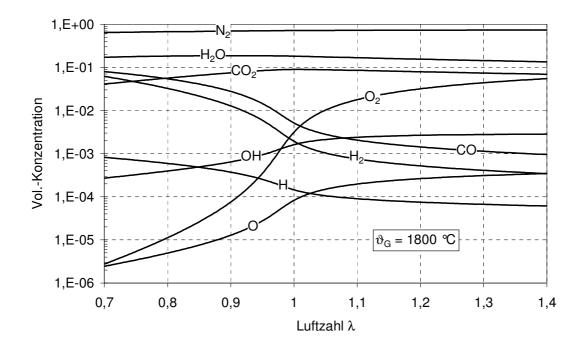
Aus diesen drei letzten Gleichgewichten lassen sich bei bekannter CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Konzentration die Gleichgewichtskonzentrationen der drei Radikale O, H und OH berechnen. Aus Bild 2-1 ist an den Linien 4 bis 6 ersichtlich, dass die zugehörigen Gleichgewichtszahlen

sehr hohe Werte besitzen. Daraus folgt, dass die Konzentrationen der Radikale entsprechend niedrig sind. Bei der numerischen Berechnung der Radikalkonzentrationen gibt es daher oftmals Genauigkeitsprobleme bei der Lösung des Gleichungssystems, da Werte mit sehr kleinen (negativen) Zehnerpotenzen mit Werten sehr hoher Zehnerpotenzen multipliziert werden. Genauigkeitsprobleme insbesondere bei der Berechnung der O-Konzentration (wichtig zur Ermittlung der NO<sub>x</sub>-Emissionen, siehe Kap. 7.2) treten oftmals auch dadurch auf, dass die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszahl nicht hinreichend gut berücksichtigt wird.

Bei der Ermittlung der Verbrennungsgaszusammensetzung müssen nun, wie bereits erwähnt, so viele Gleichgewichtsbeziehungen berücksichtigt werden, wie an Komponenten zusätzlich zu den vier Komponenten  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  und  $N_2$  (durch Bilanzen berechenbar) betrachtet werden müssen. Im Folgenden wird gezeigt, unter welchen Bedingungen die Verbrennung als nicht vollständig angesehen werden kann.

# 2.3.3 Nahstöchiometrische Zusammensetzung

Die Verbrennungsgaszusammensetzung bei Luftzahlen um eins ist in <u>Bild 2-2</u> beispielhaft für Erdgas bei den beiden Temperaturen von 1200 °C und 1800 °C gezeigt. Die Konzentrationen wurden mit den in den beiden vorherigen Abschnitten angegebenen Gleichungen numerisch berechnet. Bei der Temperatur von 1200 °C weisen der CO- und  $H_2$ -Verlauf bei  $\lambda=1$  einen hohen Gradienten auf. Bei Luftzahlen etwa größer als 1,05 werden die CO- und  $H_2$ -Konzentrationen vernachlässigbar klein. Dagegen sind diese beiden Konzentrationen bei  $\lambda=1$  nicht mehr vernachlässigbar. Fällt die Luftzahl nur geringfügig unter eins, steigen die CO- und  $H_2$ -Konzentrationen stark an. Daher muss für eine vollständige Verbrennung die Luftzahl sicherheitshalber stets größer als eins sein.



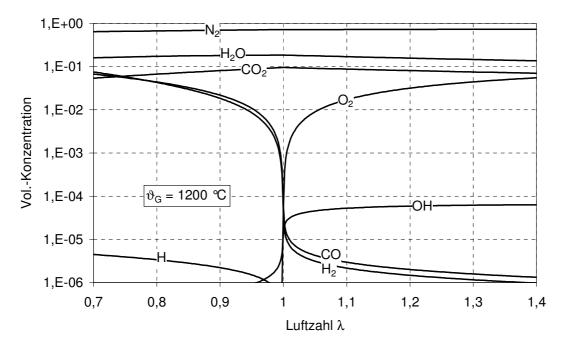


Bild 2-2: Verbrennungsgaszusammensetzung bei  $\lambda$  um eins für Erdgas L

Bei der Temperatur von 1800 °C ändern sich die CO- und  $H_2$ -Konzentrationen wesentlich schwächer mit der Luftzahl. Die beiden Konzentrationen liegen nun so hoch, dass diese in der Regel nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Bei Temperaturen oberhalb 1800 °C müssen folglich zwei Gleichgewichtsbeziehungen betrachtet werden, z. B.  $CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$  und  $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$ .

Aus Bild 2-2 ist weiterhin zu erkennen, dass bei  $\lambda < 1$  die  $O_2$ -Konzentration sehr klein wird. Bei Vergasungsprozessen kann daher in der Regel  $O_2$  im Verbrennungsgas vernachlässigt werden.

# 2.3.4 Überstöchiometrische Zusammensetzung

Die überstöchiometrische Verbrennungsgaszusammensetzung ist in <u>Bild 2-3</u> beispielhaft für Erdgas bei einer Luftzahl von 1,2 gezeigt. Mit diesem Bild wird verdeutlicht, wie die dissoziierten Komponenten CO und H<sub>2</sub> sowie die Radikale O, H und OH stark mit der Temperatur zunehmen. Diese Komponenten können, wie bereits erwähnt, bei Temperaturen unterhalb 1800 °C bei den Mol- und Energiebilanzen vernachlässigt werden, da sie dann nicht mehr die Flammentemperatur beeinflussen. Es reicht aus, diese lediglich aus den angegebenen Gleichgewichtsbeziehungen zu berechnen. Die O-Konzentration bestimmt entscheidend die NO<sub>x</sub>-Emission. Auf diese Effekte wird später noch eingegangen.

