

Technische Universität München
Institut für Energietechnik

Lehrstuhl für Thermodynamik

Sub-ppm-NO_x-Verbrennungsverfahren für Gasturbinen

Jochen Robert Brückner-Kalb

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

DOKTOR-INGENIEURS

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Nikolaus A. Adams

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner, Universität Stuttgart

Die Dissertation wurde am 18.09.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 16.04.2008 angenommen.

Für Dagmar

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München während meiner Tätigkeit zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter und dann als wissenschaftlicher Assistent. Die „Anschubfinanzierung“ für das erste Jahr dieses Projektes wurde dankenswerterweise von ALSTOM Power (Schweiz) übernommen.

Ich habe mich immer gefreut, für meine Promotion eine Arbeit machen zu dürfen, die möglicherweise ein wenig dazu beiträgt, die technische Nutzenergiegewinnung umweltverträglicher zu gestalten – und freue mich nun umso mehr, die Ergebnisse vorlegen zu können.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.–Ing. Thomas Sattelmayer für die Betreuung, seine stetige Unterstützung, sein reges Interesse an meiner Arbeit, die wegweisenden Diskussionen und für die Übernahme des Hauptreferates. Herrn Professor Dr.–Ing. Manfred Aigner danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und Herrn Professor Dr.–Ing. Nikolaus A. Adams für den Vorsitz bei der mündlichen Prüfung.

Weiterhin möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Thermodynamik danken für die wohlwollende fachliche und persönliche Unterstützung meiner Anliegen und die angenehme freundschaftliche Atmosphäre, an der auch die Lehrstuhlleitung ihren Anteil hat. Insbesondere danke ich hier auch meinem langjährigen Bürokollegen und Freund, Herrn Stefan Bäßler, wie auch seiner „Büroplatznachfolgerin“ Frau Yixiang Liao für die heitere Stimmung über unseren Schreibtischen.

Neben dieser Arbeit habe ich die Vorlesung Wärmetransportphänomene betreut, wobei ich Herrn Professor Wolfgang Polifke, Ph.D. für die freundschaftliche und gute Zusammenarbeit danke. Für die sehr gute Kooperation in Sachen Prüfungsdurchführung danke ich den Herren Christoph Heinz, Dr.–Ing. Thomas Lex, Dr.–Ing. Marcus Pöschl und Thomas Steinhilber.

Mit tatkräftiger Hilfe haben auch folgende Personen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen: Herr Prof. Dr. Eduard Shafranovsky von der russi-

schen Akademie der Wissenschaften in Moskau, der als Gastwissenschaftler regelmäßig am Lehrstuhl für Thermodynamik arbeitet, sowie meine ehemaligen Studenten (der Einfachheit halber in alphabetischer Reihenfolge) Flor Oreida Cantú de la Garza, Christos Chasapopoulos, Johannes Durzok, Sami Husein Morgado, Christian Kappes, Michael Klauke, Michael Krösser, Tobias Lautenschlager, Christian Napravník und Ingo Stotz. Ebenfalls einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit brachten die intensiven Diskussionen mit Herrn Dr.-Ing. Christoph Hirsch. Herr Udo Glückert hat sich in der Schlussphase des Projekts um die weitere Versuchsdurchführung verdient gemacht. Ihnen allen möchte ich hiermit herzlich danken.

Selbstverständlich hat diese Arbeit auch stark profitiert von der tatkräftigen Unterstützung durch die Mitarbeiter sowohl der mechanischen und der elektrischen Werkstatt des Lehrstuhls in technischen Belangen, als auch durch die immer freundlichen Sekretärinnen des Lehrstuhls in administrativen Dingen.

Für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit möchte ich an dieser Stelle Herrn Thomas Steinhilber danken.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie. Meinen Eltern Christine und Hans-Joachim Kalb, sowie meinem Großvater Roman Schmid danke ich für die Unterstützung und den Rückhalt während meiner gesamten Ausbildung, die für die Erreichung des Ziels auch dieser Arbeit unersetzlich waren.

Nicht zuletzt gebührt mein herzlicher Dank meiner lieben Frau Dagmar, die durch ihre ausdauernde Unterstützung, ihr Interesse, ihre Geduld und ihr Verständnis viel zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ismaning, im September 2007

Jochen R. Brückner-Kalb

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Überlegungen zur Zukunft verbrennungsbasierter Energiesysteme	1
1.2	Toxische Luftschadstoffe: Wirkung und Emissionsminderung . .	3
1.2.1	Auswirkungen der Schadstoffemissionen auf lebende Organismen	3
1.2.2	Einflüsse auf das Emissionsverhalten von Verbrennungssystemen	5
1.3	Zielsetzung und Struktur der Arbeit	8
2	Grundlagen der Reduzierung von Stickoxid-Emissionen	11
2.1	Mechanismen der Stickoxidbildung	12
2.1.1	Erweiterter Zeldovich-Mechanismus (Thermisches NO) .	13
2.1.2	Fenimore-Mechanismus (Promptes NO)	14
2.1.3	N ₂ O-Mechanismus	14
2.1.4	NNH-Mechanismus	15
2.1.5	Aus Brennstoff-Stickstoff erzeugtes NO	16
2.1.6	NO ₂ -Mechanismus	16
2.1.7	Folgerungen für die NO _x -Emissionsreduktion	17
2.2	Verdünnte Verbrennung zur NO _x -Emissionsreduktion	19
2.2.1	Zum Phänomen der Selbstzündung	22
2.2.2	Überblick über verschiedene technische Konzepte	24
2.2.2.1	Sequenzielle Verbrennung	25
2.2.2.2	Rezirkulation durch Hochgeschwindigkeitseindüsung und/oder eine spezielle Brennkammergeometrie	27

2.2.3	Das Konzept des „Sub-ppm-NO _x -Brenners“	31
2.2.3.1	Der Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM)	32
2.2.3.2	Zum CO-Ausbrand	34
3	Simulation des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM)	37
3.1	Strömungsmechanische Machbarkeitsstudie	37
3.1.1	Modellierung des Verbrennungsprozesses	38
3.1.2	Ergebnisse der CFD-Studie	42
3.2	Untersuchungen zur chemischen Reaktionskinetik	57
3.2.1	Modellierung als Netzwerk idealisierter chemischer Reaktoren	57
3.2.1.1	Die verwendeten idealisierten Reaktoren	58
3.2.1.2	Das Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk	62
3.2.1.3	Das zyklische Reaktornetzwerk	66
3.2.1.4	Verwendete Reaktionsmechanismen und Parameter	68
3.2.2	Das Zündverhalten des VZPM	69
3.2.2.1	...im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk	69
3.2.2.2	...im zyklischen Reaktornetzwerk	83
3.2.3	Die NO _x -Emissionen des VZPM	87
3.2.3.1	...im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk	87
3.2.3.2	...im zyklischen Reaktornetzwerk	97
3.3	Folgerungen aus den Simulationsergebnissen	99
4	Die Versuchsanlage	103
4.1	Aufbau des Brennkammer-Teststands	103
4.1.1	Brennkammer-Design	103
4.1.2	Peripherie	109
4.2	Der Wirbel-Vormischinjektor (WVMI)	111
4.2.1	Experimentelle Optimierung	113
4.2.2	Datenauswertung und Auslegung	118
4.3	Die Abgasanalyseanlage	125
4.3.1	Bestimmung der Luftzahl	125

4.3.2	Der NO _x -Analysator	127
4.3.2.1	Funktionsprinzip	128
4.3.2.2	Korrektur der Rohdaten	129
5	Betriebscharakteristika der Experimentalbrennkammer	131
5.1	Betriebsverhalten an der mageren Verlöschgrenze im Betrieb mit Erdgas	135
5.1.1	Charakterisierung der mageren Verlöschgrenze	136
5.1.2	Mechanismus des mageren Verlöschens	142
5.2	Emissionsverhalten bei perfekter Vormischung	149
5.2.1	Emissionen nahe der mageren Verlöschgrenze	149
5.2.2	Optimale Frischgas-Injektionsrichtung	155
5.2.3	Emissionen bei höheren adiabaten Flammentemperaturen	156
5.2.3.1	Stickoxidemissionen	157
5.2.3.2	Kohlenmonoxidemissionen	161
5.3	Emissionsverhalten bei technischer Vormischung	165
5.3.1	Betrieb mit Erdgas	166
5.3.1.1	Optimale Brennstoffdüse: $d_D = 2,5$ mm	166
5.3.1.2	Vergleichsfall: $d_D = 3,2$ mm	174
5.3.1.3	Folgerungen und Bemerkungen	177
5.3.2	Betrieb mit Erdgas-Wasserstoff-Mischungen	179
5.4	Folgerungen für den Betrieb des VZPM	187
5.4.1	Zusammenfassung der Betriebscharakteristika	187
5.4.2	Druckverlust an Brennkammer und Injektoren	190
6	Struktur der Reaktionszone	191
6.1	Die Messmethoden	192
6.1.1	Konventionelle Sonden	192
6.1.2	Laser-optische Messmethoden	194
6.2	Ergebnisse der Sondenmessungen	195
6.2.1	Das Temperaturfeld	196
6.2.2	Verteilungen chemischer Spezies	200
7	Zusammenfassung	207
	Literaturverzeichnis	213

A Anhang zur Kinetik der Selbstzündung von Erdgas–Wasserstoff– Mischungen	229
B Anhang zur NO_x-Entstehung bei der Verbrennung von Erdgas– Wasserstoff–Mischungen	241

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

A	Empirische Konstante im EDM [-]
A	Fläche [m ²]
A	Präexponentieller Faktor in Arrhenius-Gleichung [(m ³ /mol) ^{$n-1$} /s]
a	Penetrationshöhe des Wirbelgenerators im WVMi [m]
B	Empirische Konstante im EDM [-]
$[B]_0$	Brennstoffkonzentration im Frischgas [kmol/m ³]
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei $p = \text{const.}$ [J/(kg K)]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
d_I	Innendurchmesser eines Injektorrohrs für Frischgas [mm]
d_D	Durchmesser der Brennstoffdüse im WVMi [mm]
E	Energie [J]
E_A	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
EI_X	Emissionsindex [kg/kWh]
ΔE_r	Aktivierungsenergie von Reaktion r [kJ/mol]
F_i	Sichtfaktor [-]
f	Mischungsbruch [-]
\bar{f}	Mittlerer Mischungsbruch [-]
g_i	Stoßkorrekturfaktor [-]
h	Plancksches Wirkungsquantum [Js]
h	Spezifische Enthalpie [J/kg]
ΔH	(Unterer) Heizwert [kJ/kg]
i	Fluoreszenzintensität [W/m ²]
i_{ref}	Referenz-Fluoreszenzintensität [W/m ²]
j	Impulsstromdichtenverhältnis [-]

K	Gleichgewichtskonstante [konsistente Einheiten]
K	Korrekturfaktor [–]
k	Turbulente kinetische Energie [m^2/s^2]
k	Ratenkonstante [$(\text{m}^3/\text{mol})^{n-1}/\text{s}$]
l	Länge der Mischzone im WVMI [m]
$l_{min,tr}$	Theor. minimaler Luftbedarf (trocken) [kmol/kmol]
l_{mix}	Charakteristische Mischungslänge im Brennraum [m]
M	Molare Masse [kg/kmol]
\bar{M}	Mittlere molare Masse eines Gemisches [kg/kmol]
M	Stoßpartner (Molekül)
m	Masse [kg]
m	Stöchiometrischer Index des Wasserstoffes [–]
\dot{m}	Frischgasmassenstrom [g/s]
\dot{m}	Massenstrom im Wasserkanal [kg/s]
N	Anzahl chem. Spezies [–]
N	Anzahl der umgebenden, strahlenden Flächen [–]
N_x	Anzahl der Pixel im Bild des WVMI–Austritts [–]
n	Reaktionsordnung [–]
n	Stöchiometrischer Index des Kohlenstoffes [–]
Nr_{zykl}	Nummer des betrachteten Zyklus [–]
P_{th}	Thermische Leistung [W]
p	Druck [Pa]
\dot{Q}	Wärmestrom [W]
R_u	Universelle Gaskonstante [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
T	Temperatur [K]
T_{eff,NO_x}	Effektive Verbrennungstemperatur, aus NO_x –Emission bestimmt [K]
T_a	Aktivierungstemperatur [K]
T_{ad}	Adiabate Gleichgewichtsflammentemperatur [K]
T_m	Mittlere Temperatur der Reaktionszone [K]
T_{mix}	Temperatur des Gemisches [K]
T_L	Temperatur des Brennkammer–Liners [K]
T_V	Frischgas–Vorheiztemperatur [K]
t	Zeitvariable [s]
t_{SZ}	Selbstzündzeit, Zündverzugszeit [s]

u'	Turbulente Geschwindigkeitsfluktuation [m/s]
V	Volumen [m ³]
V_{PSR}	Volumen des PSR [m ³]
v	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
v_{ax}	Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung [m/s]
v_{in}	Frischgas-Injektionsgeschwindigkeit [m/s]
$v_{min,tr}$	Theor. minimale Verbrennungsgasmenge (trocken) [kmol/kmol]
X_i	Chem. Spezies mit Index i im Reaktionsschema [-]
$[X_i]$	Konzentration der chem. Spezies mit Index i [kmol/m ³]
x	Ortsvariable [m]
Y	Massenbruch [-]

Griechische Buchstaben

α	Inklinationswinkel des WVMi-Mischerflügels [°]
α	Wärmeübergangskoeffizient [W/(m ² K)]
β	Öffnungswinkel des WVMi-Mischerflügels [°]
β	Temperaturexponent [-]
$\Delta...$	Differenzwert von ... [konsistente Einheiten]
$\Delta...$	Messunsicherheit von ... [konsistente Einheiten]
χ	Molenbruch [-]
$\chi_{\text{CO,GGW}}$	Stoffmengenanteil des CO im chem. Gleichgewicht [-]
χ_{Prod}	Anteil der Verbrennungsprodukte im Gemisch [-]
ϵ	Dissipationsrate der turb. kinet. Energie [m ² /s ³]
ϵ	Emissionsgrad [-]
η'	Ratenexponent (Vorwärtsreaktion) [-]
η''	Ratenexponent (Rückreaktion) [-]
λ	Luftzahl [-]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]
ν	Frequenz [1/s]
ν	Kinematische Viskosität [m ² /s]
ν'	Stöchiometrischer Koeffizient (Reaktanden) [-]
ν''	Stöchiometrischer Koeffizient (Produkte) [-]

ρ	Massendichte [kg/m ³]
σ_S	Stefan–Boltzmann–Konstante [W/(m ² K ⁴)]
σ_x	Räumliche Ungemischtheit [–]
$\sigma_{x,\max}$	Maximale räumliche Ungemischtheit [–]
$\sigma_{x,\text{norm}}$	Normierte räumliche Ungemischtheit [–]
τ	Aufenthaltszeit [s]
τ_{chem}	Charakteristisches chemisches Zeitmaß [s]
τ_{mix}	Charakteristisches Zeitmaß des Mischungsprozesses [s]
τ_{PSR}	Aufenthaltszeit im PSR [s]
τ_{turb}	Charakterist. Zeitskala der Turbulenz [s]
τ_{zykl}	Dauer eines Zyklus [s]
ζ_{WVMI}	Druckverlustkoeffizient des WVMI–Mischerflügels [–]
$\dot{\omega}$	Molare Produktionsrate einer Spezies [mol/(m ³ s)]

Indices

Abgas	Im Abgas
aus	Am Austritt
<i>ax</i>	In axialer Richtung
<i>b</i>	Rückreaktion
<i>BK</i>	Brennkammer
<i>chem</i>	chemisch
eff	Effektivwert
ein	Am Eintritt
<i>eq</i>	In chemischen Gleichgewicht (Equilibrium)
<i>f</i>	Dem Fluoreszin (Uranin–Lösung) im WVMI entsprechend
<i>f</i>	Vorwärtsreaktion
<i>f</i> = 0	Pixel mit Mischungsbruch gleich null
<i>f</i> = 1	Pixel mit Mischungsbruch gleich eins
<i>G</i>	Gasströmung
ges	Gesamtwert
GGW	Im chemischen Gleichgewicht
GRI	Mit GRI–Mech 3.0 [117] berechnet

<i>h</i>	Der Hauptströmung im WVMi entsprechend
<i>hg</i>	Im Hintergrundbild
<i>I</i>	Injektor für Frischgas
<i>LBO</i>	Nahe der mageren Löschgrenze
Luft	In Luft
MB	Mit Miller–Bowman–1989 [83] berechnet
<i>mb</i>	Im Messungsbild
max	Maximalwert
<i>mix</i>	In der Mischung
norm	Normierter Wert
Prod	(Verbrennungs–)Produkte
PSR	im PSR
<i>r</i>	Index chem. Reaktionen im Reaktionsschema
<i>ref</i>	Referenzwert
start	Start–, Anfangswert
<i>TE</i>	Thermoelement
<i>th</i>	thermisch
<i>X</i>	Bezüglich Schadstoff X
<i>x</i>	Entlang <i>x</i> –Koordinatenrichtung
<i>x</i>	Auf Bildpixel bezogen
zykl	Auf aktuellen Zyklus bezogen

Ähnlichkeitskennzahlen

Da	Damköhler–Zahl [–]
<i>j</i>	Impulsstromdichtenverhältnis [–]
Pr_t	Turbulente Prandtl–Zahl [–]
Re	Reynolds–Zahl [–]
Sc	Schmidt–Zahl [–]
Sc_t	Turbulente Schmidt–Zahl [–]

Akronyme

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CRN	Chemisches Reaktornetzwerk
EDM	<i>Eddy Dissipation Model</i>
EG	Erdgas
JSR	<i>Jet Stirred Reactor</i>
LBO	<i>Lean Blowout Limit</i> , magere Löschgrenze
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i> , Pfropfenströmungsreaktor
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
PSR	<i>Perfectly Stirred Reactor</i> , Ideal gerührter Strömungsreaktor
RSM	Reynolds-Spannungs-Modell
WVMI	Wirbel-Vormischinjektor
VV	Verdünnte Verbrennung
VZPM	Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung

1 Einleitung

Die Fertigstellung der vorliegenden Arbeit fällt in eine Zeit, da die Öffentlichkeit mit den schon eintretenden und noch zu erwartenden Auswirkungen des durch die anthropogenen CO₂-Emissionen maßgeblich gesteigerten Treibhauseffekts massiv konfrontiert wird [57]. Gleichzeitig ist aber die Versorgung mit nutzbarer Energie in der Bundesrepublik Deutschland, aber auch weltweit, noch auf absehbare Zeit von fossilen Primärenergieträgern und deren mit CO₂-Emissionen behafteter Verbrennung abhängig.