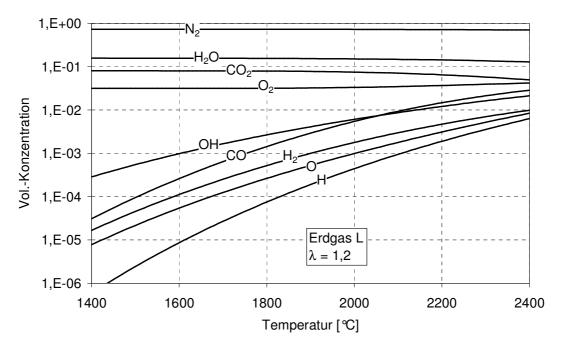


Bild 2-3: Zusammensetzung des Verbrennungsgases von Erdgas L bei hohen Temperaturen mit Dissoziation

Im Folgenden wird von Gastemperaturen kleiner als 1800 °C ausgegangen, so dass alle Komponenten außer  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  und  $N_2$  vernachlässigbar sind. Bei gasförmigen Brennstoffen ergibt sich dann für die Konzentrationen aus den Gln. (2-11) bis (2-14) unter Berücksichtigung der Gln. (2-7) bis (2-10) sowie der Gln. (2-1) und (2-4) für den Luftbedarf

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{CO}_{2}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}}}{\widetilde{\mathbf{v}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{H}_{2}}}{\widetilde{\mathbf{v}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{O}_{2}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{O}_{2}}^{*}}{\widetilde{\mathbf{v}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{N}_{2}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{N}_{2}}}{\widetilde{\mathbf{v}}}.$$
 (2-39)

Hierin sind  $\tilde{\nu}_{C}$ ,  $\tilde{\nu}_{H_{2}}$  und  $\tilde{\nu}_{N_{2}}$  die zugeführten Mole gemäß den Gln. (2-7), (2-8) und (2-10). Für den Sauerstoff erhält man

$$\widetilde{\mathbf{v}}_{O_2}^* = (\lambda - 1) \cdot \widetilde{\mathbf{L}} \cdot \widetilde{\mathbf{x}}_{O_2 L}, \tag{2-40}$$

was der Zufuhr des nicht reagierenden Sauerstoffs, also des überschüssigen Sauerstoffs, entspricht. Für die Verbrennungsgasmenge folgt aus Gl. (2-24)

$$\widetilde{\mathbf{v}} = \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}} + \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{H}_{2}} + \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{O}_{2}}^{*} + \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{N}_{2}}. \tag{2-41}$$

Bei flüssigen und festen Brennstoffen ergibt sich analog für die Konzentrationen aus den Gln. (2-20) bis (2-23) unter Berücksichtigung der Gln. (2-16) bis (2-19) sowie der Gln. (2-3) und (2-5) für den Luftbedarf

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{CO_2} = \frac{\mathbf{v}_C}{\mathbf{v}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{H_2O} = \frac{\mathbf{v}_{H_2}}{\mathbf{v}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{O_2} = \frac{\mathbf{v}_{O_2}^*}{\mathbf{v}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{N_2} = \frac{\mathbf{v}_{N_2}}{\mathbf{v}}.$$
 (2-42)

Hierin sind  $\upsilon_C$ ,  $\upsilon_{H_2}$  und  $\upsilon_{N_2}$  die zugeführten Molmengen gemäß den Gln. (2-16), (2-17) und (2-19). Für den Sauerstoff erhält man

$$v_{O_2}^* = (\lambda - 1) \cdot L \cdot x_{O_2 L} \cdot \frac{1}{\widetilde{M}_{O_1} \cdot \widetilde{\rho}}, \qquad (2-43)$$

was wiederum der Zufuhr des nicht reagierenden Sauerstoffs, also des überschüssigen Sauerstoffs, entspricht. Aus Gl. (2-24) folgt für die Verbrennungsgasmenge (m<sup>3</sup><sub>G</sub>/kg<sub>B</sub>)

$$v = v_{C} + v_{H_{2}} + v_{O_{2}}^{*} + v_{N_{2}}.$$
 (2-44)

Für die Dichte des Verbrennungsgases gilt stets

$$\rho = \sum \widetilde{\mathbf{x}}_{i} \cdot \rho_{i} \tag{2-45}$$

mit  $i = CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  und  $N_2$ .

Für Analysen muss das Gas getrocknet werden, da  $H_2O$  die Adsorption von Infrarot-Strahlung beeinflusst. Gasanalysen beziehen sich dann auf das trockene Gas (Index tr). Die Gasmenge und die Konzentration betragen dann

$$\tilde{\mathbf{v}}_{tr} = \tilde{\mathbf{v}} - \tilde{\mathbf{v}}_{H_2} \tag{2-46}$$

oder

$$v_{tr} = v - v_{H_2} \tag{2-47}$$

bzw.

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{CO_2tr}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}}}{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{O_2tr}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{O_2}}^*}{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{N_2tr}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{N_2}}}{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}}}$$
 (2-48)

oder

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\text{CO}_2\text{tr}} = \frac{\mathbf{v}_{\text{C}}}{\mathbf{v}_{\text{tr}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\text{O}_2\text{tr}} = \frac{\mathbf{v}_{\text{O}_2}^*}{\mathbf{v}_{\text{tr}}}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_{\text{N}_2\text{tr}} = \frac{\mathbf{v}_{\text{N}_2}}{\mathbf{v}_{\text{tr}}}.$$
 (2-49)

In den <u>Bildern (2-4) und (2-5)</u> sind die Verbrennungsgaskonzentrationen für die beiden Brennstoffe Erdgas und Erdöl dargestellt. Man erkennt, wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit der Luftzahl abnehmen und O<sub>2</sub> zunimmt. Erdgas weist eine hohe H<sub>2</sub>O-Konzentration auf. Diese ist doppelt so hoch wie die CO<sub>2</sub>-Konzentration. Bei Erdöl sind beide Konzentrationen nahezu gleich. Der Unterschied zwischen der trockenen und feuchten Abgaszusammensetzung ist folglich beim Erdgas etwas größer als beim Erdöl.

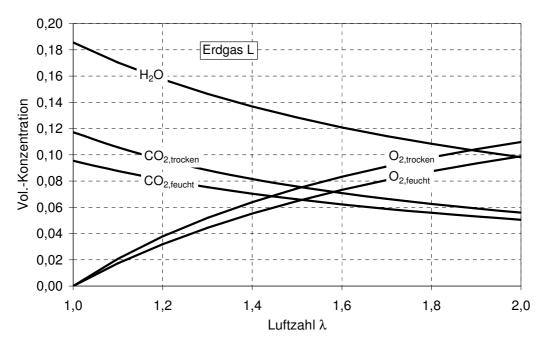


Bild 2-4: Verbrennungsgaszusammensetzung von Erdgas L

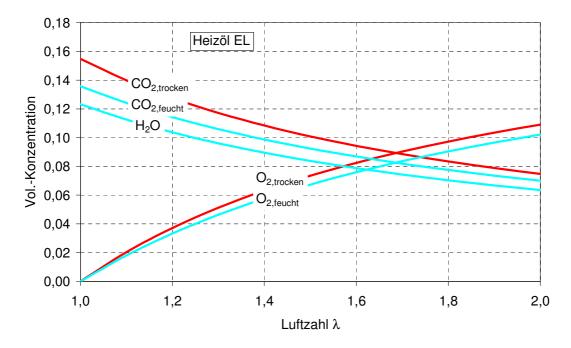


Bild 2-5: Verbrennungsgaszusammensetzung von Heizöl EL

In <u>Bild 2-6</u> sind Verbrennungsgaskonzentrationen weiterer Brennstoffe zusammengestellt. Bei Kohlen sind die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> viel höher als die von H<sub>2</sub>O. Da die Zusammensetzung von Kohlen stärkeren Unterschieden unterworfen ist als die der anderen fossilen Brennstoffe, ist im Bild der Bereich angegeben, in dem die Konzentrationen der meisten Kohlen liegen. Beim Methanol ist wie beim Methan und damit näherungsweise wie beim Erdgas die Konzentration von H<sub>2</sub>O doppelt so hoch wie die von CO<sub>2</sub>, da das Verhältnis C/H auch hier ½ beträgt. Jedoch sind die Werte der Konzentrationen höher als die von Erdgas (Bild 2-4). Dies ist darin begründet, dass im Methanol bereis Sauerstoff enthalten ist und somit weniger Luft zugeführt werden muss. Dadurch ist im Verbrennungsgas weniger Stickstoff enthalten. Für Biogas sind die Konzentrationen für den Mittelwert der

Zusammensetzung nach Tabelle 2-1 angegeben. Die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen sind etwa gleich groß, wie dies auch für Erdöl der Fall war. Die Werte der Konzentrationen sind jedoch höher, da Biogas wiederum einen geringen Luftbedarf als Erdöl aufweist. Das Verbrennungsgas von Gichtgas besteht näherungsweise nur aus CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. Im Bild ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration für eine mittlere Zusammensetzung nach Tabelle 2-1 gezeigt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen weisen bei diesem Brennstoff die höchsten Werte auf.

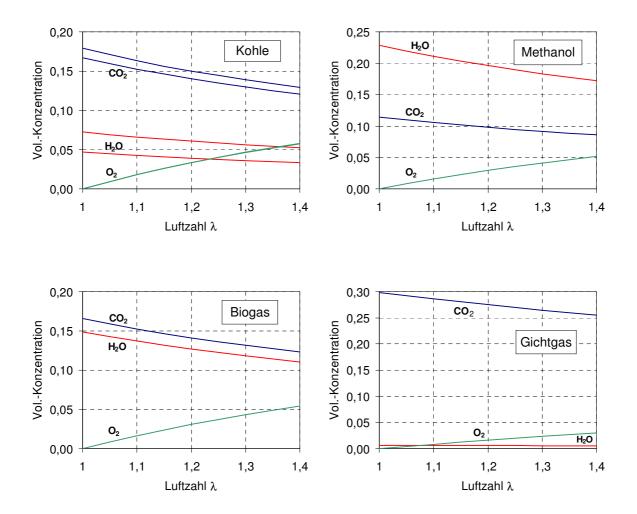


Bild 2-6: Anhaltswerte von Verbrennungsgaszusammensetzungen verschiedener Brennstoffen

<u>Bild 2-7</u> zeigt die zugehörigen spezifischen Abgasmengen. Diese sind brennstoffabhängig und steigen entsprechend der Gl. (2-40) linear mit der Luftzahl an. Die Dichte des Verbrennungsgases ist in <u>Bild 2-8</u> gezeigt. Heizöl und Erdgas ergeben eine niedrigere Dichte als Luft, Anthrazitkohle und Gichtgas eine höhere Dichte.

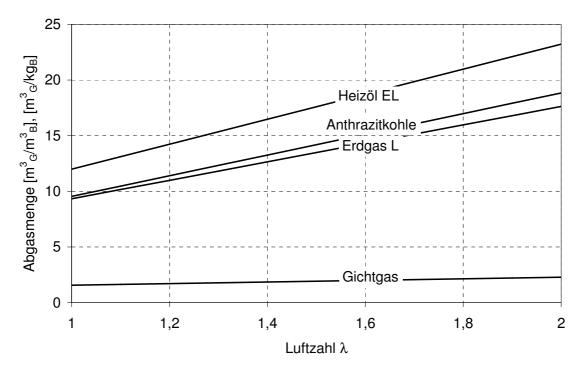


Bild 2-7: Spezifische Verbrennungsgasmenge

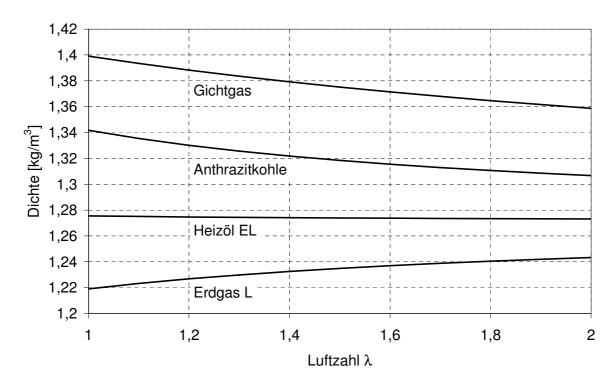


Bild 2-8: Normdichte des Verbrennungsgases

Für die Berechnung der Abgaskonzentration werden im Folgenden einige Beispiele gegeben.