Daher muss es zunächst das technische Ziel sein, die verwendeten Verbrennungsprozesse so schadstoffarm zu gestalten, dass ihr Betrieb in effizienten, eventuell dezentral organisierten [64] Kraftwerken nach Möglichkeit ohne Abgasnachbehandlungsmaßnahmen auskommen kann, da diese die Gesamteffizienz zum Teil mindern oder die Anlage gar unwirtschaftlich machen können. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Verbrennungsverfahrens für gasförmige Brennstoffe wie Erdgas, das extrem wenig toxische Schadstoffe emittiert und in Gasturbinenkraftwerken angewandt werden kann.

1.1 Überlegungen zur Zukunft verbrennungsbasierter Energiesysteme

Im Jahr 2006 wurden für den Primärenergiebedarf in Deutschland unter anderen folgende Energieträger anteilig gebraucht [2]: Mineralöl zu 35,7%, Erdgas zu 22,8%, Steinkohle zu 13,0%, Braunkohle zu 10,9%, Kernenergie zu 12,6% und Wasser- bzw. Windkraft zu 1,3%. Im Vergleich dazu belaufen sich die Anteile der Energieträger an der Stromerzeugung am typischen Beispiel eines großen deutschen Versorgungsunternehmens [36] (Daten für 2005) auf: Kohle

zu 43,8%, Kernenergie zu 33,3%, Erdgas zu 10,7%, Wasserkraft zu 10,1% und Erdöl zu 0,5%. Momentan wird also der gesamte deutsche Energiebedarf zu mehr als 82% und der Bedarf für die Stromproduktion zu mehr als 55% aus der Verbrennung fossiler Energieträger gedeckt.

Da die Änderung der Versorgungsstruktur hin zu überwiegend regenerativen Energieträgern wohl noch Jahrzehnte benötigen wird, bleibt die Verfeuerung fossiler Brennstoffe weiterhin relevant. Hierbei ist unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes speziell der Brennstoff Erdgas von Interesse, da sich dieses mit vergleichsweise wenigen toxischen Emissionen verbrennen lässt. Auch seine auf den Heizwert bezogenen spezifischen CO₂-Emissionen sind relativ gering: um 23% geringer als diejenigen von Erdöl, oder gar um bis zu 53% geringer gegenüber Braunkohle [64].

Aber auch im Bereich der regenerativen Energien werden mit der energetischen Nutzung von Biomasse technische Verbrennungsprozesse wichtig sein. Durch Vergärung oder Vergasung aus Biomasse gewonnene Brenngase können zum Beispiel in Gasturbinen zur Erzeugung von Strom und Nutzwärme verwandt werden. Dabei scheint die Zukunft der Energieversorgung zumindest partiell in dezentralen Anlagen zu liegen [64]: Denn einerseits lässt die verhältnismäßig geringe Energiedichte von Biomasse lange Anfahrtswege zu Großkraftwerken unrentabel erscheinen, wobei jedoch noch nicht absehbar ist, zu welchem Anteil Biomasse tatsächlich zur Energieversorgung wird beitragen können. Ganz unabhängig von der Art des verwendeten Brennstoffes benötigt andererseits die inzwischen vermehrt geforderte Nutzung von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen die räumliche Nähe zu ihren jeweiligen Wärmeabnehmern.

Gerade für dezentrale Kraftwerke gilt aber, dass sich bedingt durch ihre geringere Anlagengröße und die damit verbundene Kostenstruktur im Verhältnis zu Großkraftwerken nur, wenn überhaupt, ein wesentlich geringerer Aufwand der Abgasnachbehandlung zur Emissionsreduzierung wirtschaftlich rechnen kann. Daher ist es hier besonders wichtig, Technologien zur Verfügung zu haben, die schon bei der Verbrennung selbst nur so wenige toxische Schadstoffe entstehen lassen, dass eine weitere Abgasnachbehandlung unnötig wird.

Für die Nutzung gasförmiger Brennstoffe empfehlen sich hier Gasturbinen, deren kontinuierlicher Verbrennungsprozess im Vergleich zum diskontinuierlichen Prozess in Gasmotoren deutlich sauberer abläuft. Außerdem ist gegenwärtig die Kombination aus Gas- und Dampfturbine (GUD-Prozess), bei der die im Abgas der Gasturbine enthaltene Wärme noch einen Dampfturbinenprozess antreibt, die effizienteste Möglichkeit, elektrischen Strom aus Verbrennungswärme zu erzeugen. Hier sind elektrische Wirkungsgrade bis zu 60% erreichbar [64].

1.2 Toxische Luftschadstoffe: Wirkung und Emissionsminderung

Großen Anteil an der Emissionsreduktion bei Gasturbinen hatte die Entwicklung der mageren Vormischverbrennung. Denn durch die Vorvermischung von Brennstoff und Luft bis auf molekulare Ebene kann die Temperatur der Verbrennung durch einen Überschuss an Verbrennungsluft, der als thermischer Ballast wirkt, abgesenkt werden. Bei der nicht vorgemischten Verbrennung hingegen stellen sich automatisch Bereiche stöchiometrischer Brennstoff–Luft–Mischung ein, in denen sich die Verbrennung stabilisiert und die Temperatur hoch ist. Die Temperatur ist aber gerade der maßgebliche Einflussparameter für die Entstehung von Stickstoffoxiden (NO_x): Die NO_x -Produktionsrate steigt überproportional mit der Verbrennungstemperatur [71] (siehe dazu auch Abschnitt 2.1).

1.2.1 Auswirkungen der Schadstoffemissionen auf lebende Organismen

Die Reduktion von Stickoxidemissionen ist ein lohnendes Ziel – in den Industrieländern sind für sie teils sehr strenge Grenzwerte in den nationalen Gesetzgebungen festgelegt –, da NO_x eine Reihe gravierender Wirkungen besitzen [11]:

- Stickoxide sind giftige Gase, die eingeatmet die Schleimhäute der At-

mungsorgane angreifen und in der Folge Infektionen begünstigen.

- Stickoxide gehören zu den wichtigsten Ausgangsstoffen des photochemischen Smogs, der unter anderen Photooxidantien wie Ozon („bodennahes, troposphärisches“ O_3) enthält. Seine erheblichen gesundheitsschädigenden Auswirkungen umfassen z.B. das Auslösen von Bronchitis und sind für die zunehmende Anzahl allergischer Reaktionen verantwortlich. Außerdem schädigt er Pflanzen und kann in der Landwirtschaft z.T. erhebliche Ertragsausfälle verursachen.
- Stickstoffdioxid NO_2 kann aus dem anderen Hauptbestandteil der NO_x , dem Stickstoffmonoxid NO , an Luft gebildet werden. Es ist gut wasserlöslich und reagiert mit Wasser zu Salpetersäure HNO_3 . Somit ist es neben Schwefeldioxid hauptverantwortlich für das Entstehen von saurem Regen, der stark pflanzenschädigend (Waldsterben) wirkt und eine Versauerung der Böden zur Folge hat.
- Stickoxide nehmen teil an einer chemischen Kettenreaktion, die zum Abbau der natürlichen stratosphärischen Ozonschicht führt, was eine erhöhte Einstrahlung von ultraviolettem Licht an der Erdoberfläche verursacht („Ozonloch“) [58].

Ein weiteres toxisches Gas, das für Emissionen von Feuerungen mit kohlenstoffhaltigem Brennstoff typisch ist, ist das Kohlenmonoxid (CO). Seine hohe Giftigkeit ist bedingt durch seine im Vergleich zu molekularem Sauerstoff mehr als 200fach stärkere Bindungsneigung an das Hämoglobin der roten Blutkörperchen, was zur Sauerstoffverarmung des Blutes und bei genügend hohen Konzentrationen zum Tod führen kann [11]. In Deutschland liegt die höchste zulässige Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) bei 30 ppm in der Atemluft; soll jedoch die wahrscheinlich noch unbedenkliche Konzentration an CO -Hämoglobin von 2% im Blut nicht überschritten werden, so darf die CO -Atemluftkonzentration nicht über 9–10 ppm steigen [11].

Bei der Entwicklung und Auslegung von Verbrennungssystemen ist jedoch zu beachten, dass Maßnahmen zur NO_x -Reduzierung durch eine Temperaturreduktion teilweise eine Steigerung der CO -Emissionen nach sich ziehen, wie schon der folgende Abschnitt zeigen wird.

1.2.2 Einflüsse auf das Emissionsverhalten von Verbrennungssystemen

Zur Illustration der Wirkung verschiedener Betriebsparameter eines Verbrennungsprozesses auf die produzierten Emissionen sind in Abbildung 1.1 einige Ergebnisse einer einfachen Simulation dargestellt. Dabei wurden die Luftzahl λ und die Aufenthaltszeit τ des reagierenden Gemisches im Reaktionsvolumen variiert. Das Reaktionsvolumen wurde dabei stark vereinfachend als adiabater, ideal durchmischter, 0-dimensionaler Strömungsreaktor (*Perfectly Stirred Reactor*, PSR [46]) modelliert. Auch mit einer solch einfachen Modellierung eines Verbrennungssystems können durchaus die Trends des Emissionsverhaltens korrekt wiedergegeben werden [38]. Als chemischer Reaktionsmechanismus wurde der vom Gas Research Institute für die Erdgasverbrennung entwickelte GRI-Mech 3.0 [117], der die relevanten NO_x -Bildungsmechanismen beinhaltet, verwendet. Die Parameter Einlasstemperatur (879 K) und Systemdruck (4,15 bar) wurden entsprechend einer typischen Mikrogasturbine gewählt [52] und konstant gehalten.

Abbildung 1.1 zeigt nun, dass bei stöchiometrischem Verhältnis von Luftsauerstoff und Brennstoff ($\lambda = 1$) die Verbrennungstemperatur nahe ihrem Maximum liegt (Abb. 1.1 (a)). Daher sind auch die NO_x -Emissionen hoch, besitzen ihr Maximum aber bei leichtem Luftüberschuss ($\lambda > 1$), wo mehr Sauerstoff zur Stickstoffoxidation zur Verfügung steht, die Temperatur aber noch hoch ist (Abb. 1.1 (b), zu beachten ist die halblogarithmische Skalierung). Im Bereich $1 < \lambda < 1,5$ besteht die größte Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit, da die Reaktionsraten trotz sinkender Temperatur noch relativ hoch sind, das chemische Gleichgewicht der NO_x -Bildungsreaktionen aber innerhalb technisch relevanter Aufenthaltszeiten nicht erreicht wird. Für sehr magere Mischungen ($\lambda > 2,5$) ist schließlich die Flammentemperatur so gering, dass auch NO_x -Emissionen um 1 ppm (volumetrisch) und niedriger erreicht werden, im Vergleich zu Werten von über 1000 ppm(v) bei $\lambda \approx 1$ (jeweils angegeben für einen Restsauerstoffgehalt von 15% im trockenen Abgas). Im Bereich des Luftmangels bei $\lambda < 1$ konkurrieren die NO_x -Produktionsreaktionen mit den wesentlich schneller ablaufenden Verbrennungsreaktionen um den zu gering vorhandenen Sauerstoff. Daher sind auch hier die NO_x -Emissionen relativ gering.

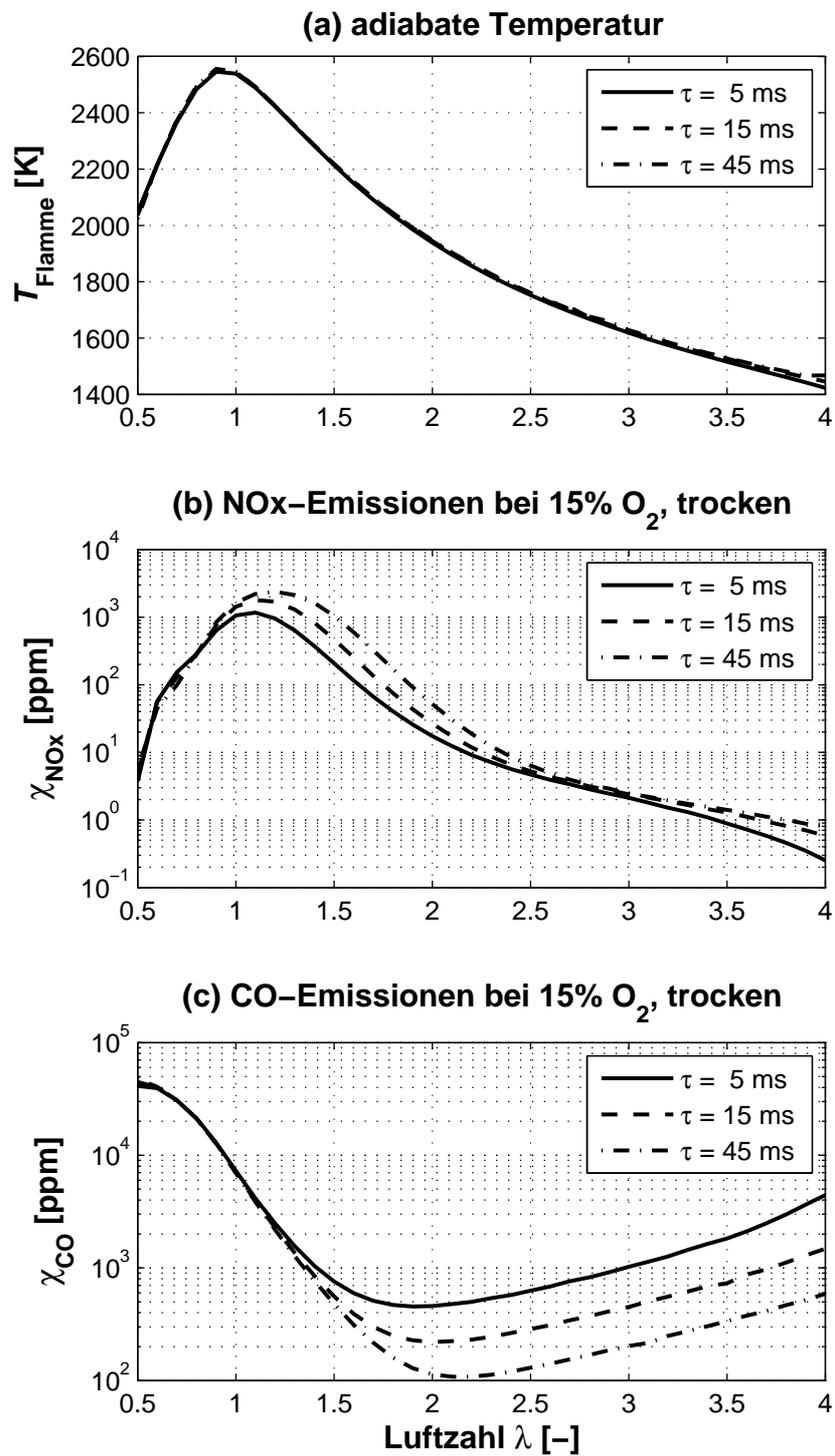


Abbildung 1.1: Ergebnisse der Simulation der Verbrennung von Erdgas in einem ideal durchmischten Strömungsreaktor (PSR) mit einer Einlasstemperatur von 879 K bei einem Druck von 4,15 bar

Dieses vereinfachte Modell zeigt also, dass hoher Luftüberschuss mit den damit einher gehenden niedrigen Flammentemperaturen und geringe Aufenthaltszeiten in heißen Gebieten des Verbrennungssystems zu reduzierten NO_x -Emissionen führen. Dabei sagt dieses PSR-Modell der Reaktionszone eher zu hohe NO_x -Emissionswerte voraus, da für das gesamte Volumen einheitlich die maximale Flammentemperatur, die sich bei perfekter Vormischung der Reaktanden ergibt, angenommen wird. Dies tritt so in realen Systemen jedoch nicht ein.

In Abbildung 1.1 (c) (zu beachten ist auch hier die halblogarithmische Skalierung) sind die korrespondierenden CO-Emissionen dargestellt. Deren Maximum liegt im Bereich der fetten Gemische ($\lambda < 1$), da dort nicht genügend Sauerstoff für die vollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu CO_2 und Wasser zur Verfügung steht. Mit zunehmendem Luftüberschuss sinken die Emissionswerte jedoch drastisch zu umso geringeren Werten, je größer die für den Ausbrand zur Verfügung stehende Aufenthaltszeit gewählt wird. Nach einem von der Aufenthaltszeit abhängigen Minimum steigen bei weiter erhöhtem Luftüberschuss – und verminderten NO_x -Emissionen – die CO-Emissionen jedoch wieder an, weil mit der verminderten Verbrennungstemperatur auch die Reaktionsraten sinken.

Das vereinfachte Modell einer ideal „gerührten“ Brennkammer illustriert, dass ein gewisser Luftüberschuss für geringe CO-Emissionen notwendig ist, der für sehr geringe NO_x -Emissionen notwendige hohe Luftüberschuss jedoch zu tendenziell höheren CO-Emissionen führt. Weiter zeigt es, dass die zum Ausbrand zur Verfügung stehenden Aufenthaltszeiten einen starken Einfluss besitzen. Letztere werden in realen Verbrennungssystemen durch die Ausbildung von Rezirkulationsströmungen erhöht, was sich positiv auf geringe CO-Emissionen auswirkt, in diesem Modell aber unberücksichtigt bleibt.

Im Vergleich dazu: Typisch für den heutigen Standard im Bereich der industriellen Gasturbinen sind zugesicherte Emissionswerte für $\text{NO}_x < 9\text{...}25 \text{ ppm(v)}$ und für $\text{CO} < 9\text{...}50 \text{ ppm(v)}$ (jeweils korrigiert auf 15% O_2 im trockenen Abgas) [1, 23].

1.3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Demonstration eines für Gasturbinen tauglichen Verbrennungsverfahrens, das im bei atmosphärischem Druck betriebenen Teststand über einen möglichst großen Betriebsbereich Emissionswerte für $\text{NO}_x < 1 \text{ ppm(v)}$ und gleichzeitig für $\text{CO} < 10 \text{ ppm(v)}$ (15% O_2 , trocken) liefert. Seine Implementierung soll sowohl zur Nachrüstung (*Retrofit*) existierender bzw. Ausstattung neuer Großanlagen, als auch zur Anwendung in neuen Micro- und Kleingasturbinen geeignet sein. Dabei sind dann für die CO-Emissionen der entsprechenden Implementierung in einer Gasturbine auf Grund des erhöhten Druckniveaus deutlich niedrigere Werte zu erwarten, wie im Verlauf der Arbeit noch gezeigt werden wird.

Einer der Hintergründe, der die Verfügbarkeit solch sauberer Verbrennungsprozesse auch zunehmend von wirtschaftlicher Seite aus betrachtet notwendig erscheinen lässt, sind die immer strenger werdenden gesetzlichen Emissionsvorschriften. Eine Vorreiterrolle auf diesem Gebiet nimmt der US-Bundesstaat Kalifornien ein: Die „*California Senate Bill*“ SB 1298 besagt z.B., dass ab dem Jahr 2007 gekaufte und installierte Mikrogasturbinen-Generatoren zur dezentralen Stromversorgung nur mehr Emissionen von $\text{NO}_x < 1 \text{ ppm(v)}$ und $\text{CO} < 3 \text{ ppm(v)}$ (15% O_2) aufweisen dürfen [97]. Da sich die Gesetzesvorschrift auf die Menge an Emissionen pro erzeugter Einheit an Nutzenergie (gewichtet für 50%, 75% und 100% Turbinenlast) bezieht, ist für die Umrechnung ein für Mikrogasturbinen typischer Wirkungsgrad von 25% angenommen worden [97]. Die zunehmende Strenge der Vorschrift zeigt sich hier im Vergleich: In den Jahren 2003 bis 2006 lagen die entsprechenden Emissionswerte für NO_x und CO noch bei circa 10 ppm(v) und bis zu 200 ppm(v) [97] – schon diese Anforderung konnten im Jahr 2004 gerade zwei Hersteller erfüllen [97].

Um die geforderten sehr niedrigen NO_x -Emissionen von unter 1 ppm(v) (15% O_2 , trocken) erreichen zu können, muss – so wurde im vorhergehenden Abschnitt gezeigt – der Verbrennungsprozess bei adiabaten Flammentemperaturen, die deutlich unter denjenigen der mageren Verlöschgrenze von aerodynamisch stabilisierten Brennern (z.B. Drallbrennern) liegen, noch stabil bren-

nen. Dafür wird der Effekt ausgenutzt, dass (quasi-)adiabate Mischungen von Frischgas (Brennstoff und Luft) und schon chemisch reagierendem (brennendem) Gas unter den benötigten Bedingungen zur genügend schnellen Selbstzündung neigen.

Dazu werden in Kapitel 2 die entsprechenden technischen Konzepte kurz vorgestellt, nachdem zuvor das grundlegende Wissen für die Reduktion der NO_x -Emissionen von Verbrennungsprozessen, nämlich die Mechanismen ihrer Entstehung, erläutert worden ist.

In Kapitel 3 wird anhand von Simulationen gezeigt, dass der gewählte Prozess zum einen prinzipiell die benötigten Eigenschaften besitzt und zum anderen technisch machbar ist. Dabei wird aus didaktischen Gründen die mit Hilfe einer Strömungssimulation (*Computational Fluid Dynamics*, CFD) bewertete Machbarkeit zuerst behandelt, da so der Leser schneller ein Bild des Prozesses und seiner technischen Umsetzung erhält. Die CFD-Simulation ist verwendet worden, um eine geeignete Geometrie der Brennkammer zu finden, die die notwendige starke Interaktion der Gasströme und eine genügend mittlere Aufenthaltszeit der reagierenden Gase für den CO-Ausbrand gewährleistet. Die prinzipielle Leistungsfähigkeit des Prozesses ist dagegen mit Hilfe von Simulationen der chemischen Reaktionskinetik in einem Netzwerk idealisierter Reaktoren untersucht worden, um festzustellen, ob ein Prozess mit den benötigten Eigenschaften grundsätzlich realisierbar ist. Zu diesem Themenbereich sind die Veröffentlichungen [59, 60, 62] entstanden.

Dann wird in Kapitel 4 die für die experimentelle Demonstration des Verbrennungsprozesses verwendete Versuchsanlage vorgestellt. Dabei wird auf den Aufbau der Brennkammer, die beiden Varianten der Vormischung von Brennstoff und Luft (extern und perfekt in einem statischen Mischer, bzw. technisch anwendbar, aber nicht perfekt in Mischer-Injektoren) und die für die Untersuchung der Abgaszusammensetzung verwendete Messtechnik eingegangen.

In Kapitel 5 werden die Betriebscharakteristika der Experimentalbrennkammer beschrieben. Dazu zählen einerseits die magere Verlöschgrenze und andererseits die tatsächlich erreichten NO_x - und CO-Emissionswerte in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter und der Art der Vormischung. Die

technische Anwendbarkeit des Prozesses wird insoweit untersucht, als in Gasturbinen anwendbare Vormischer-Injektoren hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Emissionen getestet werden. Diese Tests sind mit Erdgas und Erdgas-Wasserstoff-Mischungen als Brennstoff durchgeführt worden. Außerdem wird mit Hilfe eines einfachen Modells untersucht, ob aus den Betriebscharakteristika nahe der Verlöschgrenze Aufschluss über eine reaktionskinetische Limitierung des Verbrennungsprozesses, wie sie in der Modellierung durch ein Reaktor-Netzwerk angenommen wird, gewonnen werden kann. Hierzu wurden bisher die Artikel [12–14, 61] veröffentlicht.

Schließlich wird in Kapitel 6 die Struktur der Reaktionszone in der Experimentalbrennkammer analysiert. Dazu werden orts aufgelöste Messungen von Verteilungen der Temperatur und der Gaszusammensetzung, die mit Hilfe klassischer Thermoelement- bzw. Absaugsonden durchgeführt wurden, präsentiert.

Die Arbeit endet dann in Kapitel 7 mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Eines der Ziele der vorliegenden schriftlichen Fassung ist, in nach Möglichkeit kompakter Form, aber auch dem guten Verständnis genügender Ausführlichkeit die gewonnenen Erkenntnisse zum „Sub-ppm-NO_x-Brenner“ so zu präsentieren, dass – so die Hoffnung des Autors – sich Ingenieure, die ihn zur Anwendung in der Maschine bringen wollen, damit einigermaßen umfassend in seine Charakteristika einarbeiten können.

2 Grundlagen der Reduzierung von Stickoxid-Emissionen

Um in der Lage zu sein, Verbrennungsprozesse so zu gestalten, dass ihre Stickoxid-Emissionen minimal bleiben, ist die Kenntnis der NO_x -Entstehungsmechanismen Vorbedingung. Daher sollen diese im ersten Teil dieses Kapitels kurz dargestellt werden. Es wird hier stets davon ausgegangen, dass als Oxidator Luft verwendet wird, die näherungsweise zu 79 Vol.-% aus Stickstoff und 21 Vol.-% aus Sauerstoff besteht. Somit steht der Luftstickstoff als Edukt der NO_x -Bildung zur Verfügung. Außerdem kann eventuell im Brennstoff enthaltener Stickstoff zu NO_x oxidiert werden. Die so genannten Oxyfuel-Prozesse [28], bei denen der Brennstoff mit reinem Sauerstoff unter Abwesenheit von Stickstoff oxidiert wird, sollen hier nicht betrachtet werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden technische Konzepte von Verbrennungsprozessen mit niedrigen NO_x -Emissionen vorgestellt. Dabei wird der Schwerpunkt auf die so genannte „verdünnte“ oder „flammenlose“ Verbrennung („*diluted*“, „*flameless*“ *combustion*), eine Klasse von Verbrennungsprozessen, der auch der in dieser Arbeit betrachtete Prozess zugehört, gelegt. Letzterer wird dann im dritten Teil des Kapitels näher charakterisiert.

Es ist noch anzumerken, dass nicht alle bekannten Stickstoffoxide auch in Verbrennungsemissionen vorliegen. Wichtig sind hier die beiden toxischen Varianten, das Stickstoffmonoxid NO und das Stickstoffdioxid NO_2 , deren Bildungsmechanismen im Folgenden betrachtet werden. Beide Verbindungen werden üblicherweise unter NO_x zusammengefasst. Ebenfalls in den Verbrennungsprodukten in geringen Mengen (wenige ppm bei gutem Ausbrand) enthalten ist das Distickstoffmonoxid N_2O (Lachgas) [122], ein praktisch ungiftiges Gas [11], das nicht die in Abschnitt 1.2 beschriebenen negativen Wirkungen besitzt. Allerdings zählt es zu den atmosphärischen Treibhausgasen [27],

wobei es jedoch in dieser Hinsicht gegenüber dem CO_2 -Ausstoß zu vernachlässigen bleibt. NO und NO_2 liegen bei tieferen Temperaturen auch als dimere Moleküle, N_2O_2 und N_2O_4 , vor [11]. Diese sind aber ebenso wie das flüssige N_2O_3 (nur bei tiefen Temperaturen) und das kristalline N_2O_5 (Salpetersäure-Anhydrid) [11] im Rahmen der Emissionsproblematik irrelevant.

2.1 Mechanismen der Stickoxidbildung

Für die NO -Bildung in der Verbrennungszone sind mehrere Reaktionsmechanismen oder -pfade bekannt: „Thermisches NO “ (Abschnitt 2.1.1) ist hauptsächlich eine Folge hoher Flammentemperaturen. „Promptes NO “ (Abschnitt 2.1.2) wird besonders in an Brennstoff reichen Bereichen der Flammen gebildet. Der „ N_2O -Mechanismus“ (Abschnitt 2.1.3) ist bei magerer Verbrennung unter erhöhtem Druck wichtig. Der „ NNH -Mechanismus“ (Abschnitt 2.1.4) ist in Flammenfronten aktiv, wo hohe Konzentrationen atomarer Radikale vorliegen. Schließlich kann NO auch durch die Oxidation von im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen, dem „Brennstoff-Stickstoff“, (Abschnitt 2.1.5) entstehen. Dies ist relevant bei der Verbrennung von Erdöl, Kohle oder Biomasse.

Das in Verbrennungssystemen primär entstehende Stickoxid ist das NO [71]. Dennoch können in den Emissionen durchaus vergleichbare Mengen an NO_2 enthalten sein, da dieses in Niedertemperaturbereichen der Verbrennungszone durch Oxidation aus NO entsteht. In den im Folgenden dargestellten Entstehungsmechanismen ist zunächst nur das NO explizit berücksichtigt. In Abschnitt 2.1.6 wird der entsprechende Mechanismus der Umwandlung zwischen NO und NO_2 angegeben.

Die verschiedenen Mechanismen sollen hier im Wesentlichen nur skizziert werden. Für weitere Informationen wird auf die Lehrbuch-Literatur [44, 71, 138] verwiesen.

2.1.1 Erweiterter Zeldovich–Mechanismus (Thermisches NO)

Die Elementarreaktionen (2.1) und (2.2) wurden bereits 1946 von Zeldovich postuliert [138]. Der Mechanismus wurde dann später um die Reaktion (2.3) ergänzt [96]. Somit lautet er:



Bedingt durch die hohe Bindungsenergie der kovalenten Dreifachbindung des N_2 -Moleküls besitzt Reaktion (2.1) die hohe Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol [138], was zur Folge hat, dass (2.1) der ratenlimitierende Reaktionsschritt des Mechanismus ist. Außerdem bedeutet dies eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate, die somit größere Werte nur bei hohen Temperaturen annimmt. Dies ist auch der Grund für die Bezeichnung „thermisches NO“.

Um die Produktionsraten des thermischen NO korrekt bestimmen zu können, ist ein verlässlicher Reaktionsmechanismus der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff-Oxidation notwendig, da dieser die Konzentrationen der Radikale O und OH liefert. Diese liegen im Bereich der Reaktionszone nämlich deutlich über ihren Gleichgewichtskonzentrationen.

Die NO-Produktionsrate durch den Zeldovich-Mechanismus ist also klein, wenn die Verbrennungstemperatur niedrig ist, da die Reaktionsrate der Initiierungsreaktion (2.1) dann auf Grund der hohen Aktivierungsenergie und der verminderten O-Konzentration klein ist. In der Literatur wird letztere für Temperaturen $T < 1700$ K als insignifikant bezeichnet [138].

2.1.2 Fenimore-Mechanismus (Promptes NO)

In Experimenten stellte Fenimore fest, dass, anders als vom Zeldovich-Mechanismus vorhergesagt, die NO-Konzentration bei Annäherung an die Flammenfront (und damit verschwindender Aufenthaltszeit der reagierenden Gasmischung im heißen Bereich) *nicht* gegen Null strebt [39, 40]. Daher ist zur Beschreibung der NO-Entstehung ein weiterer, sehr schnell („prompt“) ablaufender Mechanismus nötig. In seiner ratenlimitierenden Ausgangsreaktion



reagiert das CH-Radikal, das als Zwischenprodukt der Kohlenwasserstoffoxidation praktisch nur in der Reaktionszone (Flammenfront) auftritt, mit Luftsauerstoff zu den Radikalen HCN (Wasserstoffcyanid) und N. HCN reagiert über weitere Zwischenschritte zu einem weiteren N [71, 83]. Die beiden N können dann über die Reaktionen (2.2) und (2.3) zu NO weiter reagieren.

Die Aktivierungsenergie von (2.4) ist mit 75...92 kJ/mol [71] deutlich geringer als diejenige von (2.1). Damit ist die Reaktionsrate von (2.4) wesentlich größer als die von (2.1), und promptes NO entsteht auch bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 1000 K [138]. Auch hier ist für eine korrekte Vorhersage der NO-Produktion ein verlässlicher Mechanismus der Kohlenwasserstoffverbrennung nötig, um die CH-Konzentration zu bestimmen.

Der Fenimore-Mechanismus ist im Bereich fetter Verbrennung durch die dort stark erhöhte CH-Konzentration bezüglich der NO-Produktion vorherrschend. Im Bereich magerer Verbrennung jedoch nimmt seine NO-Produktion stark ab [138].

2.1.3 N₂O-Mechanismus

Der Reaktionspfad der NO-Entstehung über Lachgas N₂O zeigt insofern eine Analogie zum Zeldovich-Mechanismus, als auch hier im initialen Schritt ein

O-Atom mit molekularem Stickstoff reagiert:



Diese termolekulare Reaktion unter Einbeziehung eines beliebigen Moleküls M als Stoßpartner wurde zuerst in [140] für die Beschreibung der N₂O-Produktion vorgeschlagen (für fette Gemische gibt es auch andere relevante Reaktionen [71]). Malte und Pratt fanden, dass das N₂O in einer weiteren Reaktion



mit atomarem Sauerstoff zu NO umgesetzt wird. Die Aktivierungsenergie von (2.6) beträgt 97 kJ/mol [138].

Unter mageren Bedingungen, bei denen die CH-Konzentration relativ gering ist und somit das Fenimore-NO unterdrückt wird und bei denen auch die Verbrennungstemperaturen relativ niedrig sind und somit weniger Zeldovich-NO entsteht, wird das durch den N₂O-Mechanismus erzeugte NO wichtig. Durch die relativ niedrigen Aktivierungsenergien von (2.5) [138] und (2.6) wirkt die reduzierte Temperatur nicht ausgeprägt hemmend. Kommt noch ein erhöhter Systemdruck hinzu, so wird, typisch für termolekulare Reaktionen, die Reaktionsrate von (2.5) erhöht. Dies führt dazu, dass der N₂O-Mechanismus ein wichtiger Reaktionspfad der NO-Entstehung bei der mager-vorgemischten Verbrennung in Gasturbinen ist [21].

2.1.4 NNH-Mechanismus

Bozzelli und Dean [9] schlugen einen weiteren Reaktionspfad vor, der unter Verbrennungsbedingungen bei hohen Konzentrationen atomarer Radikale, also in Zonen hoher Temperatur, in der Flammenfront, über die Reaktion



signifikant zur NO-Produktion beiträgt (NH kann auch zu NO weiter oxidiert werden) [44]. Dieser Mechanismus benötigt die atomaren Radikale H zur Erzeugung von NNH und O zur Reaktion mit NNH nach (2.7), weshalb trotz niedriger Aktivierungsenergien [9] höhere Temperaturen notwendig sind.

2.1.5 Aus Brennstoff-Stickstoff erzeugtes NO

Die chemische Umwandlung von im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen in NO ist insbesondere für die Verbrennung von Kohle, da selbst „saubere“ Kohle etwa 1 Gew.-% chemisch gebundenen Stickstoff enthält [138], aber auch von Erdöl und auch Biomasse wichtig [44].

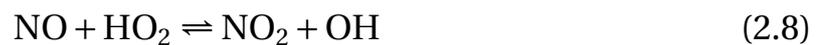
In den ersten schnellen Reaktionsschritten wird aus dem brennstoffgebundenen Stickstoff Ammoniak NH_3 und Wasserstoffcyanid HCN gebildet, die relativ schnell zu N und dann über die Reaktionen (2.2) und (2.3) zu NO weiter reagieren [71, 83, 138]. Für fette Gemische existiert ein Minimum der NO-Produktion über diesen Reaktionspfad, wobei dann der größere Teil des gebundenen Stickstoffs zu molekularem N_2 umgesetzt wird [138].

Eine Möglichkeit, NO-Emissionen aus brennstoffgebundenem Stickstoff zu vermeiden, ist ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt hin zu gasförmigen Brennstoffen: Für Biogase aus anaerober Vergärung sind nur sehr geringe Anteile an Stickstoffverbindungen dokumentiert [15]. Aus den über eine mit Sauerstoff betriebene Vergasung von Kohle oder Biomasse gewonnenen Synthesegasen lassen sich enthaltene Stickstoffverbindungen durch Reinigung entfernen, wohingegen das bei den aus der luftbetriebenen Vergasung entstehenden niederkalorischen Synthesegasen auch aus energetischen Gründen schwieriger ist.

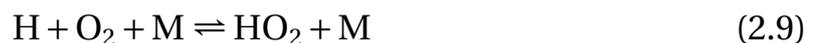
2.1.6 NO_2 -Mechanismus

In den oben dargestellten Mechanismen wurden verschiedene Reaktionspfade der NO-Entstehung beschrieben. Allerdings kann auch das NO_2 wesentlichen Anteil an den NO_x -Emissionen haben, da es unter bestimmten Verbren-

nungsbedingungen, z.B. bei der mageren Verbrennung mit niedriger Flammentemperatur, durch Oxidation aus NO entsteht. In Niedertemperaturbereichen der Verbrennungszone liegen signifikante Konzentrationen des Radikals HO₂ vor, das mit in Bereichen höherer Temperatur entstandenem NO über die Reaktion



NO₂ bildet [44, 71]. Da dies die wichtigste NO₂-Bildungsreaktion darstellt, ist die NO₂-Bildung sensitiv auf die HO₂-Konzentration. HO₂ wird in den Bereichen geringerer Temperatur hauptsächlich durch die Reaktion



gebildet, wobei das H aus Bereichen höherer Temperatur heran transportiert werden muss [71]. In Bereichen höherer Konzentration an atomaren Radikalen, also Bereichen höherer Temperatur, wird NO₂ schnell zu NO reduziert. Dies geschieht hauptsächlich über die Reaktion [71]



2.1.7 Folgerungen für die NO_x-Emissionsreduktion

Die NO_x-Entstehung in der Verbrennung ist ein komplexer Prozess, der durch eine Vielzahl mit den Brennstoff-Verbrennungsreaktionen gekoppelter Elementarreaktionen beschrieben werden muss. Dies geschieht zum Beispiel in den Reaktionsmechanismen zur Erdgasverbrennung mit gekoppelter Stickstoffchemie GRI-Mech 3.0 [117] und dem von Miller und Bowman vorgeschlagenen Mechanismus [83]. In Abschnitt 1.2.2 wurde schon eine auf diese Art durchgeführte Simulation von NO_x-Emissionen präsentiert. Abschnitt 3.2 befasst sich ausführlich mit reaktionskinetischen Vorhersagen von Emissionswerten.