#### Beispiel 2-1 (Erdgas H):

Das Erdgas H mit der Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1 (93 %  $CH_4$ , 5 %  $C_2H_6$ , 1 %  $CO_2$ , 1 %  $N_2$ ) soll mit Luft von 15 °C und einer relativen Feuchte von 60 % in einem Industrieofen bei einer Luftzahl von 1,1 verbrennt werden. Was ergibt sich als spezifische Abgasmenge und wie hoch sind die Konzentrationen von  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  und  $N_2$  im feuchten und trockenen Abgas?

#### Lösung:

Für den spezifischen stöchiometrischen Sauerstoffbedarf ergibt sich aus Gleichung (2-1)

$$\tilde{O} = 0.93 \cdot 2 + 0.05 \cdot 3.5 = 2.035 \,\text{m}^3 \,\text{O}_2 \,/\, \text{m}^3 \,\text{B}$$
.

Aus Gleichung (2-4) folgt für den stöchiometrischen Luftbedarf

$$\tilde{L} = 2.035/0.21 = 9.69 \,\mathrm{m}^3 \mathrm{L/m}^3 \mathrm{B}$$
.

Für den Sattdampfdruck bei 15 °C ergibt sich Gleichung (2-26)

$$p_{H_{2}O gl} = 0.017 bar$$

und damit aus Gleichung (2-25) für den Wassergehalt in der Luft

$$\tilde{x}_{H,O,L} = 0.017 \cdot 0.6 = 0.01$$
.

Für die spezifische Gasmengen der Komponenten ergeben sich für C aus Gleichung (2-7)

$$\tilde{v}_C = 0.93 + 2 \cdot 0.05 = 1.03 \,\mathrm{m}^3 \mathrm{C} / \mathrm{m}^3 \mathrm{B}$$

für H<sub>2</sub> aus Gleichung (2-8)

$$\tilde{v}_{H_2} = 2 \cdot 0.93 + 3 \cdot 0.05 + 0.01 \cdot 1.1 \cdot 9.69 = 1.86 + 0.15 + 0.11 = 2.12 \,\text{m}^3\text{H}_2 / \text{m}^3\text{B}$$

(Der Anteil der Luftfeuchte ist also vergleichsweise gering), für den Überschusssauerstoff aus Gleichung (2-40)

$$\tilde{v}_{O_2}^* = (1,1-1) \cdot 9,69 \cdot 0,21 = 0,20 \,\text{m}^3\text{O}_2 / \text{m}^3\text{B}$$

und für den Stickstoff aus Gleichung (2-10)

$$\tilde{v}_{N_2} = 0.01 + 0.79 \cdot 1.1 \cdot 9.69 = 8.43 \,\text{m}^3 \text{N}_2 / \text{m}^3 \text{B}$$
.

Für die gesamte spezifische Abgasmenge folgt somit aus Gleichung (2-41)

$$\tilde{v} = 1.03 + 2.12 + 0.20 + 8.43 = 11.78 \,\mathrm{m}^3\mathrm{G}/\mathrm{m}^3\mathrm{B}$$

und für die trockene Abgasmenge aus Gleichung (2-46)

$$\tilde{v}_{tr} = 11,78 - 2,12 = 9,66 \,\mathrm{m}^3 \mathrm{G} \,\mathrm{tr} / \mathrm{m}^3 \mathrm{B}$$
.

Für die Konzentrationen erhält man schließlich für das feuchte Abgas aus Gleichung (2-42)

$$\widetilde{x}_{CO_2} = \frac{1,03}{11,78} = 8,7\%$$
,  $\widetilde{x}_{H_2} = \frac{2,12}{11,78} = 18,0\%$ ,  $\widetilde{x}_{O_2} = \frac{0,20}{11,78} = 1,7\%$ ,  $\widetilde{x}_{N_2} = \frac{8,43}{11,78} = 71,6\%$ 

und für das trockene Abgas aus Gleichung (2-48)

$$\widetilde{x}_{CO_2tr} = \frac{1,03}{9.66} = 10,7\%$$
,  $\widetilde{x}_{O_2tr} = \frac{0,20}{9.66} = 2,1\%$ ,  $\widetilde{x}_{N_2tr} = \frac{8,43}{9.66} = 87,2\%$ .

# Beispiel 2-2 (Heizöl EL)

Heizöl EL wird mit Luft von 1 °C bei einer Luftzahl von  $\lambda = 1,2$  in einem Kessel verbrannt. Die Zusammensetzung beträgt entsprechend Tabelle 2-1 86 % und 14 % H. Wie hoch ist die spezifische Abgasmenge und die Konzentrationen im feuchten und trockenen Abgas?

#### Lösung:

Zuerst wird wiederum der Luftbedarf ermittelt. Für den Sauerstoffbedarf ergibt sich nach Gleichung (2-3) mit  $\nu_C$  = 1 und  $\nu_H$  = 1/4

$$O = 0.86 \cdot 1.32/12 + 0.14 \cdot 0.25 \cdot 32/1 = 2.29 + 1.12 = 3.41 \text{ kg } O_2/\text{ kg B}$$
.

Mit der Massenkonzentration des Sauerstoffs von 0,232 nach Tabelle 2-4 ergibt sich aus Gleichung (2-5) für den Luftbedarf

$$L = 3.41/0.232 = 14.7 \text{ kg L/kg B}$$
.