All diese Untersuchungen zeigen, wie auch schon in den vorangehenden Abschnitten erläutert, dass die NO_x -Emissionen hauptsächlich durch die maximal im Verbrennungsprozess auftretende Temperatur bestimmt werden. Diese hängt von verschiedenen Parametern wie den Folgenden ab: von der globalen, aber auch der lokalen Luftzahl, damit also auch von der Qualität der Brennstoff-Luft-Vormischung; von der Temperatur, auf die das Luft-Brennstoff-Gemisch vor Eintritt in den Brennraum vorgeheizt wurde; von der Art des Brennstoffs, da dessen Heizwert die Flammentemperatur mitbestimmt. Außerdem bestimmt auch die Brennstoffqualität bezüglich des Stickstoffgehalts die Emissionen mit.

Damit lassen sich die Prinzipien formulieren, nach denen der in dieser Arbeit betrachtete, extrem wenig NO_x (< 1 ppm, 15% O_2 , trocken) emittierende Verbrennungsprozess entworfen wurde:

- Verwendung eines Prozesses, der eine hohe globale Luftzahl (in Abhängigkeit von der Vorheiztemperatur) zulässt, so dass die globale adiabate Flammentemperatur vergleichsweise niedrig (≈ 1600 K) bleibt: Erweiterung der mageren Verlöschgrenze von Vormischbrennern zu niedrigeren adiabaten Temperaturen.
- Sicherstellung einer hohen Güte der Brennstoff-Luft-Vormischung, so dass keine lokalen Temperaturspitzen auftreten.
- Verwendung von Brenngasen, die frei von gebundenem Stickstoff sind: Erdgas und Erdgas-Wasserstoff-Mischungen.

Die erwünschte relativ niedrige Verbrennungstemperatur hindert damit vor allem den Zeldovich-Mechanismus, aber auch den NNH-Mechanismus in erheblichem Maße. Dadurch, dass dies durch eine sehr magere Gemischzusammensetzung erreicht wird, wird auch der Fenimore-Mechanismus stark gehemmt. Die technische Umsetzung der oben aufgezählten emissionsmindernden Maßnahmen wird im nächsten Abschnitt behandelt.

2.2 Verdünnte Verbrennung zur NO_x-Emissionsreduktion

Bei den technischen Konzepten zur NO_x-Emissionsreduktion werden gewöhnlich „primäre“ und „sekundäre“ Maßnahmen unterschieden. Primäre Maßnahmen sind die Modifikation bestehender oder die Umsetzung neuer Verbrennungsprozesse, um bereits die NO_x-Entstehung „an der Quelle“ zu vermindern. Damit befasst sich auch die vorliegende Arbeit.

Die sekundären Maßnahmen umfassen Prozesse zum nachträglichen Abbau der im Verbrennungsabgas enthaltenen NO_x. Dazu gehören zum Beispiel die in Kraftfahrzeugen angewandten Abgaskatalysatoren und auch Prozesse mit Harnstoff- oder Ammoniakendüsung in den Abgasstrom (zur Bereitstellung des Reduktionsmittels NH₂), wobei die Reduktion entweder an einer Katalysatoroberfläche („*selective catalytic reduction*“, SCR) oder volumetrisch in der Gasphase („*selective non-catalytic reduction*“, SNCR) stattfindet [44, 138]. Darauf soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Wie schon in Abschnitt 2.1 erläutert, ist die effektivste primäre Maßnahme der NO_x-Emissionsreduktion die Minderung der im Verbrennungsprozess auftretenden Temperaturen. Dazu gibt es beispielsweise die folgenden verschiedenen Möglichkeiten:

- Bei der „gestuften“ Verbrennung werden Bereiche mit zuerst Luftmangel und darauf folgendem Luftüberschuss hintereinander geschaltet, die beide auf Grund niedriger Temperaturen wenig NO_x produzieren. Die fette Verbrennung hat den Vorteil guter Stabilität [135], und die anschließende magere Verbrennung dient dem vollständigen Ausbrand. Um diesen Prozess effektiv zu gestalten, müssen entweder die Produkte der fetten Stufe sehr schnell mit der sekundären Verbrennungsluft vermischt werden, oder zwischen den Stufen wird ein wesentlicher Wärmestrom entzogen [135]. Denn sonst entsteht beim „Durchfahren“ des stöchiometrischen Bereiches zu viel NO_x. Im Fall der Wärmeabfuhr vor der Luftzumischung ist der Betrieb mit insgesamt nahstöchiometrischen Mischungen und trotzdem relativ geringen NO_x-Emissionen möglich.
- Durch die Injektion von „inerten“ Verdünnungsgasen wie Wasserdampf

oder die Rückführung von bereits abgekühlten ausgebrannten Abgasen, die jeweils auf Grund ihrer zusätzlichen Wärmekapazität als thermischer Ballast wirken, werden die Verbrennungstemperaturen verringert. Für die Dampfinjektion gilt, dass mit zunehmendem Dampfmassenstrom die NO_x -Emissionen stetig sinken; sobald er jedoch in etwa dem Brennstoffmassenstrom entspricht, steigen die CO-Emissionen auf inakzeptable Werte [138].

- Bei der mager-vorgemischten Verbrennung wird sowohl der Effekt des Luftüberschusses als thermischer Ballast zur Temperaturminderung genutzt, als auch durch eine hohe Vormischgüte das Auftreten von Temperaturspitzen vermieden.

Die mager-vorgemischte Verbrennung hat den Vorteil, dass keine mit zusätzlichem Aufwand verbundenen konstruktiven Maßnahmen wie Injektoren für Inert-Massenströme, Katalytbrenner oder die Aufteilung des Brennraumes in Bereiche unterschiedlicher Stöchiometrie notwendig sind. Außerdem besitzt sie grundsätzlich das Potential, die NO_x -Emissionen auf unter 1 ppm (15% O_2 , trocken) zu reduzieren, wenn nur die Qualität der Vormischung ausreichend und eben der Luftüberschuss groß genug ist, so dass die adiabate Flammentemperatur auf unter etwa 1600 K reduziert wird.

Allerdings ist genau das mit den standardmäßig verwendeten, aerodynamisch stabilisierten Vormischbrennern, wie zum Beispiel Drallbrennern, nicht möglich, weil deren magere Verlösch- oder Abblasgrenze (*lean blowout, LBO, limit*) für den Betrieb mit Erdgas in der Regel (ausgedrückt als adiabate Flammentemperatur) im Bereich zwischen 1700 K und 1750 K liegt. Zudem zeigen magere Vormischflammen nahe ihrer Verlöschgrenze ausgeprägte Instabilitäten, die solch starke Druckoszillationen zur Folge haben können, dass die Gasturbine beschädigt werden kann [138].

Daher ist zur Erreichung des Ziels sehr geringer NO_x - und gleichzeitig niedriger CO-Emissionen ein anderes technisches Konzept der mager-vorgemischten Verbrennung notwendig. Der für die vorliegende Arbeit zu diesem Zweck entworfene Verbrennungsprozess gehört zu der Klasse von Prozessen, die unter den Namen „*Diluted Combustion*“ (Verdünnte Verbrennung)

[81], „*MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution) Combustion*“ (Verbrennung mit moderater oder intensiver Verdünnung zu niedriger Sauerstoffkonzentration) [17, 18, 24] oder „*Flameless Combustion*“ (Flammenlose Verbrennung) [82, 141] bekannt sind. Im Folgenden wird der Begriff der „verdünnten Verbrennung“ als Synonym für die ganze Klasse dieser Prozesse verwendet.

Diese Klasse von Prozessen ist durch die Ausbildung annähernd homogener, volumetrischer Reaktionszonen, in denen Brennstoff–Luft–Mischungen in Gegenwart substanzieller Mengen heißer Verdünnungsgase zur Selbstzündung kommen, charakterisiert. Diese „verteilte“ Reaktionszone ersetzt sozusagen die Flammenfront klassischer Flammen, die ihrerseits durch große Gradienten der Temperatur und Stoffkonzentrationen gekennzeichnet ist. Der eher unpräzise Begriff der „flammenlosen“ Verbrennung wurde einerseits auf Grund der Abwesenheit einer Flammenfront geprägt. Andererseits spielt aber auch die Tatsache eine Rolle, dass das chemilumineszente Leuchten der Reaktionszone selbst überstrahlt wird, wenn die Brennkammerwände entsprechend heiß sind, so dass sie im sichtbaren Wellenlängenbereich strahlen, was bei Prozessen dieser Art häufig der Fall ist.

Der diesen Prozessen zu Grunde liegende Effekt ist, dass adiabate Mischungen von vorgeheiztem Frischgas und heißem, eventuell sogar inertem Verdünnungsgas auch bei verhältnismäßig geringen Verbrennungstemperaturen innerhalb relativ geringer, technisch nutzbarer Zündverzugszeiten selbst zünden [59, 60, 62]. Dies wird in eher illustrativer Weise in Abschnitt 2.2.1 und quantitativ in Abschnitt 3.2 behandelt. Bei den zugemischten Verdünnungsgasen kann es sich um rezirkulierte Verbrennungsprodukte [17, 18, 81, 82, 141] oder auch um hoch erhitzte, Sauerstoff–abgereicherte Luft (*High Temperature Air Combustion*, HiTAC) [50, 51, 66, 132] handeln. Letztere wird beispielsweise in industriellen Ofenfeuerungen mit regenerativer Luftherhitzung verwandt.

Die Verdünnung des Frischgases kann relativ hoch gewählt werden, wenn die Brennkammertemperatur über der Selbstzündgrenze des Gemisches gehalten wird. Werden unvollständig ausgebrannte Verbrennungsprodukte zur Verdünnung der Reaktanden verwandt, so verkürzen die im Verdünnungsgas bereits enthaltenen Radikale wie OH, O und H die Induktionszeit des Gemi-

ches [16], und eine effiziente Selbstzündung ist möglich bis zu adiabaten Flammentemperaturen, die erheblich unterhalb der mageren Verlöschgrenze aerodynamisch stabilisierter Flammen liegen. Genau dieser Effekt wird in dieser Arbeit betrachteten Verbrennungsverfahren zur Erweiterung der mageren Verlöschgrenze zum Zwecke der NO_x -Emissionsminderung genutzt.

2.2.1 Zum Phänomen der Selbstzündung

Bevor im nächsten Abschnitt auf die verschiedenen technischen Konzepte der verdünnten Verbrennung eingegangen wird, soll hier zum besseren Verständnis in etwas größerer Genauigkeit auf die gerade schon geschilderten Zusammenhänge zwischen Radikalkonzentration, Temperatur und Zündverzugszeit bei der Selbstzündung eingegangen werden.

Selbstzündprozesse von Gemischen von Kohlenwasserstoffen oder auch Wasserstoff mit Luft sind durch das Auftreten der schon erwähnten Zündverzugszeit (oder auch Induktionszeit genannt) gekennzeichnet. Letztere kommt dadurch zustande, dass die Verbrennungsprozesse dieser Brennstoffe durch so genannte Radikalkettenreaktionen kontrolliert werden [10, 138]. So ist zum Beispiel das Hydroxylradikal OH ein wichtiges Edukt im ersten Teilschritt der Methanoxidation [135]. Liegt nun in einem adiabaten Gefäß bei konstantem Druck ein Methan-Luft-Gemisch mit einer bestimmten Anfangstemperatur T_{start} vor, so werden mit einer exponentiell von der Temperatur abhängigen Rate Radikale wie das OH produziert. Allerdings werden gleichzeitig durch im Gasvolumen (wichtiger bei höherem Druck) oder an der Gefäßoberfläche (eher bei niederem Druck) stattfindende Rekombinationsreaktionen Radikale auch wieder verbraucht [138]. Ist bei gegebenem Druck T_{start} zu gering, so wird aus diesem Grunde eine kritische Radikalkonzentration, bei der die Verbrennungsreaktionen starten, also die Zündung stattfindet, nie erreicht; T_{start} liegt dann unter der Selbstzündgrenze. Ist T_{start} jedoch hoch genug, so wird die Zahl der Radikale zunehmen, und zwar durch Kettenverzweigungsreaktionen exponentiell wachsen. Während dieser Induktionsphase findet praktisch noch kein Brennstoffumsatz und damit auch keine Wärmefreisetzung statt. Ist dann aber nach der Induktionszeit die kritische Radikalkonzentration

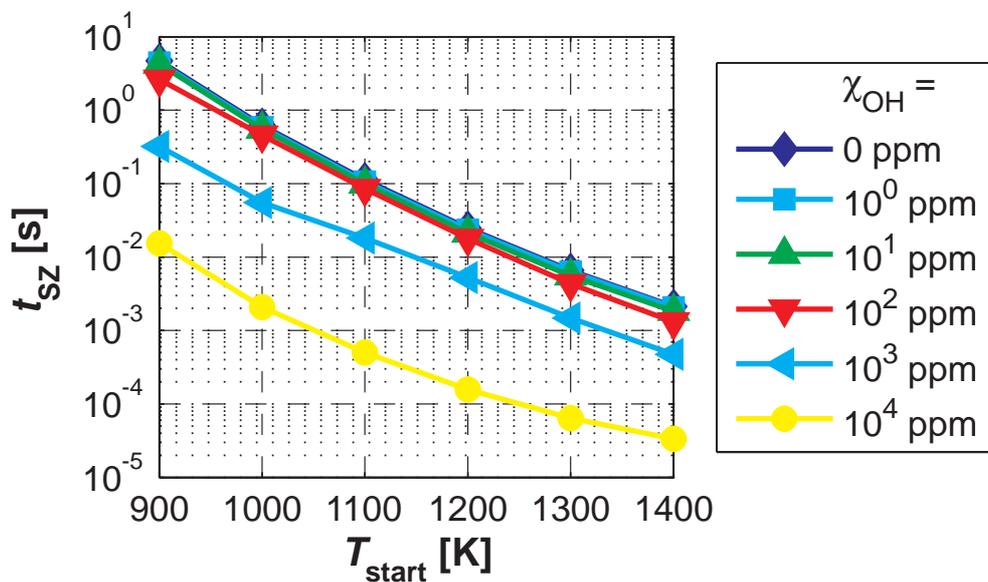


Abbildung 2.1: Selbstzündverzugszeiten bei der Verbrennung von Methan in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur des Gemisches für unterschiedliche Anreicherungsgrade des Radikals OH in der Verbrennungsluft, berechnet mit GRI-Mech 3.0 [117] bei atmosphärischem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ und Luftzahl $\lambda = 3,33$

erreicht, findet die Wärmefreisetzung schlagartig statt, die Selbstzündung ist eingetreten. Die Zündverzugszeit kann auf unterschiedliche Weise definiert werden: durch die Differenz zwischen Startzeit und dem Zeitpunkt des Erreichens einer bestimmten Bildungsrate an Radikalen oder Brennstoffumsatzrate bzw., wie in der vorliegenden Arbeit üblich, dem Zeitpunkt, an dem der halbe Temperaturhub zwischen T_{start} und der adiabaten Flammentemperatur erfolgt ist.

Für gegebenen Brennstoff und konstanten Druck ist die Zündverzugszeit gemäß obiger Argumentation stark von der Anfangstemperatur T_{start} abhängig – aber auch von der im initialen Gemisch bereits vorhandenen Radikalkonzentration [16]. Als Modellfall soll nun der Einfluss von OH-Radikalen in der Verbrennungsluft auf die Selbstzündung betrachtet werden. Dazu ist in Abbildung 2.1 die Selbstzündzeit t_{sZ} über der initialen Gemischtemperatur T_{start} für eine Reihe von über mehrere Zehnerpotenzen variierenden Molenbrüchen χ_{OH} des OH-Radikals in der Verbrennungsluft aufgetragen. Um die Werte von

χ_{OH} einordnen zu können, sei angemerkt, dass bei atmosphärischem Druck die Maximalwerte typischerweise einige (bei niedrigen Flammentemperaturen wenige) 10^3 ppm betragen, während die Gleichgewichtswerte eher im Bereich von 10^2 bis 10^3 ppm liegen. Abbildung 2.1 zeigt, dass ab der Größenordnung von 10^3 ppm an OH die Zündverzugszeiten sich um bis zu eine Größenordnung reduzieren, so dass bei höherem OH-Gehalt die anfängliche Gemischtemperatur deutlich abgesenkt werden kann, ohne dass sich Nachteile im Zündverhalten ergeben. Dieser Effekt wird in der theoretischen Diskussion des in dieser Arbeit untersuchten Verbrennungsprozesses mit Hilfe von Simulationen der chemischen Reaktionskinetik in Abschnitt 3.2 eine wichtige Rolle spielen. Dort ist die Situation etwas komplizierter als in diesem Modellfall, denn dort wird frisches Luft-Brennstoff-Reaktandengemisch mit heißen Verbrennungsprodukten, die neben OH auch die ebenfalls für die Methanoxidation wichtigen Radikale H und O enthalten, verdünnt, was sich im Vergleich natürlich noch positiver auf die Selbstzündung auswirkt.

Im Unterschied zur induzierten Zündung, wo typischerweise ein kleines Teilmengen des gesamten Gemisches (z.B. durch einen Zündfunken) auf hohe Temperatur und damit zur Selbstzündung gebracht wird, und dann sich die Flamme in das unverbrannte Gemisch hinein ausbreitet, besitzen auf Selbstzündung basierende Verbrennungsprozesse den Vorteil, dass sie in Strömungen mit Geschwindigkeiten auch weit über der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit stabilisiert werden können: Wenn ein „Fluidballen“ durch Mischung von Reaktanden und heißen Produkten in einen Zustand über der Selbstzündgrenze gelangt ist, ist nur noch relevant, ob seine Aufenthaltszeit in der heißen Reaktionszone lang genug ist zur Zündung und zum Ausbrand. Somit hat die Strömungsgeschwindigkeit nur mehr einen indirekten Einfluss.