Für die zugeführten spezifischen Molmengen (Im Normzustand) erhält man mit der molaren Dichte Gleichung (2-15) mit 0,0446 kmol/Nm<sup>3</sup> aus Gleichung (2-16)für en Kohlenstoff

$$v_C = 0.86/12/0.0446 = 1.61 \,\mathrm{m}^3 \,\mathrm{C/kg}\,\mathrm{B}$$

aus Gleichung (2-17) für den Wasserstoff (die Luftfeuchte kann auf Grund der geringen Temperatur vernachlässigt werden)

$$v_{H_2} = (0.5 \cdot 0.14/1)/0.0446 = 1.57 \,\mathrm{m}^3 \mathrm{H}_2/\mathrm{kg}\,\mathrm{B}$$

aus Gleichung (2-19) für den Stickstoff

$$v_{N_2} = (0.768 \cdot 1.2 \cdot 14.7 / 28) / 0.0446 = 10.85 \,\mathrm{m}^3 \mathrm{N}_2 / \mathrm{kg} \,\mathrm{B}$$

und aus Gleichung (2-43) für den Überschusssauerstoff

$$v_{O_2}^* = (1,2-1) \cdot 14,7 \cdot 0,232/32/0,0446 = 0,48 \,\mathrm{m}^3 O_2/\mathrm{kg}\,\mathrm{B}$$
.

Für die gesamte Gasmenge folgt damit aus Gleichung (2-44)

$$v = 1.61 + 1.57 + 10.85 + 0.48 = 14.51 \text{ m}^3\text{G/m}^3\text{B}$$

und für die trockene Gasmenge aus Gleichung (2-47)

$$v_{tr} = 14,51 - 1,57 = 12,94 \,\mathrm{m}^3\mathrm{G}\,\mathrm{tr}/\mathrm{m}^3\mathrm{B}$$
.

Die Konzentrationen betragen somit im feuchten Gas entsprechend Gleichung (2-4)

$$\tilde{x}_{CO_2} = \frac{1,61}{14,51} = 11,1\%$$
,  $\tilde{x}_{H_2O} = \frac{1,57}{14,51} = 10,8\%$ ,  $\tilde{x}_{O_2} = \frac{0,48}{14,51} = 3,3\%$ ,  $\tilde{x}_{N_2} = \frac{10,85}{14,51} = 74,8\%$ 

und im trockenen Gas entsprechend Gleichung (2-49)

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\text{CO}_2\text{tr}} = \frac{1.61}{12.94} = 12.4\%, \ \widetilde{\mathbf{x}}_{\text{O}_2\text{tr}} = \frac{0.48}{12.94} = 3.7\%.$$

Für die Dichte des Verbrennungsgases gilt nach Gleichung (2-45) mit den Dichten in  $kg/m^3$  von 1,90 für  $CO_2$ , 0,78 für  $H_2O$ , 1,38 für  $O_2$  und 1,21 für  $N_2$ 

$$\rho = 0.111 \cdot 1.90 + 0.108 \cdot 0.78 + 0.033 \cdot 1.38 + 0.748 \cdot 1.21 = 1.24 \text{ m}^3 / \text{kg G}.$$

# Beispiel 2-3 (feste Brennstoffe)

Man berechne die spezifische Abgasmenge und die Konzentrationen von  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $O_2$  im Abgas einer Feuerung mit Braunkohlenstaub als Brennstoff. Die Zusammensetzung des wasser- und aschefreien Braunkohlenstaubs ist zu 70 % C, 5 % H, 24 % O, 1 % N, 10 % flüssiges Wasser und 7 % Asche gemessen worden. Die Luftzahl ist zu 1,28 eingestellt worden, der Wassergehalt der Luft beträgt 0,7 Mas %.

Zur Lösung werden zunächst der Sauerstoff- und Luftbedarf ermittelt. Aus Gleichung (2-3) ergibt sich für den O<sub>2</sub>-Bedarf

$$O = 0.70 \cdot 1 \cdot 32/12 + 0.05 \cdot 1/4 \cdot 32/1 - 0.24 = 1.87 + 0.40 - 0.24 = 2.03 \text{ kg } O_2/\text{kg B waf}$$

und aus Gleichung (2-5) für den Luftbedarf

$$L = 2.03/0.232 = 8.75 \text{ kg L/k B waf}$$
.

Die zugeführten Molenströme (im Normzustand) betragen mit der molaren Dichte von 0,0446 kmol/m³ i.N. für C nach Gleichung (2-16)

$$v_C = 0.70/12/0.0446 = 1.308 \,\mathrm{m}^3 \mathrm{C/kg} \,\mathrm{Bwaf}$$

für H<sub>2</sub> aus Gleichung (2-17)

$$v_{H_2} = (1/2 \cdot 0.05/1 + 0.10/12 + 0.007 \cdot 1.28 \cdot 8.75/12)/0.0446$$
  
= 0.561 + 0.187 + 0.146 = 0.894 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/kg B waf

für N<sub>2</sub> aus Gleichung (2-19)

$$v_{N_2} = (1/2 \cdot 0.01/14 + 0.768 \cdot 1.28 \cdot 8.75/28)/0.0446$$
  
= 0.008 + 6.888 = 6.896 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub> / kg B waf

und für den Überschusssauerstoff aus Gleichung (2-43)

$$v_{O_2}^* = (1,28-1) \cdot 8,75 \cdot 0,232/32/0,046 = 0,398 \,\mathrm{m}^3 O_2/\mathrm{kg} \,\mathrm{B} \,\mathrm{waf}$$
.

Für die gesamte spezifische Abgasmenge folgt somit aus Gleichung (2-44)

$$v = 1,308 + 0,894 + 6,896 + 0,398 = 9,496 \,\mathrm{m}^3\mathrm{G}/\mathrm{kg}\,\mathrm{B}\,\mathrm{waf}$$
.