2.2.2 Überblick über verschiedene technische Konzepte

Im Folgenden soll in aller Kürze und ohne Anspruch auf Vollständigkeit auf eine Auswahl verschiedener in der Literatur dokumentierter technischer Konzepte der verdünnten Verbrennung eingegangen werden. Dabei wird hier auf eine Beschreibung der HiTAC-Prozesse bewusst verzichtet, da im Kontext die-

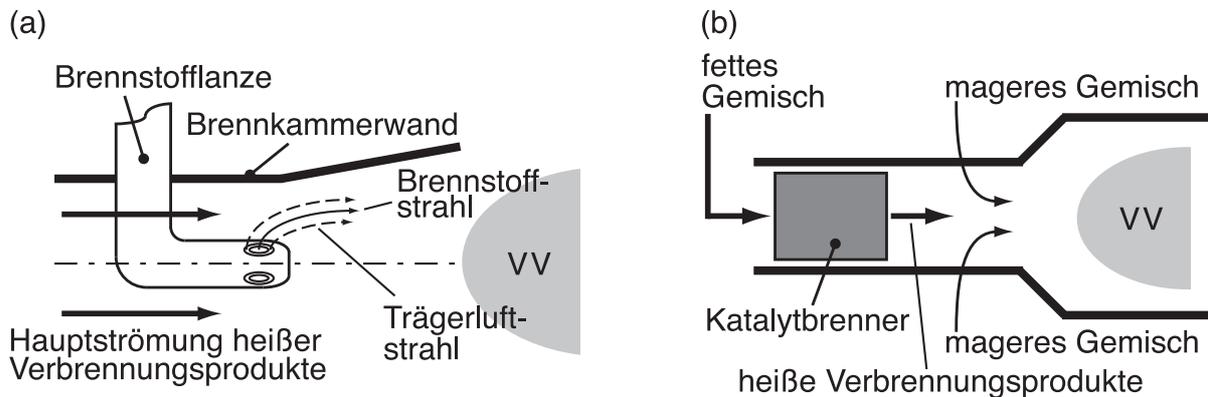


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zweier Prozesse der sequenziellen Verbrennung: (a) SEV-Brenner von ALSTOM Power (nach [10]), (b) katalytische Zwei-Stufen-Verbrennung (nach [118], Solar Turbines); VV: verdünnte Verbrennung

ser Arbeit nur Verbrennungsprodukte als Verdünnungsgas relevant sind. Dieser Überblick soll dem Leser die Möglichkeit geben, das hier entworfene Konzept besser einordnen zu können.

2.2.2.1 Sequenzielle Verbrennung

Obwohl bei den Konzepten der sequenziellen Verbrennung nur jeweils der zweite, nachfolgende Prozess eine verdünnte Verbrennung darstellt, sollen auch sie kurz angesprochen werden. Denn sie werden bereits in Gasturbinen angewandt, oder sind in Gasturbinen getestet worden, um eine NO_x -Emissionsreduktion zu erreichen.

In der Gasturbinenfamilie GT24/26 von ALSTOM Power wird die erste Brennerstufe von mager betriebenen Vormischbrennern (EV-Brenner) gebildet. Nach seiner Expansion in der Hochdruckturbine tritt das noch immer heiße Abgas in die zweite Brennerstufe (SEV-Brenner) ein (Abbildung 2.2 (a)). Dort wird über Brennstoffflanzen das Erdgas in den Abgasstrom eingedüst. Um das Potential niedriger NO_x -Emissionen ausschöpfen zu können, muss die gute Mischung von Brennstoff und Abgasstrom vor Eintritt der Selbstzündung gewährleistet sein. Dazu wird koaxial zum Brennstoffstrahl aus einem Ringspalt kalte Trägerluft eingedüst, wodurch einerseits durch Verzögerung der Selbst-

zündung Mischzeit gewonnen wird, und andererseits durch eine Erhöhung des gesamten Strahlimpulses eine bessere Penetration des Abgasstromes erreicht wird. Dazu wird der Mischprozess durch stromauf positionierte Wirbelgeneratoren stark verbessert. Nach der Selbstzündung reagiert das Erdgas mit dem Restsauerstoff des Abgases aus der ersten Stufe, wobei durch den erhöhten Inertanteil die Flammentemperatur reduziert bleibt [10]. Für diese Gasturbinen werden NO_x -Emissionen $< 25 \text{ ppm(v)}$ (15% O_2 , trocken) [1] vom Hersteller garantiert. Darüber hinaus bedeutet dieser zweistufige Verbrennungsprozess eine Annäherung des Arbeitsprozesses an den idealen Carnot-Prozess, womit eine Steigerung des thermischen Wirkungsgrades angestrebt wird. Dadurch können insbesondere auch die Schadstoffemissionen, gemessen pro erzeugter Einheit an Nutzenergie reduziert werden. Bei Dampfturbinenprozessen ist diese Strategie unter dem Begriff der Zwischenüberhitzung bekannt.

Bei obiger Art der sequenziellen Verbrennung sind die NO_x -Emissionswerte durch die aerodynamisch stabilisierten Flammen in der ersten Stufe nach unten hin limitiert. Dieser Nachteil wird bei der katalytischen Verbrennung durch einen so genannten Katalytbrenner in der ersten Brennerstufe umgangen. Eine Carnotisierung des Arbeitsprozesses ist hier aber nicht möglich, da die für die Kohlenwasserstoff-Oxidation verwendeten Katalysatoren auf den Edelmetallen Platin, Palladium [138] oder Rhodium [37] basieren und diese keine entsprechend hohen Temperaturen der an ihrer Oberfläche stattfindenden Verbrennung zulassen. Denn diese Edelmetalle verdampfen bei Temperaturen oberhalb etwa 1500 K und erlauben damit einen Betrieb mit noch vertretbarer Katalysatorabtragung nur bis Temperaturen von etwa 1300 K [138], wobei aber auf Grund der verwendeten Substrate die Temperatur auf unter 1220 K beschränkt werden muss [118]. Daher werden für solche Konzepte zum Beispiel die Kombination von entsprechend fetter Verbrennung im Katalytbrenner, die die notwendig niedrige Temperatur gewährleistet, und magerer Verbrennung im Selbstzündregime nach Mischung des sekundären Brennstoff-Luft-Gemischs mit dem heißen Abgas der ersten Stufe gewählt [118] (Abbildung 2.2 (b)). Dabei kann die adiabate Flammentemperatur der zweiten Stufe so begrenzt bleiben, dass über einen gewissen Betriebsbereich im Gasturbinen-Teststand Emissionen von $\text{NO}_x < 2 \text{ ppm(v)}$ und CO

< 10 ppm(v) (15% O₂, trocken) bei einem Systemdruck von 16 atm erreicht werden können [118].

2.2.2.2 Rezirkulation durch Hochgeschwindigkeitseindüsung und/oder eine spezielle Brennkammergeometrie

Die klassische Form des „flammenlosen“, verdünnten Verbrennungsprozesses macht sich zur Erzielung hoher Rezirkulationsraten von Verbrennungsprodukten das Phänomen der Ansaugung umgebenden Fluides durch Brennstoff- und Luftstrahlen hoher Strömungsgeschwindigkeit zu Nutze. Ursprünglich für industrielle Ofenfeuerungen entwickelt [94, 119, 141] ist teilweise zur Erhöhung der Rezirkulation der Abgasauslass als zum Brenner konzentrisch angeordneter Ringspalt [93, 99] ausgeführt worden (analog zu Abbildung 2.3 (c)), so dass eine Strömungsumkehr automatisch stattfindet. Für die Prozessfeuerungen sind meist die Eindüsung von Luft und Brennstoff getrennt vorgesehen, so dass z.B. eine Brennstoffdüse von mehreren Luftdüsen umgeben ist (Abbildung 2.3 (a)). Durch das Ansaugverhalten der Gasstrahlen vermischen sich nicht nur Luft und Brennstoff miteinander, sondern diese sich jeweils auch mit rezirkulierten, heißen (wenn auch die Brennkammerwände heiß genug sind) Produkten, bevor schließlich das Gemisch in einiger Entfernung zum Brenner zur Selbstzündung gelangt.

Da für die Anwendung dieses Konzeptes in Gasturbinen im Vergleich zu Ofenfeuerungen andere Randbedingungen, wie höhere Emissionsstandards, vorliegen, und auch feuerungstechnisch der Unterschied eines wesentlich höheren Luftüberschusses in den Produkten der Verbrennung in der Gasturbine besteht, wird hierbei die bessere Vorvermischung von Luft und Brennstoff wichtig. So wird dann die Eindüsung der Reaktanden in den Brennraum nicht mehr separat vorgenommen, sondern z.B. durch eine konzentrisch in der Frischgasdüse und bereits deutlich stromauf der Mündung angeordnete weitere Düse der Brennstoff in die Luftströmung eingebracht, so dass die Reaktanden – mindestens teilweise – vorgemischt in den Brennraum eintreten (Abbildung 2.3 (b)) [73, 75, 108]. Dabei sind die Brennkammern so konfiguriert, dass sie die Ausbildung einer ausgeprägten zentralen Rückströmzone begünstigen.

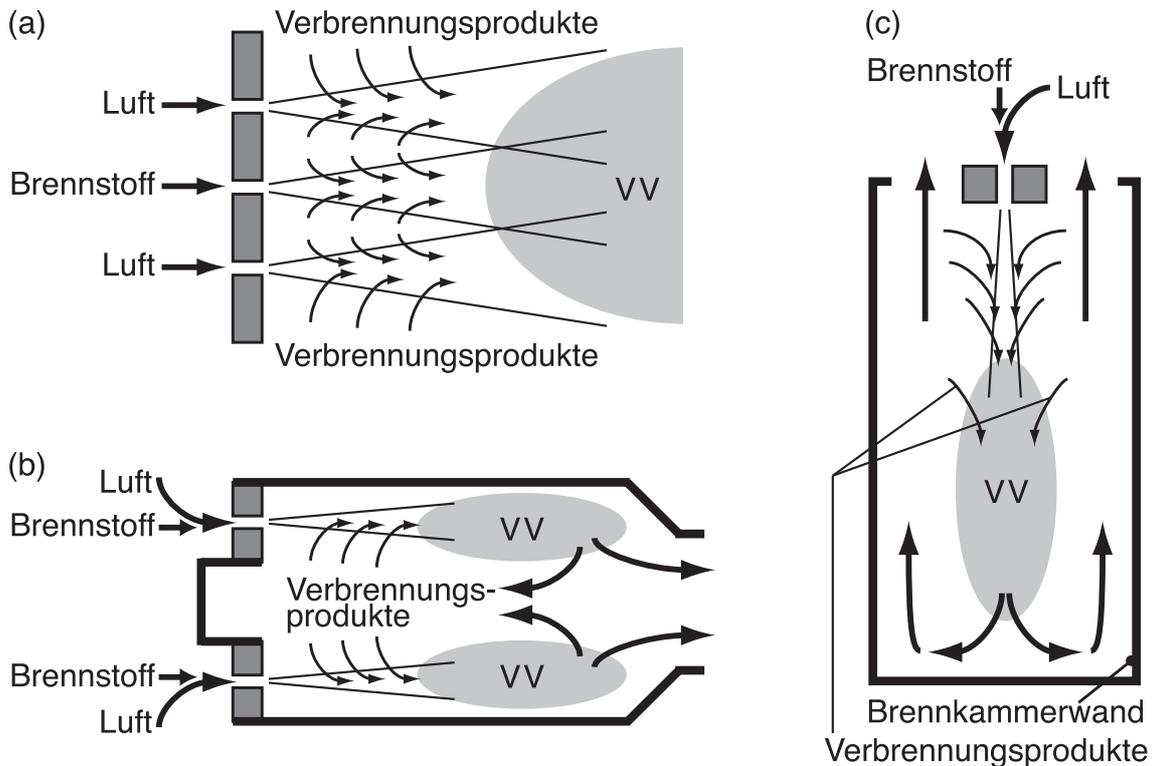


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einiger Konzepte der flammenlosen Verbrennung: (a) nicht-vorgemischter Brenner für Ofenfeuerungen (nach [141]), (b) vorgemischter Prozess für Anwendung in Gasturbinen (nach [75]), (c) vorgemischter Prozess in einer Rückstrom-Brennkammer (nach [7]); VV: verdünnte Verbrennung

Aus der Literatur ist zum Teil schwer zu erkennen, ob mit diesem Konzept tatsächlich eine wesentliche Erweiterung der mageren Verlöschgrenze gegenüber aerodynamisch stabilisierten Vormischflammen gelungen ist, da nicht immer die entscheidende Kenngröße, die adiabate Gleichgewichtsflammentemperatur, angegeben wird und die NO_x -Emissionen im Experiment auch durch eventuelle Wärmeverluste der Reaktionszone verringert werden könnten. Lückerath et al. [75] haben aber in ihrer unter für Gasturbinen typischen Bedingungen bei einem Druck von 20 bar und einer Reaktanden-Vorheiztemperatur von etwas über 700 K betriebenen Testbrennkammer mit Erdgas als Brennstoff adiabate Flammentemperaturen bis 1572 K erreicht, wobei die NO_x -Emissionen unter 1 ppm(v) und die CO-Emissionen bei

34 ppm(v) liegen (für $T_{ad} = 1591$ K: < 1 und 2,2 ppm(v) für NO_x und CO). Damit ist auf jeden Fall eine Erweiterung der mageren Verlöschgrenze erreicht. Allerdings ist für ein breiteres Betriebsfenster mit gleichzeitig sehr niedrigen NO_x- und CO-Emissionen (trotz des hohen Druckes) eine hohe Eindüsungsgeschwindigkeit der Reaktanden von bis zu 160 m/s notwendig, bei der über der Düse ein relativer Druckabfall von $\Delta p/p = 5,3\%$ auftritt (Ähnliches gilt für die atmosphärischen Tests in [73]). Interessanterweise ist in [75] bei der im Verhältnis niedrigen Strahlgeschwindigkeit von 40 m/s ($\Delta p/p < 2\%$) die Löschgrenze noch zu geringeren Temperaturen (≈ 1510 K) verschoben, wobei aber die NO_x-Emissionen zunehmen und im Bereich, wo diese sehr niedrig sind, die CO-Emissionen stark ansteigen (weit über 70 ppm(v)). Insgesamt scheint es, dass gerade die den höheren Druckverlust verursachende Hochgeschwindigkeitseindüsung das „flammenlose“ Regime begünstigt [73], was das größte Hindernis für die Anwendung dieses Konzeptes in Gasturbinen sein könnte. Denn für eine sehr gute Effizienz des Gasturbinenprozesses ist auf jeden Fall ein Druckverlust von deutlich weniger als 5% notwendig [35].

Offensichtlich ist es zielführend, direkt durch die Gestaltung der Brennkammer ein Strömungsfeld zu erzeugen, das zwangsläufig zu einer Rezirkulation der Verbrennungsprodukte führt. Hierfür ist z.B. analog zu den oben angeführten Ofenkonfigurationen mit Stagnation und Richtungsumkehr der Strömung eine entsprechende Brennkammer für Gasturbinen vorgeschlagen worden (Abbildung 2.3 (c)) [6, 7, 48], die jedoch bisher nur für relativ kleine Masseudurchsätze getestet worden ist.

Im Gegensatz dazu hat die Firma *Capstone Turbine Corporation* in ihrer C60-Mikrogasturbine (60 kW_{eI}) eine Ringbrennkammer mit „tangentialer“ Frischgaseindüsung im Einsatz, die durch ihre Geometrie automatisch zur Rezirkulation führt. In Abbildung 2.4 ist im oberen Bildteil schematisch der Längsschnitt der Brennkammer gezeigt: Im stromauf gelegenen Teil, der Primärzone, befinden sich zwei Ebenen mit insgesamt sechs Frischgasinjektoren. Dort findet die Verbrennung statt. Stromab davon, in der Verdünnungszone, werden die heißen Abgase mit Luft verdünnt, so dass im folgenden Turbineneintritt eine verträgliche Temperatur erreicht ist. Im unteren Bildteil (Abb. 2.4) sind Querschnitte durch die Ringbrennkammer in den beiden durch

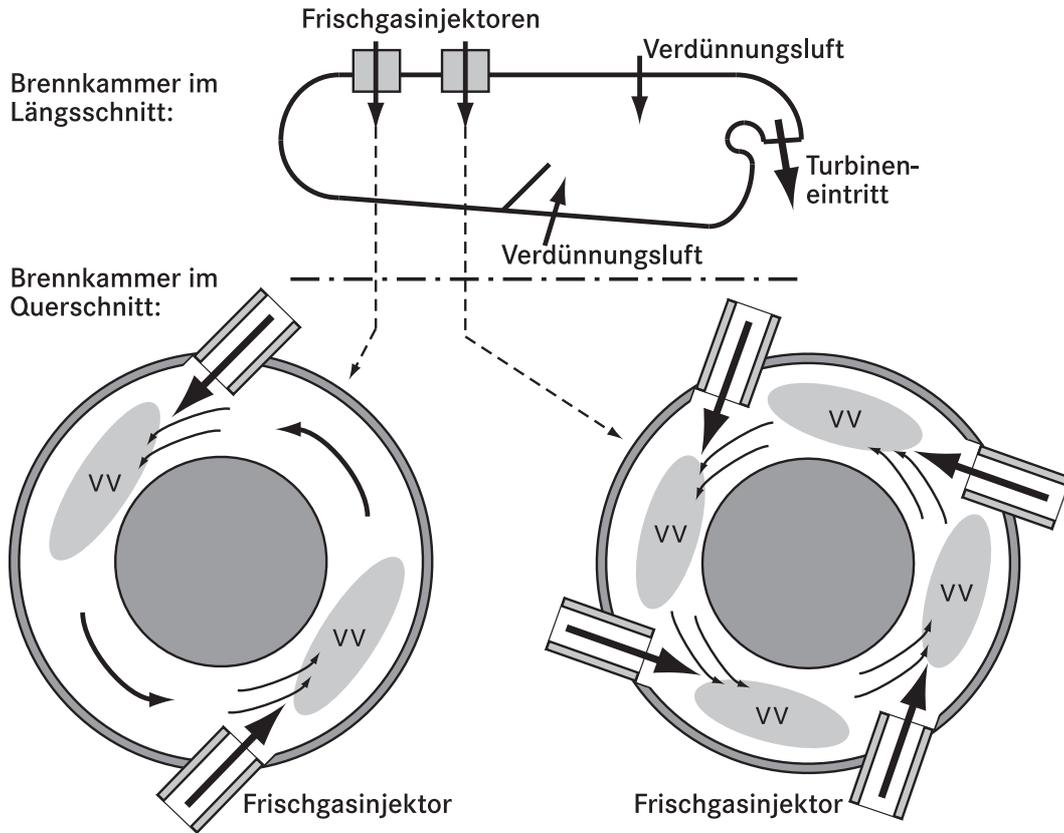


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Brennkammerkonzeptes der *Capstone C60*-Mikrogasturbine (nach [97, 130]); VV: verdünnte Verbrennung

die Frischgasinjektoren definierten Ebenen gezeigt: Die starke azimuthale Geschwindigkeitskomponente der Strömung im Ringspalt bewirkt die Rezirkulation von heißen Verbrennungsprodukten zu den Stellen der Frischgaseindüsung, wo in der Folge die verdünnte Verbrennung stattfindet.

Im Betrieb mit Erdgas zeigt die C60 unter Vollast (Brennkammerdruck ca. 4 atm) Emissionen von NO_x und CO deutlich unter 5 ppm(v) bzw. 20 ppm(v), wobei die CO-Emissionen unter Teillast zum Teil einige hundert ppm(v) annehmen (jeweils 15% O_2) [97]. Die hohen CO-Emissionen bei Teillast rühren daher, dass zur Leistungsminderung einzelne Frischgasinjektoren nicht mehr mit Brennstoff, aber weiterhin mit Luft versorgt werden, so dass die auf diese Weise entstehenden Luftstrahlen in der Primärzone lokal die Verbrennung zum Erliegen bringen („quenchen“) und den CO-Ausbrand massiv min-

dern [97]. Aus der verfügbaren Literatur ist keine direkte Aussage zur mit diesem Konzept erreichten mageren Verlöschgrenze im Betrieb mit Erdgas abzuleiten. Da aber Phi et al. [97] aus ihrer Analyse folgern, dass Verbesserungen der Reaktanden-Vormischung nicht genügen, einen NO_x -Emissionsstandard $< 1 \text{ ppm(v)}$ zu erreichen, scheint zumindest der Betriebsbereich der Brennkammer in der Turbine bei adiabaten Flammentemperaturen merklich über 1600 K zu liegen (vergleiche Abschnitte 3.2.3 und 5.3.1).

Insgesamt besitzt dieses Brennkammerdesign von allen dem Autor bekannten Konzepten die größte Ähnlichkeit zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Brennkammerkonzept, bei dem auch größtes Augenmerk auf eine möglichst effiziente Wechselwirkung von Reaktanden und Produkten auf Grund einer geeigneten Strömungsführung, die allein durch das Brennkammerdesign gegeben ist, gelegt worden ist. Die Ähnlichkeit besteht – so weit sei vorgegriffen – in der „tangentialen“ Frischgasinjektion entlang eines „geschlossenen“ Strömungspfads, wobei sich die Geometrie und somit das gesamte Strömungsfeld doch grundlegend (auch mit Auswirkungen auf die CO-Emissionen) unterscheidet¹. Das entsprechende Konzept wird im Folgenden ausführlich dargestellt.

2.2.3 Das Konzept des „Sub-ppm- NO_x -Brenners“

Wie schon in Abschnitt 1.3 dargelegt, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit die Demonstration eines für Gasturbinen tauglichen Verbrennungsverfahrens, das schon beim Test in einer bei atmosphärischem Druck mit Erdgas betriebenen Experimentalbrennkammer Emissionen von $\text{NO}_x < 1 \text{ ppm(v)}$ und gleichzeitig $\text{CO} < 10 \text{ ppm(v)}$ (15% O_2 , trocken) in einem relativ weiten Betriebsbereich zeigt. Der höhere Systemdruck in einer realen Gasturbinenbrennkammer wird sich dann weiter positiv auf das Betriebsverhalten bezüglich der Selbstzündung bei niedriger adiabater Temperatur und des CO-Ausbrandes und damit auch der erreichbaren Leistungsdichten auswirken, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt werden wird.

¹Die in dieser Arbeit vorgestellte Brennkammer ist von zylindrischer Form und so gestaltet, dass sich eine axiale Rückströmzone – mit positivem Effekt auf den CO-Ausbrand – ausbilden kann.

Die technische Implementierung soll derart gestaltet sein, dass die genannten Ziele erreicht werden, ohne dass hohe treibende Druckgefälle zur Erreichung des Verbrennungsprozesses im Selbstzündmodus notwendig sind, und damit der gesamte Druckverlust zum Betrieb in Gasturbinen kompatibel ist. Außerdem soll die Ausführung in einer eher einfach gestalteten Brennkammer ohne Einsatz von Katalysatoren möglich sein.

2.2.3.1 Der Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM)

Die Basis des „Sub-ppm-NO_x-Brenners“ ist der in ihm ablaufende Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) von eingedüstem Frischgas und lokal vorliegenden heißen Verbrennungsprodukten, die einen zu einem gewissen Grad ausgebildeten Radikalen-Pool bereits in die Mischung einbringen und somit den Selbstzündprozess beschleunigen. Dabei dürfen, ja sollen die Produkte wegen ihres damit höheren Gehaltes an Radikalen nur teilweise ausgebrannt sein. Die entsprechende Abfolge von Mischungs-, Zündungs- und Verbrennungsprozessen findet statt in der inneren rotierenden Strömung eines achsensymmetrischen Strömungsreaktors, wobei die zum vorgemischten Frischgas beizumischenden Produkte jeweils in einer stromaufwärts gelegenen Reaktionszone gebildet werden.

Der VZPM läuft im Betrieb zeitlich stationär ab, besitzt aber eine räumliche Periodizität von Zonen der Mischung von Frischgas und lokalen Produkten, der nachfolgenden Selbstzündung des erhaltenen „verdünnten“ Gemisches und der Reaktion bis zu einem bestimmten Grad des Ausbrands. Wie Abbildung 2.5 schematisch zeigt, wird jeder Strahl vorgemischten Frischgases, der entlang des Umfangs der zylindrischen (Vor-)Brennkammer eingedüst wird, mit den Verbrennungsprodukten der stromaufwärts nächsten Reaktionszone gemischt. Während des Mischungsprozesses beginnt graduell die Selbstzündung in den heißen Bereichen der Scherschicht zwischen dem Frischgasstrahl und der Strömung der heißen Produkte, wo die frischen Reaktanden in relativ niedriger Konzentration vorliegen. In dieser Verbrennungsreaktion werden dann kontinuierlich die frischen Reaktanden in weitere Verbrennungsprodukte umgesetzt, die wiederum beim Kontakt mit dem nächsten stromab folgen-

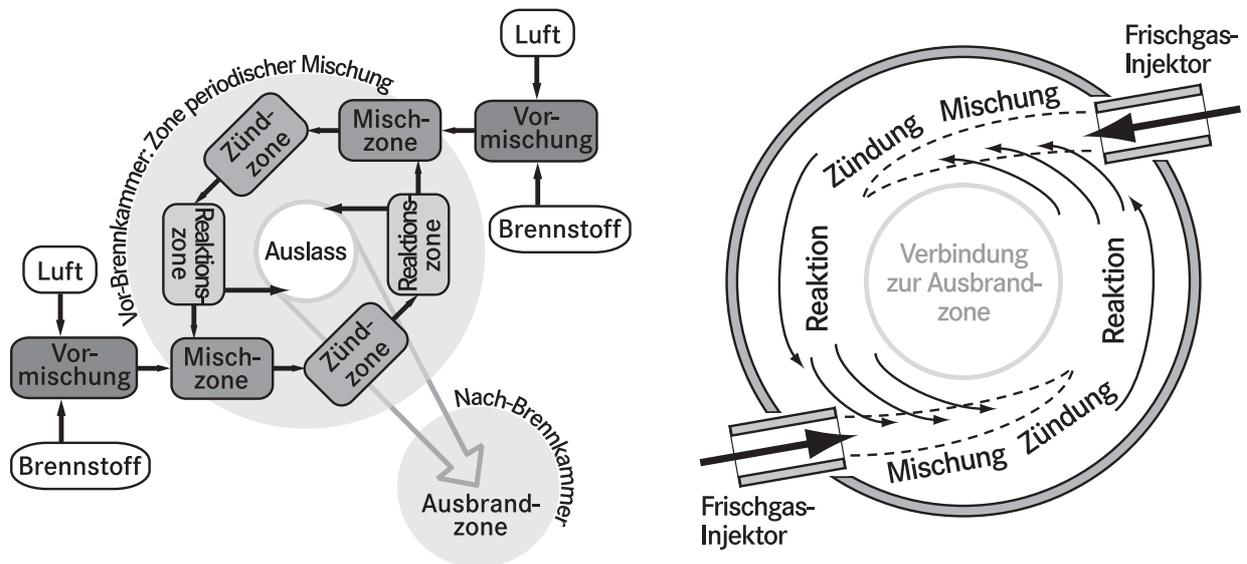


Abbildung 2.5: Der Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM): *Links* das Blockdiagramm zur Verdeutlichung der Teilprozesse, *rechts* die Schemazeichnung zur Darstellung des Strömungsbildes

den Frischgasstrahl als Verdünnungsgas wirken. In der Schemazeichnung von Abbildung 2.5 findet dieser Prozess zweimal pro Umlauf der rotierenden Strömung statt.

Wenn in der Vorbrennkammer die Aufenthaltszeit der reagierenden Mischung, die benötigt wird für den in Umfangsrichtung periodischen Ablauf von Mischung, Selbstzündung und Reaktion, begrenzt wird auf den minimalen Wert, für den der gesamte Verbrennungsprozess gerade stabil abläuft, dann wird der Gasstrom, der die Vorbrennkammer durch ihren Auslass in axialer Richtung verlässt, nicht vollständig ausgebrannt sein. Somit ist eine anschließende Ausbrand-Zone (Nachbrennkammer) vorzusehen, wie in Abbildung 2.5 angedeutet.

Die Wahl der Aufenthaltszeiten zwischen den Mischungsprozessen, die für Selbstzündung und Reaktion des Gemisches zu Verfügung steht, hat natürlich wesentlichen Einfluss auf den zwischen den Mischungsprozessen erreichten Grad des Ausbrands und damit auf die Temperatur und die Radikalkonzentration des Verdünnungsgases. Diese beiden Parameter bestimmen

wiederum wesentlich die Kinetik der Selbstzündung und damit die Stabilität des Verbrennungsprozesses. Diese Zusammenhänge werden in Abschnitt 3.2 genauer untersucht und dargestellt.

Eine Voraussetzung für den effizienten Ablauf der oben beschriebenen Prozesse, und damit ein wichtiges Design-Kriterium für die technische Implementierung, ist ein durch die Geometrie der Brennkammer vorgegebenes und durch Impuls und Richtung der Frischgasstrahlen erzeugtes Strömungsmuster in der Vorbrennkammer, das eine stark ausgeprägte Interaktion von Frischgas und Verbrennungsprodukten gewährleistet. Ein solches Brennkammer-Design wurde mit Hilfe von CFD-Simulationen gefunden und die Strömungsmuster analysiert. Dies ist Gegenstand des Abschnitts 3.1.

2.2.3.2 Zum CO-Ausbrand

Der durch CFD-Rechnungen in Abschnitt 3.1 bewertete Brennkammeraufbau soll auch die Ausbildung einer ausgeprägten axialen Rezirkulationsströmung von Produktgasen aus der Ausbrand-Zone zurück in die Vorbrennkammer begünstigen. Dies kann dadurch bewerkstelligt werden, dass Vorbrennkammer und Verbindungstrakt zur Nachbrennkammer so ausgelegt werden, dass die Drallzahl der inneren rotierenden Strömung über ihrer Untergrenze für die Ausbildung einer Rückströmzone im Kern liegt. Der Grund dafür ist, dass somit die Bandbreite der Aufenthaltszeiten und auch die gesamte mittlere Aufenthaltszeit der reagierenden Gase in den heißen Zonen des Verbrennungssystems erhöht wird. Das wiederum verbessert den erzielten CO-Ausbrand, dessen Reaktionsgeschwindigkeit in der Niedertemperaturverbrennung herabgesetzt ist.

Eine genauere Betrachtung der CO-Oxidation in der Verbrennung zeigt jedoch, dass die Elementarreaktion



in Vorwärtsrichtung nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie aufweist, so dass selbst bei Flammentemperaturen um 1500 K für den Arrhenius-

Exponentialterm $\exp(-E_A/[R_u \cdot T]) \approx 1$ gilt [138]. Damit ist der Geschwindigkeitskoeffizient praktisch temperaturunabhängig. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidationsrate liegt somit in der starken Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Verbrennungstemperatur begründet [138] (siehe auch Abschnitt 3.2). Dies zeigt auch einen reaktionskinetischen Unterschied zur Temperaturabhängigkeit der NO_x-Bildungsrate, die zur Hauptsache aus der Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der ratenlimitierenden Elementarreaktion von der Temperatur rührt.

Da die Reaktion des Methan-Moleküls mit dem OH-Radikal zu den effizientesten Startreaktionen der Methanoxidation zählt [71, 135, 138], gehört zu den gewollten Charakteristika des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) auch die Möglichkeit, über ihrem Wert im chemischen Gleichgewicht liegende (*super-equilibrium*) OH-Konzentrationen im Verdünnungsgas bereitstellen zu können (bei geringem Ausbrand zwischen den Mischungsprozessen). Dies ermöglicht dann eine effiziente Selbstzündung auch bei verhältnismäßig geringen Temperaturen. Das bedeutet aber auch, dass verteilt über das Reaktionsvolumen relativ hohe OH-Konzentrationen vorliegen, was gemäß Gleichung (2.11) die CO-Oxidationsrate wesentlich erhöht und damit insgesamt den Grad des CO-Ausbrands verbessert.

Findet die Verbrennung unter erhöhtem Druck in der Gasturbine statt, so ist zwar der Stoffmengenanteil des OH-Radikals im reagierenden Gasgemisch reduziert, die in die Reaktionsgeschwindigkeit von Gleichung (2.11) direkt eingehende volumetrische Teilchenzahldichte ist jedoch erhöht (siehe auch Abschnitt 3.2) und damit auch die CO-Oxidationsrate. Dies ist Ausdruck des Prinzips von Le Châtelier (Prinzip des kleinsten Zwangs), wonach das chemische Gleichgewicht der Bruttoreaktion der CO-Oxidation



durch eine Erhöhung des Drucks auf die weniger Volumen einnehmende Seite des Produkts CO₂ verschoben wird.

Das Design der VZPM-Vor-Brennkammer zielt also darauf ab,

- die CO-Emissionen trotz der verhältnismäßig geringen Verbrennungstemperaturen niedrig zu halten, indem die Aufenthaltszeiten in möglichst ausgedehnten heißen Bereichen mit erhöhter OH-Konzentration maximiert werden,
- wobei die erhöhten Konzentrationen freier Radikale in den als Verdünnungsgas wirkenden lokalen Verbrennungsprodukten den stabilen Betrieb bei besonders niedrigen adiabaten Temperaturen ermöglichen,
- ohne dass die relativ langen Aufenthaltszeiten in Bereichen mit *super-equilibrium* Radikalen-Konzentrationen die NO_x-Emissionen merklich erhöhen, da dieser Effekt durch die geringeren adiabaten Flammentemperaturen überkompensiert wird.

Bevor dies in einer Experimental-Brennkammer umgesetzt werden konnte, musste durch rechnergestützte Simulationen ein tieferes Verständnis des gesamten Prozesses erlangt werden. Davon handelt das folgende Kapitel.

3 Simulation des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM)

Das Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten computergestützten Simulationen des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) ist einerseits gewesen, eine technisch machbare Brennkammer-Konfiguration zu finden, die die in Abschnitt 2.2.3 dargelegten Anforderungen erfüllen kann. Dazu ist die im folgenden Abschnitt besprochene strömungsmechanische Machbarkeitsstudie durchgeführt worden. Andererseits war die prinzipielle Leistungsfähigkeit des VZPM hinsichtlich seiner Zündeigenschaften im Betrieb mit sehr mageren Gemischen und den dabei zu erwartenden NO_x -Emissionen zu bewerten. Dies wiederum ist mit Simulationen der chemischen Reaktionskinetik in idealisierten Reaktornetzwerken erreicht worden.

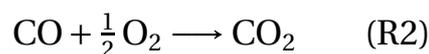
3.1 Strömungsmechanische Machbarkeitsstudie

Um eine hinsichtlich der Strömungsmechanik optimale Geometrie der Vorbrennkammer zu finden und zu bewerten, ist diese in mit der Software FLUENT 6.0 durchgeführten CFD- (*computational fluid dynamics*) Simulationen modelliert worden. Da, wie in Abschnitt 2.2.3 bereits dargestellt, ein wesentlicher Aspekt des in der Vorbrennkammer umzusetzenden VZPM die starke Interaktion und Vermischung von turbulenten Frischgasjets mit einer turbulenten rotierenden Strömung von heißen Reaktionsprodukten ist, ist unter anderem die Darstellung des turbulenten Massentransports im Modell sorgfältig zu wählen. Hierfür wurde zur Modellierung der Turbulenz das so genannte Reynolds-Spannungs-Modell (RSM) verwendet. Dieses bestimmt die

sechs Komponenten des Reynolds–Spannungs–Tensors, der nach der aus numerischen Gründen notwendigen Mittelung der Navier–Stokes–Gleichungen als Unbekannte auftritt (Schließungsproblem), mit Hilfe von Transportgleichungen für die Reynolds–Spannungen und Modellen wie zum Beispiel für die turbulente Diffusion. Im Gegensatz zu einfacheren Turbulenzmodellen wie dem so genannten $k - \epsilon$ -Modell beschreibt das RSM die physikalischen Vorgänge besser und lässt eine Anisotropie der Turbulenz zu, die bei den technisch relevanten Größenskalen auf Grund der Interaktion von größeren Wirbeln mit dem mittleren Geschwindigkeitsfeld relevant sein kann [95, 137]. Die als Modellparameter auftretenden dimensionsfreien Kennzahlen, die turbulente Prandtl–Zahl und die turbulente Schmidt–Zahl für turbulenten Wärme- bzw. Stofftransport, sind mit ihren Standardwerten $Pr_t = 0,85$ und $Sc_t = 0,7$ verwendet worden [42]. Da es sich bei der Berechnung des VZPM um die Simulation einer reagierenden Strömung handelt, ist darüber hinaus die Modellierung der Verbrennung von zentraler Wichtigkeit.