Für die Konzentrationen erhält man schließlich im feuchten Abgas aus Gleichung (2-42)

$$\widetilde{x}_{CO_2} = \frac{1,308}{9,496} = 13,8\%$$
,  $\widetilde{x}_{H_2O} = \frac{0,894}{9,496} = 9,5\%$ ,  $\widetilde{x}_{O_2} = \frac{0,398}{9,496} = 4,2\%$ ,  $\widetilde{x}_{N_2} = \frac{6,896}{9,496} = 72,6\%$ 

und im trockenen Abgas aus Gleichung (2-47) und (2-49)

$$\widetilde{x}_{CO_2 tr} = \frac{1,308}{9,496 - 0.894} = 15,2\%, \ \widetilde{x}_{O_2 tr} = \frac{0,398}{9,496 - 0.894} = 4,6\%.$$

# 2.3.5 Unterstöchiometrische Zusammensetzung

Bei unterstöchiometrischer Verbrennung kann der Sauerstoff im Gas entsprechend Bild 2-2 vernachlässigt werden. Das Gas besteht dann aus den Komponenten  $CO_2$ ,  $H_2O$ , CO,  $H_2$  und  $N_2$ . Zur Berechnung dieser fünf Komponenten stehen die vier Molbilanzen und die Gleichgewichtsbeziehung (2-35)  $CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$  zur Verfügung. Hieraus folgt für die  $CO_2$ -Konzentrationen

$$\tilde{x}_{CO_2} = -\frac{A}{2} + \left(\frac{A^2}{4} - B\right)^{1/2}$$
 (2-50)

mit

$$A = \frac{\widetilde{v}_{C} + \widetilde{v}_{H_{2}} - 2 \cdot \widetilde{v}_{O_{2}} (1 - K_{1})}{\widetilde{v} \cdot (1 - K_{1})}$$

(2-51)

$$B = \frac{K_1 \cdot \tilde{v}_C \cdot (\tilde{v}_C - 2 \cdot \tilde{v}_{O_2})}{\tilde{v}^2 \cdot (1 - K_1)}$$

und für die übrigen Konzentrationen

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{CO}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}} - \widetilde{\mathbf{v}} \cdot \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{CO}_{2}}}{\widetilde{\mathbf{v}}}$$
 (2-52)

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} = \frac{2 \cdot \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{O}_{2}} - \widetilde{\mathbf{v}} \cdot \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{CO}_{2}} - \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}}}{\widetilde{\mathbf{v}}} \tag{2-53}$$

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{H}_{2}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}} \cdot \widetilde{\mathbf{x}}_{\mathrm{CO}_{2}} + \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{C}} - 2 \cdot \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{O}_{2}} + \widetilde{\mathbf{v}}_{\mathrm{H}_{2}}}{\widetilde{\mathbf{v}}}$$
(2-54)

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{\mathbf{N}_{2}} = \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{N}_{2}}}{\widetilde{\mathbf{v}}} \tag{2-55}$$

mit den zugeführten Molmengen  $\tilde{\nu}_C$ ,  $\tilde{\nu}_{H_2}$ ,  $\tilde{\nu}_{O_2}$ ,  $\tilde{\nu}_{N_2}$  nach den Gln. (2-7) bis (2-10). Aus Gl. (2-26) folgt für die spezifische Gasmenge

$$\widetilde{v} = \widetilde{v}_{C} + \widetilde{v}_{H_2} + \widetilde{v}_{N_2}. \tag{2-56}$$

Bei flüssigen und festen Brennstoffen ist analog  $\tilde{v}_i$  durch  $v_i$  zu ersetzen.

In <u>Bild 2-9</u> ist die Verbrennungsgaszusammensetzung beispielhaft für Erdgas bei zwei Temperaturen gezeigt. Da die Gleichgewichtszahl  $K_1$  nach Bild 2-1 nur schwach temperaturabhängig ist, gilt dies auch für die Konzentrationen.

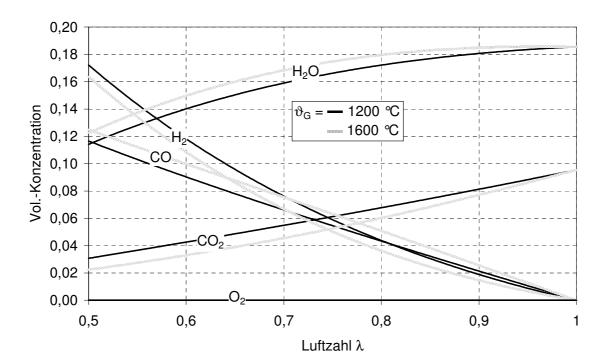


Bild 2-9: Verbrennungsgaszusammensetzung bei unterstöchiometrischer Verbrennung von Erdgas L

#### Beispiel 2-4

Das Erdgas H aus Beispiel 2-1 soll zur Reduzierung der  $NO_x$ -Emission zweistufig verbrannt werden. In der ersten Stufe wird dazu eine Luftzahl von 0,85 eingestellt. Auf Grund der Prozessbedingungen ergibt sich eine Gastemperatur von 1400 °C. Gegeben ist wie zuvor als Zusammensetzung des Erdgases 93 %  $CH_4$ , 5 %  $C_2H_6$ , 1 %  $CO_2$ , 1 %  $N_2$ , als Lufttemrpatur 15 °C und als relative Feuchte 60 %.

Frage: Wie hoch ist die spezifische Abgasmenge und wie hoch sind die Konzentrationen von  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  und CO?

# Lösung:

Mit den Werten aus Beispiel 2-1 für die zugeführten Molmengen von C, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> folgt aus Gl. (2-56) für die spezifische Gasmenge

$$\tilde{v} = \tilde{v}_c + \tilde{v}_{H_2} + \tilde{v}_{N_3} = 1,03 + 2,12 + 8,43 = 11,58 \text{m}^3 \text{G} / \text{m}^3 \text{B}.$$

Entsprechend den Gleichungen (2-50) bis (2-54) wird zusätzlich noch die zugeführte Molmenge von Sauerstoff benötigt. Nach Gleichung (2-9) ergibt sich hierfür mit der Wasserdampfkonzentration von  $1\,\%$ 

$$\tilde{v} = 0.01 + 0 + (0.21 + 1/2 \cdot 0.01) \cdot 0.85 \cdot 9.69 = 1.78 \,\text{m}^3\text{O}_2 \,/\,\text{m}^3\text{B}$$
.