3.1.1 Modellierung des Verbrennungsprozesses

Für die Berechnung der chemischen Reaktionsrate der Methanoxidation in der CFD–Rechnung ist die Verwendung eines Verbrennungsmodells notwendig. Hierfür ist das „*finite rate / eddy dissipation*“-Modell mit einer Zwei-Schritt–Reaktionskinetik verwendet worden [42]. Die Verwendung der Zwei-Schritt–Kinetik der Methanoxidation bedeutet, dass letztere durch die folgenden beiden globalen Reaktionsgleichungen ausgedrückt wird:

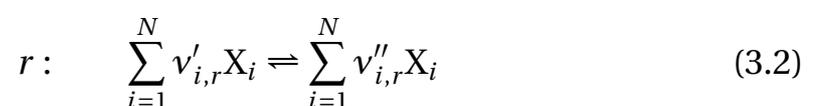


In diesem im Vergleich zu detaillierten Reaktionsmechanismen stark vereinfachten Globalmechanismus werden $N = 6$ chemische Spezies – in den Reaktionen (R1) und (R2) in Gleichung (3.1) ist die im Rahmen dieses Modells inerte Spezies N_2 nicht angegeben –, deren Verteilungen im Reaktionsfeld der Brennkammer in der CFD–Rechnung simuliert werden, berücksichtigt. Die

Raten der beiden Reaktionen (R1) und (R2) werden im „*finite rate / eddy dissipation*“–Modell als das jeweilige Minimum zweier auf Grund unterschiedlicher Prozesse, die jeweils für den Gesamtprozess limitierend sein können, berechneter Raten bestimmt. Es sind dies einerseits die durch die nur endlich schnelle chemische Reaktionskinetik („*finite rate*“) über die Temperatur und Reaktandenkonzentrationen, und andererseits die durch die charakteristische Zeitskala der turbulenten Mischung („*eddy dissipation*“) festgelegten Reaktionsraten. Somit wird an jedem Punkt des Rechengitters die Reaktionsrate durch den limitierenden Effekt bestimmt. Die beiden unterschiedlichen Raten berechnen sich wie folgt:

- **Durch turbulente Mischungsprozesse bestimmte Rate:** Im so genannten Grenzfall der „schnellen Chemie“ wird die Bruttoreaktionsrate durch die Rate der turbulenten Mischung kontrolliert. Während es sich bei nicht–vorgemischten Flammen darum handelt, dass Brennstoff und Oxidator zuerst miteinander vermischt werden müssen, bevor die dann schnelle Reaktion stattfinden kann, wird bei vorgemischten Flammen die durch die Turbulenz bestimmte Vermischung von kalten Reaktanden und heißen Produkten zu einem dann schnell reagierenden Gemisch in der Reaktionszone betrachtet [42]. Das *Eddy Dissipation*–Modell (EDM) [78] basiert wie das primär für die vorgemischte Verbrennung formulierte *Eddy Break–Up*–Modell [120, 121], aus dem es hervor gegangen ist, auf intuitiven Argumenten: Die Hauptidee ist, die chemische Zeitskala einer Globalreaktion durch die turbulente Zeitskala $\tau_{\text{turb}} = k/\epsilon$ zu ersetzen [95, 100]. Dabei ist k die turbulente kinetische Energie, die in den turbulenten Schwankungsbewegungen enthalten ist, und ϵ deren Dissipationsrate. τ_{turb} ist somit proportional zur Umlaufzeit der turbulenten Wirbel (*eddies*) mit Größen in der so genannten integralen Turbulenzlängenskala, welche den Großteil der turbulenten kinetischen Energie beinhalten [95].

Die molare Netto–Produktionsrate $\dot{\omega}_r$ der Spezies X_i mit Molmasse M_i ($i = 1 \dots N$) durch die Reaktion r ,



also entweder (R1) oder (R2) aus Gleichung (3.1), ist dann durch den wertmäßig kleineren der beiden folgenden Ausdrücke gegeben [42]:

$$\dot{\omega}_{i,r} = \nu'_{i,r} \cdot A \cdot \frac{\epsilon}{k} \cdot \rho \cdot \min_{\mathcal{R}} \left(\frac{Y_{\mathcal{R}}}{\nu'_{\mathcal{R},r} M_{\mathcal{R}}} \right) \quad (3.3)$$

$$\dot{\omega}_{i,r} = \nu'_{i,r} \cdot A \cdot B \cdot \frac{\epsilon}{k} \cdot \rho \cdot \frac{\sum_{\mathcal{P}} Y_{\mathcal{P}}}{\sum_{j=1}^N \nu''_{j,r} M_j} \quad (3.4)$$

Die ν'_r und ν''_r bezeichnen die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanden \mathcal{R} bzw. Produkte \mathcal{P} in Reaktion r (Gleichung (3.2)). Y steht für den Massenbruch und ρ für die Massendichte. Somit wird die Reaktionsrate durch τ_{turb}^{-1} und die im Mangel vorliegende Spezies (das Minimum in Gleichung (3.3) ausgewertet für alle Reaktanden \mathcal{R} : CH_4 im mageren, O_2 im fetten Bereich) bzw. die durch mangelnde Anwesenheit heißer Produkte geringere Temperatur (Gleichung (3.4)) bestimmt.

Die empirischen Konstanten $A = 4,0$ und $B = 0,5$ [42] sind mit diesen gebräuchlichen Standardwerten verwendet worden, obwohl generell im Schrifttum darauf hingewiesen wird, dass die Werte durchaus „eingestellt“ werden müssen, um für bestimmte Probleme sinnvolle Ergebnisse zu erhalten [95]. Bei der Simulation der Verbrennung im Regime der Selbstzündung bei hohen Temperaturen des initialen verdünnten Gemisches bleibt der Einfluss von B (und damit der von Gleichung (3.4)) gering, während die Wärmefreisetzungsraten proportional zu A ist. Daher sind zumindest für die verdünnte Verbrennung mit hoch vorgeheizter Luft (*high temperature air combustion*, HiTAC) geringere Raten als die mit $A = 4,0$ berechneten beobachtet worden, so dass hierfür geringere Werte von A unter Beibehaltung von $B = 0,5$ vorgeschlagen worden sind [142, 143]. Allerdings beschleunigen die im VZPM angestrebten erhöhten Radikalkonzentrationen, wie in Abschnitt 3.2 dargelegt werden wird, die Selbstzündung erheblich, weshalb weiterhin die Standardwerte beibehalten worden sind.

Weiterhin hängt die Qualität der mit dem EDM erzielten Resultate von der Qualität des Turbulenzmodells ab [137], welches eine akkurate Vorhersage des turbulenten Strömungsfeldes ermöglichen muss, um eine

brauchbare Simulation des Reaktionsfeldes zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang ist die Wahl des Reynolds–Spannungs–Modells, trotz des höheren numerischen Aufwands, von Vorteil.

Obwohl dieses Verbrennungsmodell nicht das fortgeschrittenste ist, ist dessen Eignung zur Simulation nicht–vorgemischter verdünnter Verbrennung bereits in der Literatur [85, 86, 92, 128, 142, 143] aufgezeigt worden. Bei der vorgemischten Verbrennung ergibt sich jedoch das folgende Problem: Entsprechend der Gleichungen (3.3) und (3.4) sind die Speziesproduktionsraten $\dot{\omega}_{i,r}$ im EDM der turbulenten Zeitskala $\tau_{\text{turb}} = k/\epsilon$ indirekt proportional. Das bedeutet, dass in jedem Teil des Rechengebietes, in dem Turbulenz auftritt, also τ_{turb} einen endlichen Wert besitzt, die chemischen Reaktionen ablaufen, und zwar unabhängig davon, welche Temperatur dort zum Beispiel herrscht. Um dies zu beheben, wird das *Eddy Dissipation*–Modell mit der im Folgenden beschriebenen Bestimmung der Arrhenius–Reaktionsraten kombiniert, so dass in der Simulationsrechnung die jeweils kleinere der beiden Raten verwendet werden kann, und somit der jeweils ratenlimitierende Effekt berücksichtigt wird.

- **Durch die Reaktionskinetik bestimmte Rate:** Für den Fall, dass die turbulenten Mischungsprozesse sehr schnell ablaufen, werden die chemischen Reaktionsraten allein durch die Reaktionskinetik bestimmt. Dann ist die molare Netto–Rate der Produktion oder des Verbrauchs von Spezies X_i auf Grund von Reaktion r (Gleichung (3.2), also (R1) oder (R2) aus Gleichung (3.1)) durch

$$\dot{\omega}_{i,r} = (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \cdot \left(k_{f,r} \cdot \prod_{j=1}^{N_r} [X_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \cdot \prod_{j=1}^{N_r} [X_{j,r}]^{\eta''_{j,r}} \right) \quad (3.5)$$

gegeben, wobei die Ratenkonstante $k_{f,r}$ der Vorwärtsreaktion von r durch den erweiterten Arrhenius–Ansatz

$$k_{f,r} = A_r \cdot T^{\beta_r} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{R_u T}\right) \quad (3.6)$$

berechnet wird [42]. Die Ratenkonstante $k_{b,r}$ der Rückreaktion ist durch $k_{f,r}$ und die Gleichgewichtskonstante $K_r(p, T)$ von Reaktion r gegeben,

$k_{b,r} = k_{f,r} / K_r(p, T)$. Bei dieser Formulierung ist der Einfluss von inerten Stoßpartnern auf die Reaktionsrate vernachlässigt worden. In Gleichung (3.5) bezeichnen $\nu'_{i,r}$ und $\nu''_{i,r}$ die stöchiometrischen Koeffizienten und $[X_{i,r}]$ die molare Konzentration von Spezies X_i in Reaktion r . $\eta'_{j,r}$ und $\eta''_{j,r}$ sind die Ratenexponenten aller N_r in der Globalreaktion r vorkommenden Spezies X_j für die Vor- und Rückreaktion. Diese werden ebenso wie die in Gleichung (3.6) vorkommenden Arrhenius-Parameter präexponentieller Faktor A_r , Temperaturexponent β_r und Aktivierungsenergie ΔE_r für Reaktion r durch den globalen Reaktionsmechanismus gegeben. R_u ist die allgemeine Gaskonstante.

Das dreidimensionale Rechenvolumen der im folgenden präsentierten CFD-Simulationen besteht aus der (tetrahedral vernetzten) zylindrischen Vorbrennkammer, in die zwei gegenüberliegende Reihen von jeweils drei Frischgas-Injektorrohren hineinragen, und der stromab anschließenden (hexahedral vernetzten) zylindrischen Ausbrand-Brennkammer (Abbildung 3.1). Diese sind durch ein Interface miteinander gekoppelt. Das Netz der Vorbrennkammer besteht aus etwa 400000 Zellen. Als Strömungslöser ist in FLUENT 6.0 der „*Segregated RANS Solver* mit Speziestransport und volumetrischen Reaktionen“ verwendet worden. Alle Wände werden als adiabat behandelt. Dabei werden die Strömungseigenschaften in Wandnähe mit Hilfe eines Standard-Wandfunktionsmodells berechnet, um die Notwendigkeit der Auflösung der viskosen Unterschicht an der Wand zu umgehen [41]. Da die Versuchsbrennkammer bei atmosphärischem Druck betrieben wird, ist für die Simulationen als Einlass-Randbedingung $p = 0,1$ MPa gewählt worden. Weiterhin ist an den Einlässen die Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben worden, während am Auslass des Rechengebietes die so genannte *Outflow*-Randbedingung ohne Festlegung von Druck und Geschwindigkeit verwendet worden ist.

3.1.2 Ergebnisse der CFD-Studie

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind für die Geometrie berechnet worden, die schließlich als Vorbild für die Testbrennkammer gedient hat (siehe Abschnitt 4.1.1). Hierbei besitzt die Vorbrennkammer einen Innendurchmes-

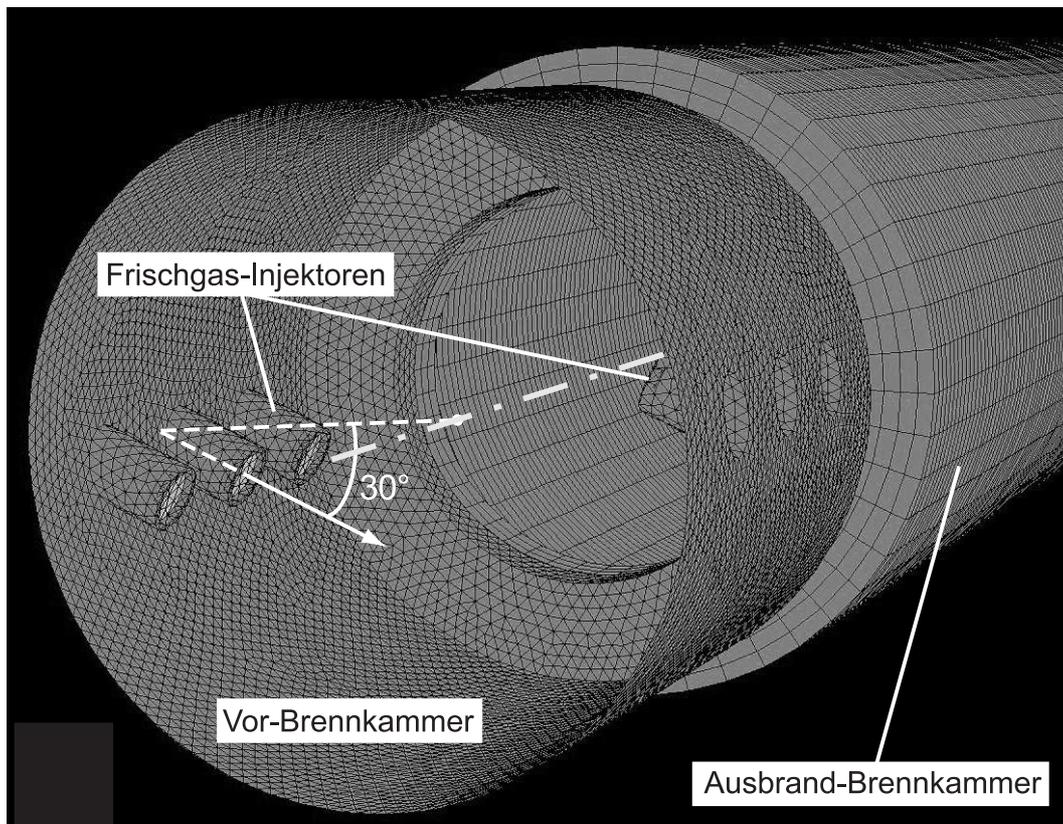


Abbildung 3.1: Geometrie des aus Vor- und Ausbrand-Brennkammer bestehenden Rechenvolumens der CFD-Simulationen des Verbrennungsprozesses mit zyklisch periodischer Mischung

ser von 0,230 m, und die Frischgasinjektoren sind um einen Winkel von 30° gegenüber der radialen Richtung geneigt (siehe Abbildung 3.1), was sich auch in den späteren experimentellen Tests als nahe des Optimums herausgestellt hat (vergleiche Abschnitt 5.2.2). Warum diese konkrete geometrische Konfiguration für die Vorbrennkammer so gewählt worden ist, wird in Abschnitt 4.1.1 zum Design der Brennkammer anhand unterschiedlicher Anforderungen und Randbedingungen erläutert werden. Es werden nun bei konstanter Vorheiztemperatur des Frischgases und konstanter Luftzahl, was einer konstanten adiabaten Flammentemperatur entspricht, drei verschiedene Betriebspunkte mit unterschiedlichen thermischen Leistungen gemäß folgender Tabelle betrachtet:

Betriebspunkt:	1	2	3
Luftzahl λ :	2,5	2,5	2,5
Vorheiztemperatur T_V :	700 K	700 K	700 K
Adiabate Flammentemperatur T_{ad} :	1611 K	1611 K	1611 K
Thermische Leistung P_{th} :	50 kW	100 kW	150 kW
Frischgasmassenstrom \dot{m} :	44 g/s	88 g/s	132 g/s
Frischgasgeschwindigkeit v_{in} :	43 m/s	86 m/s	129 m/s

Zur Darstellung der Ergebnisse werden die Verteilungen verschiedener berechneter Größen, wie Temperaturen oder Geschwindigkeiten, farbkodiert entlang unterschiedlicher Schnittebenen oder –flächen durch das Rechenvolumen angegeben. Letztere sind in Abbildung 3.2 durch gestrichelte Linien angedeutet. Die mit den lateinischen Letters a–e bezeichneten Ansichten stellen dann eine oder eine Kombination mehrerer dieser Schnittflächen dar. In den auf den nächsten Seiten folgenden Abbildungen sind die einzelnen Darstellungen jeweils mit der Nummer des betrachteten Betriebspunktes und dem der Ansicht entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet, so zum Beispiel „3.b“ für die Auftragung entlang der zur Mittelachse senkrechten Schnittebene zwischen dem linken und dem mittleren Frischgasinjektor (vergl. Abb. 3.2) am Betriebspunkt 3.

In den Abbildungen 3.3–3.5 sind jeweils einerseits die Verteilungen des Betrages $|\nu|$ der Strömungsgeschwindigkeit (in der oberen Bildhälfte) und andererseits die Verteilungen der entsprechenden Geschwindigkeitskomponente ν_{ax} parallel zur Mittelachse der Brennkammer mit positiven Werten für die stromabwärts gerichtete Strömung (in der unteren Bildhälfte) gezeigt. Die in der Querschnittsverengung am Übergang von der Vor- in die Nachbrennkammer in der Wandgrenzschicht auftretenden sprunghaften Änderungen von Geschwindigkeitswerten hängen damit zusammen, dass dort das Interface zwischen der feineren tetraedrischen Vernetzung in der Vorbrennkammer zur größeren hexahedralen Vernetzung der Ausbrand-Kammer liegt, und sich somit auch die Auflösung der Geschwindigkeitsgrenzschicht ändert.

Es zeigt sich, dass mit dem von Betriebspunkt 1 (Abbildung 3.3) bis Betriebspunkt 3 (Abbildung 3.5) zunehmenden Massendurchsatz im selben Maße

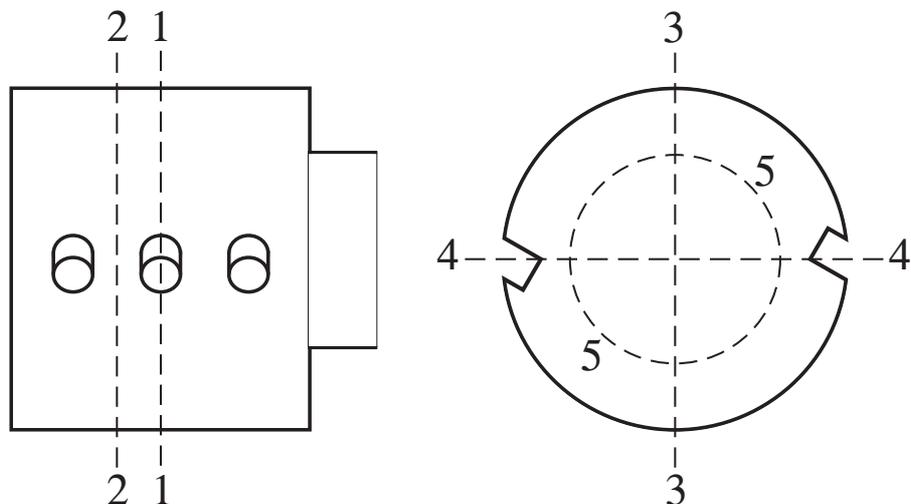


Abbildung 3.2: Zur Darstellung der Ergebnisse der CFD-Simulationen verwendete Schnittflächen. Ansicht (a): 1–1; Ansicht (b): 2–2; Ansicht (c): 3–3 & 4–4 & 5–5; Ansicht (d): 3–3; Ansicht (e): 4–4

auch die auftretenden Geschwindigkeiten zunehmen. Aber abgesehen von dieser Skalierung der Werte ändert sich deren Verteilung nur geringfügig. Durch die sechs Frischgasstrahlen, in denen die größten Geschwindigkeitswerte auftreten, wird die rotierende Strömung in der Vorbrennkammer erzeugt. Dabei bildet sich tangential zu den Strahlen ein „zylinderschalenförmiges“ Raumgebiet aus, in dem relativ hohe Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen, wobei diese jedoch sowohl nach außen zu den Brennkammerwänden, als auch nach innen zur axialen Rückströmzone hin rasch abfallen. Die Geschwindigkeit der Frischgasstrahlen wird durch das Einmischen von Produktgasen niedrigerer Geschwindigkeit graduell in Umfangsrichtung geringer. Dabei ist für alle drei Betriebspunkte speziell in der Ansicht a eine Abbremsung der Produktgasströmung vor dem Auftreffen auf den als Hindernis wirkenden Frischgasjet und eine anschließende Beschleunigung in der Scherschicht zum Frischgas zu beobachten. Dies zeigt bereits die erwünschte ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Frischgas- und Produktgasströmen, wobei die Mischung kurz nach Injektoraustritt durch die starke Scherung und weiter stromab durch turbulente Fluktuationen befördert wird [93].