Weiterhin wird die Gleichgewichtszahl der homogenen Wassergasreaktion  $CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$  bei 1400 °C benötigt. Für die freie Enthalpie dieser Reaktion erhält man aus Gleichung (2-30) mit den Werten aus Tabelle 2-6

$$\Delta \widetilde{G} = \Delta \widetilde{G}_0 \cdot \left( 1 + m \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \right] \right) = -28.6 \frac{kJ}{mol} \cdot \left( 1 + 0.6564 \left[ 1 - \left( \frac{1673}{298} \right)^{0.7133} \right] \right) = 16895 \, kJ / \, kmol \, .$$

Damit folgt aus Gleichung (2-28) für die Gleichgewichtszahl

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-16895 \,\text{kJ/kmol}}{8,314 \,\text{kJ/kmol/K} \cdot 1673 \,\text{K}}\right) = 0,297.$$

Aus den Gleichungen (2-51) und (2-52) erhält man A = 0,0795 und  $B = -8,2 \cdot 10^{-3}$  und damit schließlich aus der Gliederung (2-50) und den Gleichungen (2-52) bis (2-54) für die Konzentration

$$\widetilde{x}_{CO_2} = 5.9 \%, \ \widetilde{x}_{CO} = 3.0 \%, \ \widetilde{x}_{H_2O} = 15.9 \%, \ \widetilde{x}_{H_2} = 2.4 \%.$$

# 2.3.6 Bestimmung der Luftzahl

Die zugeführte Luftmenge wird in der Regel nicht gemessen, da die Messung aufwändig ist und Druckverlust benötigt, was eine höhere Gebläseleistung zur Folge hat. Zudem tritt Luft oftmals auch durch Türen und Undichtigkeiten der Feuerung ein. Daher ist es üblich, die Luftzahl aus der Messung der O<sub>2</sub>- oder CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas zu bestimmen, was aus den Bildern 2-4 bis 2-6 ersichtlich ist.

Für die Abhängigkeit der spezifischen Abgasmenge von der Luftzahl ergibt sich mit den Gleichungen (2-7) bis (2-10) aus Gleichung (2-24)

$$\widetilde{v} = \widetilde{v}_{C} + \widetilde{v}_{H_{ost}} + \widetilde{v}_{N_{ost}} + (\lambda - 1) \cdot \widetilde{L}$$
(2-57)

bzw. mit den Gleichungen (2-16) bis (2-19)

$$\widetilde{v} = v_{C} + v_{H_{2}st} + v_{N_{2}st} + (\lambda - 1) \cdot L \cdot \frac{1}{\rho}. \tag{2-58}$$

Hierin bedeutet der Index st, dass die zugeführten Mole für den stöchiometrischen Fall, d. h. für  $\lambda = 1$ , gelten. Aus den Gleichungen (2-39) und (2-40) folgt damit zur Bestimmung mit der O<sub>2</sub>-Konzentration

$$\lambda = 1 + \frac{\widetilde{x}_{O_2}}{\widetilde{x}_{O_2L} - \widetilde{x}_{O_2}} \cdot \frac{\widetilde{v}_C + \widetilde{v}_{H_2st} + \widetilde{v}_{N_2st}}{\widetilde{L}}$$
 (2-59)

bzw. aus den Gleichungen (2-42) und (2-43)

$$\lambda = 1 + \frac{\widetilde{x}_{O_2}}{\widetilde{x}_{O,L} - \widetilde{x}_{O_2}} \cdot \frac{v_C + v_{H_2st} + v_{N_2st}}{L} \cdot \rho.$$
 (2-60)

Wird die O<sub>2</sub>-Konzentration im trockenen Abgas gemessen, folgt entsprechend

$$\lambda = 1 + \frac{\widetilde{\mathbf{x}}_{O_2 \text{tr}}}{\widetilde{\mathbf{x}}_{O_1} - \widetilde{\mathbf{x}}_{O_2 \text{tr}}} \cdot \frac{\widetilde{\mathbf{v}} + \widetilde{\mathbf{v}}_{N_2 \text{st}}}{\widetilde{\mathbf{L}}}$$
 (2-61)

bzw.

$$\lambda = 1 + \frac{\widetilde{x}_{O_2 tr}}{\widetilde{x}_{O_2 L} - \widetilde{x}_{O_2 tr}} \cdot \frac{\upsilon + \upsilon_{N_2 st}}{L} \cdot \rho.$$
 (2-62)

Ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration aus der Messung bekannt, ergibt sich für die Luftzahl entsprechend aus den Gleichungen (2-39) und (2-40) unter Berücksichtigung von Gleichung (2-57)

$$\lambda = 1 + \frac{\widetilde{v}_{C} - \widetilde{x}_{CO_{2}} \cdot (\widetilde{v}_{C} + \widetilde{v}_{H_{2}st} + \widetilde{v}_{N_{2}st})}{\widetilde{x}_{CO_{2}} \cdot \widetilde{L}}$$
(2-63)

und

$$\lambda = 1 + \frac{\widetilde{v}_{C} - \widetilde{x}_{CO_{2}tr} \cdot (\widetilde{v}_{C} + \widetilde{v}_{N_{2}st})}{\widetilde{x}_{CO_{2}tr} \cdot \widetilde{L}}.$$
(2-64)

Für fest und flüssige Brennstoffe gilt entsprechend

$$\lambda = 1 + \frac{v_C - \widetilde{\mathbf{x}}_{CO_2} \cdot \left(v_C + v_{H_2st} + v_{N_2st}\right)}{\widetilde{\mathbf{x}}_{CO_2} \cdot L}$$
 (2-65)

bzw.

$$\lambda = 1 + \frac{v_C - \tilde{x}_{CO_2 tr} \cdot (v_C + v_{N_2 st})}{\tilde{x}_{CO_2 tr} \cdot L}.$$
(2-66)

# Beispiel 2-5 (Methanol)

Im Abgas einer Methanolfeuerung wird ein  $CO_2$ -Gehalt im trockenen Abgas von 10,5 % gemessen. Wie groß ist die Luftzahl und die gesamte Abgasmenge?

Zur Berechnung der Luftzahl nach Gleichung (2-66) wird der Luftbedarf und die zugeführten Molmengen von C und N<sub>2</sub> für den stöchiometrischen Fall benötigt. Der Sauerstoffbedarf beträgt entsprechend der Zusammensetzung nach Tabelle 2-1 und entsprechend Tabelle 2-3

$$O = 0.375 \cdot 1 \cdot 32/12 + 0.125 \cdot 1/4 \cdot 32/1 - 0.5 = 1 + 1 - 0.5 = 1.5 \text{ kg } O_2/\text{ kg B}$$
.

Der Luftbedarf beträgt nach Gleichung (2-5)

$$L = 1.5/0.23 = 6.47 \text{ kg L/kg B}$$
.

Für die zugeführte Menge an C erhält man aus Gleichung (2-16) mit der molaren Dichte von 0,0446 kmol/m³ i. N.

$$v_C = 0.375/12/0.0446 = 0.701 \text{ m}^3 \text{ C/kg B}$$

und an N<sub>2</sub> aus Gleichung (2-19)

$$v_{N_{2st}} = 0 + 0.768 \cdot 6.47 / 28 / 0.0446 = 3.979 \,\text{m}^3 N_2 / \text{kg B}$$
.

Für die Luftzahl ergibt sich dann aus Gleichung (2-66)

$$\lambda = 1 + \frac{0.701 - 0.105 \cdot (0.701 + 3.979)}{0.105 \cdot 6.47} = 1.31.$$

# 2.3.7 Wassertaupunkt

Bei der Abkühlung des Abgases kommt es zu einer Kondensation des darin enthaltenen Wasserdampfes, sowie der mit der Temperatur abnehmende Sättigungs- oder Gleichgewichtsdruck  $p_{gl}(\vartheta_t)$  den Partialdruck des Wasserdampfes  $p_{H_2O}$  unterschreitet. Die zugehörige Temperatur heißt Taupunkttemperatur  $\vartheta_t$ . Zu deren Ermittlung muss also der Partial- und Gleichgewichtsdruck berechnet werden.

Für das Verhältnis der Partialdrücke vom Wasserdampf und trockenem Gas gilt

$$\frac{p_{\rm H_2O}}{p_{\rm Gtr}} = \frac{p_{\rm H_2O}}{p - p_{\rm H_2O}} = \frac{\widetilde{\upsilon}_{\rm H_2O}}{\widetilde{\upsilon}_{\rm tr}},$$
(2-67)

wobei p der Gesamtdruck ist. Hieraus folgt

$$p_{H_2O} = p \cdot \frac{1}{1 + \frac{\tilde{v}_{tr}}{\tilde{v}_{H,O}}} \approx p \cdot \frac{\tilde{v}_{H_2O}}{\tilde{v}_{tr}} . \tag{2-68}$$

Für die Feuchte des Abgas in Massenprozent erhält man dann

$$x_{H_{2O}} = \frac{p_{H_{2O}}}{p - p_{H,O}} \cdot \frac{R_{L}}{R_{H,O}}$$
 (2-69)

wobei als Gaskonstante des Abgases näherungsweise die der trockenen Luft eingesetzt werden kann. Die Feuchte des Abgases ist in <u>Bild 2-10</u> beispielhaft für die drei typischen Brennstoffe gezeigt, und zwar mit und ohne Berücksichtigung der mit der Verbrennungsluft eingebrachten Feuchte. Nur für genauere Berechnungen sollte also der Luftwasserdampf insbesondere bei hohen Luftfeuchten berücksichtigt werden.

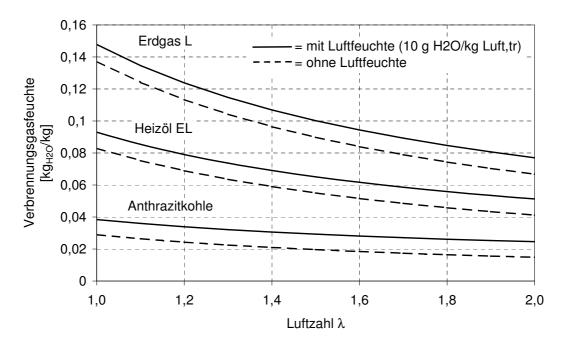


Bild 2-10: Feuchte im Verbrennungsgas

Der Gleichgewichtsdruck ist durch Gl. (2-26) gegeben. Aus der Bedingung  $p_{gl} = p_{H_2O}$  ergibt sich dann für die Taupunkttemperatur

$$T_{t} = \left[ \frac{1}{T_{0}} + \frac{R_{H_{2}O}}{\Delta h} \cdot \ln \frac{p_{0}}{p_{H_{2}O}} \right]^{-1}$$
 (2-70)

Diese ist in <u>Bild 2-11</u> dargestellt. Demnach liegt der Taupunkt umso höher je niedriger die Luftzahl ist. Erdgas besitzt die höchsten Taupunkttemperaturen.

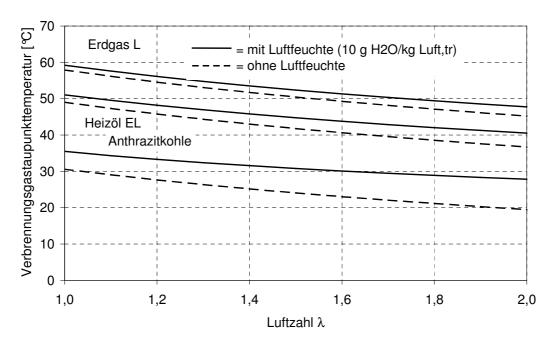


Bild 2-11: Taupunkttemperatur vom Verbrennungsgas