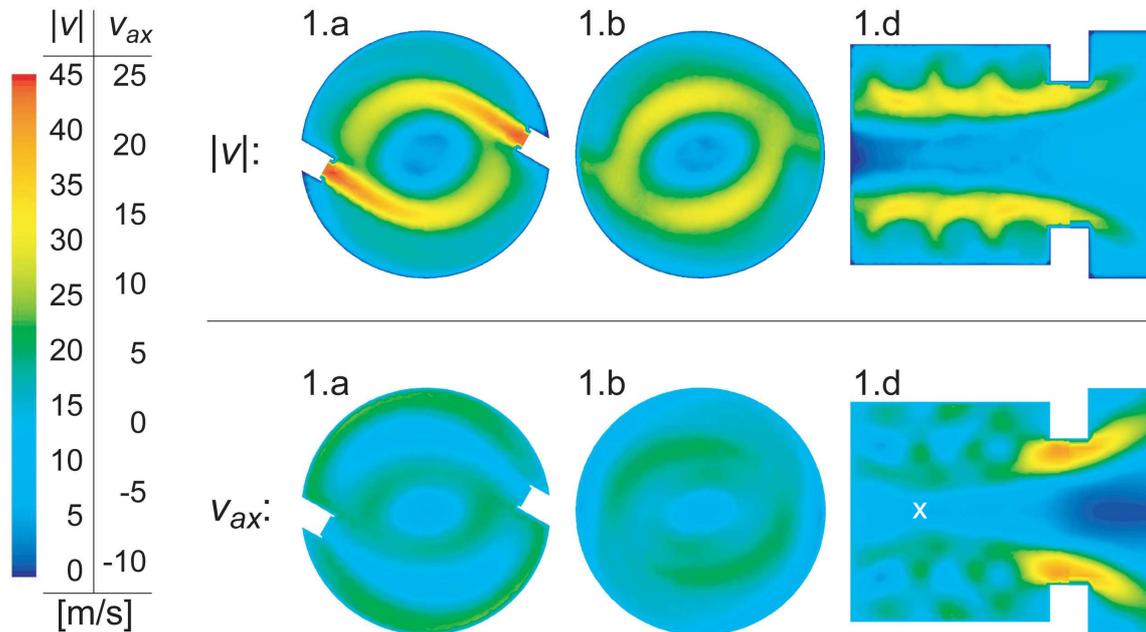


Abbildung 3.3: Geschwindigkeitsbetrag und Axialkomponente der Geschwindigkeit am Betriebspunkt 1 (Bezeichnungen gemäß Abb. 3.2)

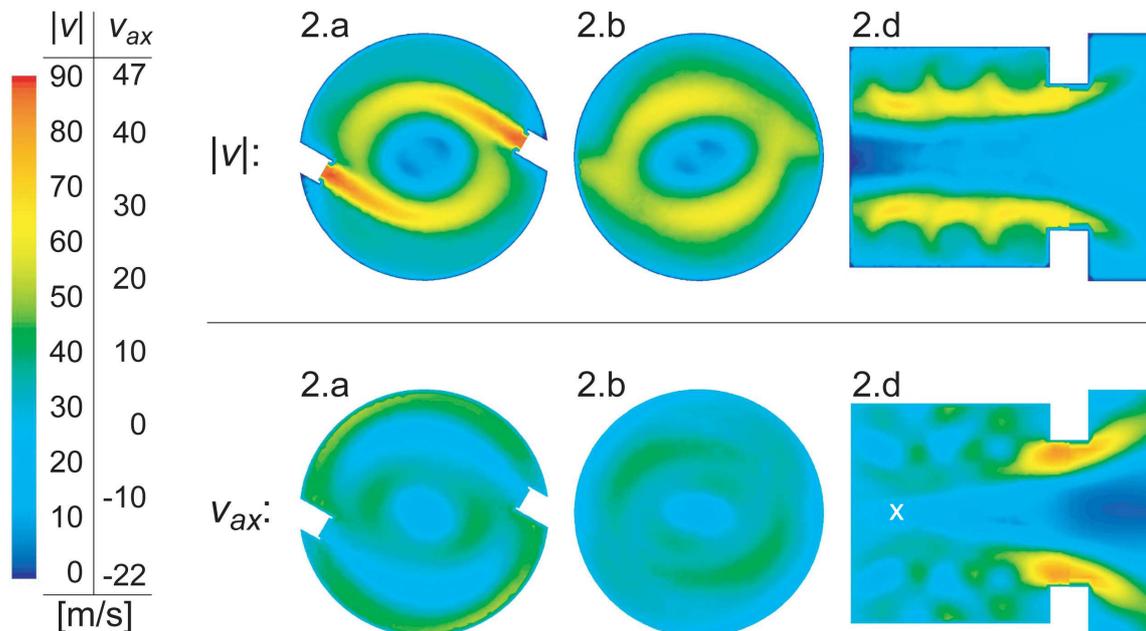


Abbildung 3.4: Geschwindigkeitsbetrag und Axialkomponente der Geschwindigkeit am Betriebspunkt 2 (Bezeichnungen gemäß Abb. 3.2)

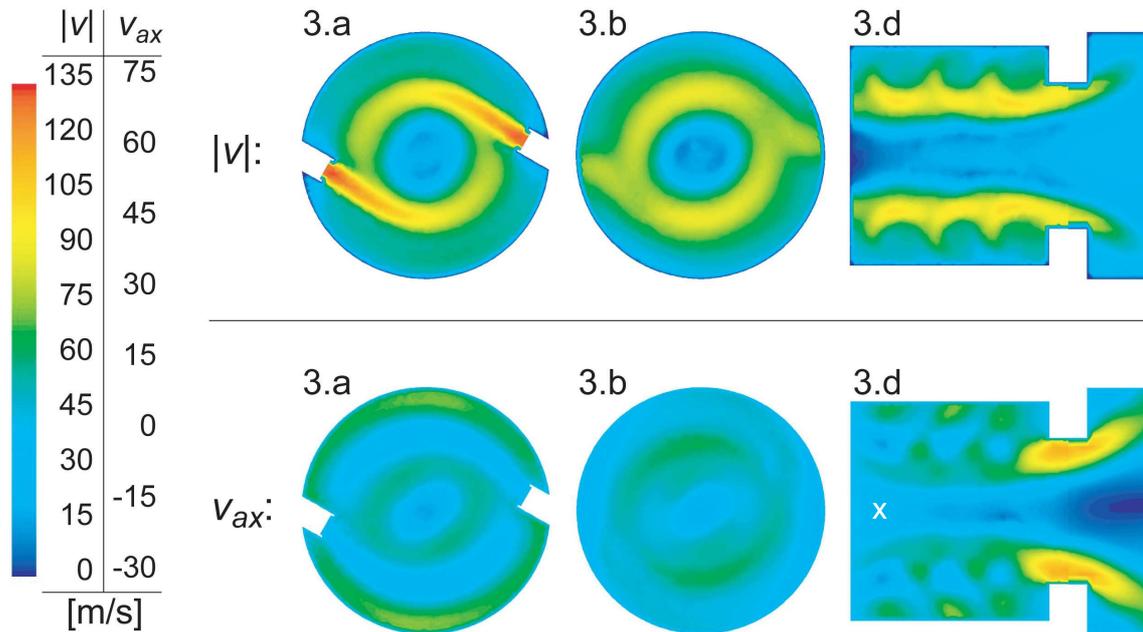


Abbildung 3.5: Geschwindigkeitsbetrag und Axialkomponente der Geschwindigkeit am Betriebspunkt 3 (Bezeichnungen gemäß Abb. 3.2)

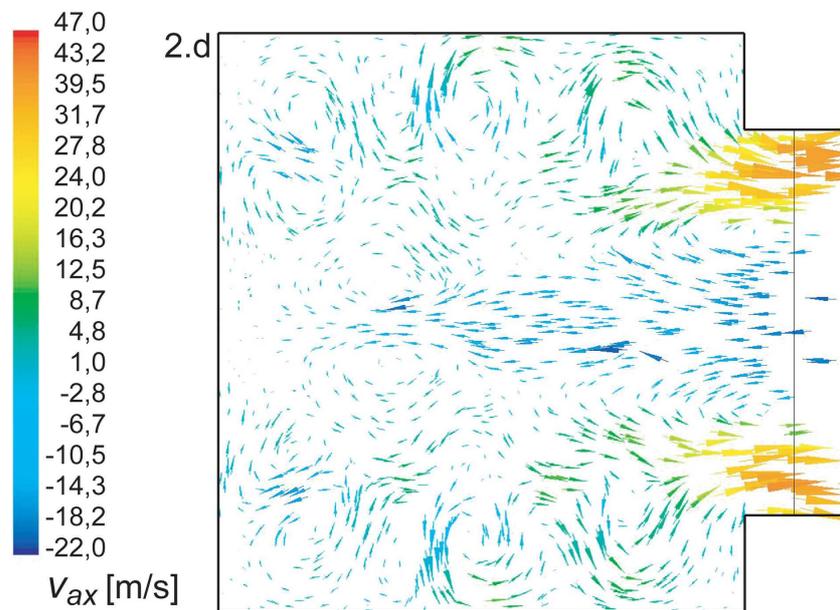


Abbildung 3.6: Geschwindigkeitsvektoren, eingefärbt entsprechend ihrer Axialkomponente, am Betriebspunkt 2 (Bezeichnung gemäß Abb. 3.2)

Da entlang des Brennkammerumfangs nur an zwei gegenüberliegenden Positionen Frischgas injiziert wird, ergibt sich eine Exzentrizität dieses „zylindrischen“ Gebietes höherer Geschwindigkeiten, die jedoch mit hohen Durchsätzen eher abnimmt (siehe Abb. 3.3–3.5, Ansichten a und b). Dabei ist die Richtung dieser Exzentrizität in der Schnittebene zwischen zwei Injektoren (Ansicht b) gegenüber derjenigen in der Schnittebene durch die Injektoren (Ansicht a) verschoben.

Betrachtet man nun die axiale Geschwindigkeitskomponente allein (untere Hälften der Abbildungen 3.3–3.5), so zeigt sich die Komplexität des Strömungsfeldes noch besser. Zunächst ist besonders in Ansicht d das Auftreten einer axialen Rückströmzone, die von der Nachbrennkammer bis in das stromauf gelegene Drittel der Vorbrennkammer reicht (Markierung durch weißes „x“), klar ersichtlich. Die Ursache hierfür ist, dass an allen drei betrachteten Betriebspunkten im Verbindungstrakt zwischen Vor- und Nachbrennkammer die Drallzahl (entdimensioniertes Verhältnis von Drehimpulsstrom zu Axialimpulsstrom) der verdrallten Strömung ihren im Allgemeinen von der Geometrie und der genauen Strömungsform abhängigen kritischen Wert überschreitet, was einen positiven axialen Druckgradienten zur Folge hat, der schließlich zur axialen Rückströmung führt (Phänomen des Wirbelauflaufplatzens, *Vortex Breakdown*) [53, 55, 98]. Diese hat den erwünschten Effekt, die gesamte mittlere Aufenthaltszeit der Fluidelemente in den heißen Bereichen der Brennkammer zu vergrößern, was dem CO-Ausbrand zu Gute kommt. Daher ist die besagte Querschnittsverengung auch ein wichtiges Konstruktionselement des Brennkammerkonzeptes.

Dieser Düsencharakter des Verbindungstraktes zwischen den beiden Brennkammersektionen hat aber eine für die erfolgreiche Implementierung des VZPM noch wichtigere Funktion: Er gewährleistet, dass reagierendes Gemisch aus der Vorbrennkammer nicht direkt in die Nachbrennkammer entweichen kann, ohne zuvor in ausreichendem Maße an der zyklisch-periodischen Abfolge von Mischung und Verbrennung des VZPM teilgenommen zu haben, was für die Effektivität des Prozesses essentiell ist. Somit ist das Ziel eine möglichst homogene Aufenthaltszeitverteilung der Fluidballen in der Vorbrennkammer vor dem Übertritt in die Ausbrandzone. In den Abbildungen 3.3 bis

3.5 ist aus dem Vergleich der Darstellungen der Beträge und Axialkomponenten der Strömungsgeschwindigkeit ersichtlich, dass dies gelingt. Erst am Übergang zum Verbindungstrakt liefert die Axialkomponente den dominanten Beitrag, was bedeutet, dass im Innern der Vorbrennkammer die für die zyklisch-periodischen Mischungsprozesse wichtige Strömung in Umfangsrichtung vorherrscht.

Ebenso wichtig für die Erreichung des Ziels der Erweiterung der mageren Löschgrenze hin zu niedrigen adiabaten Flammentemperaturen ist die oben bereits angesprochene starke Wechselwirkung, also intensive Einmischung von heißen Verbrennungsprodukten in die Frischgasstrahlen, wie bereits in Abschnitt 2.2 begründet. Zusätzlich zu der Tatsache, dass durch die zirkulierende Strömung in der gewählten Brennkammergeometrie die Produktströmung „automatisch“ zu den Frischgasstrahlen geführt wird, wird durch die Frischgaseindüsung ein ausgeprägtes System von Sekundärwirbeln in dieser rotierenden Strömung erzeugt. Dieses beschleunigt den Mischungsprozess auf makroskopischer Ebene erheblich, während turbulente Schwankungsbewegungen die kleinskalige Mischung bewerkstelligen. In den Abbildungen 3.3–3.5 sind diese Sekundärwirbel besonders in Ansicht d bei Auftragung von v_{ax} (jeweils untere Bildhälfte) gut zu erkennen. Im Wesentlichen scheint ihre Intensität mit der Frischgas-Eindüsgeschwindigkeit zu skalieren, wobei sie bei hohen Massenströmen (Betriebspunkt 3) leicht überproportional zuzunehmen scheint. In den Ansichten a und b ist jeweils erkennbar, dass diese Wirbel zu einer Zirkulation um die injizierten Strahlen führen und somit effektiv den Kontakt zwischen Reaktanden und Produkten in der turbulenten Scherschicht erhöhen. Zur weiteren bildlichen Verdeutlichung des Wirbelsystems sind in Abbildung 3.6 die Geschwindigkeitsvektoren in Ansicht d für den Betriebspunkt 2 dargestellt.

Die bisher diskutierten Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass in der vorgestellten Brennkammerkonfiguration die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Reaktanden und heißen Verbrennungsprodukten derart gegeben ist, dass der Verbrennungsprozess im Modus der Selbstzündung ablaufen kann. Damit ist gewährleistet, dass auch bei den hohen Strömungsgeschwindigkeiten von typischerweise etwa 30 m/s, 60 m/s bzw. 90 m/s, die weit über den

turbulenten Flammengeschwindigkeiten liegen [74], die chemischen Reaktionen der Verbrennung in einem beliebigen Reaktanden-Produkte-Fluidballen noch vor dem Auftreffen auf den nächsten Frischgasstrahl so weit voranschreiten, dass sich dort – auch nahe der mageren Löschgrenze – wieder ein selbstzündfähiges Reaktanden-Produkte-Gemisch bilden kann. Die Voraussetzung dafür ist, dass die zur Verfügung stehende Aufenthaltszeit zwischen zwei Mischungsprozessen ausreichend über der Zündverzugszeit des Gemisches im betrachteten Fluidballen liegt. Dies wird in Abschnitt 3.2.2 noch näher betrachtet werden.

Um nun auch den Ablauf der Verbrennung anhand der Wärmefreisetzung beurteilen zu können, sind in Abbildung 3.7 die Verteilungen der Totaltemperatur für die drei untersuchten Betriebspunkte dargestellt (in den Ansichten c–e ist die Nachbrennkammer nur abschnittsweise gezeigt). Dabei ist anzumerken, dass der Unterschied zwischen Totaltemperatur und Strömungstemperatur bei den in der heißen Strömung vorliegenden kleinen Mach-Zahlen vernachlässigbar gering ist [84]. In allen drei Fällen wird das vorgemischte Frischgas mit einer Temperatur von 700 K injiziert. Es vermischt sich dann graduell mit heißen Produktgasen der jeweils stromauf gelegenen Reaktionszone und wird somit erwärmt, bis die Verbrennungsreaktionen einsetzen. Trotz der Verwendung des in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen, relativ einfachen Verbrennungsmodells zeigt sich auch in den Simulationen der für den VZPM sehr wichtige Effekt des unvollständigen Ausbrands ($T < T_{ad}$) der verdünnten Frischgasströme, bevor sie in Kontakt mit den auf der gegenüberliegenden Seite der Vorbrennkammer eingebrachten Reaktanden kommen (Ansicht a, Abb. 3.7). Dies bedeutet insbesondere, dass die für verdünnte Verbrennungsprozesse schon beschriebene relativ große volumetrische Ausdehnung der Reaktionszone [47, 81] (im Gegensatz zu einer dünnen, eher flächigen Flammenfront) auch in diesen Simulationen vorhergesagt wird. Da die turbulente Mischung zwischen Reaktanden und heißen Produkten offenbar effizient abläuft, scheint dies durch die reaktionskinetische Ratenlimitierung begründet zu sein, die ja im verwendeten Verbrennungsmodell enthalten ist.

Mit zunehmendem Frischgas-Massenstrom nimmt auch dieser Effekt zu und die Zonen, in denen reagierendes, noch unvollständig ausgebranntes Ge-

misch vorliegt, dehnen sich aus und werden auch in den Ebenen zwischen den Injektoren ausgeprägter (Ansicht b, Abb. 3.7). Dementsprechend zeigt sich auch in Ansicht e, die den Zustand der Strömung unmittelbar vor dem Auftreffen auf die Frischgasstrahlen darstellt, dass mit der steigenden Strömungsgeschwindigkeit die Temperatur an dieser Stelle – entsprechend der geringeren zur Reaktion zur Verfügung stehenden charakteristischen Aufenthaltszeit zwischen den Eindüsenstellen – abnimmt. Dabei fällt auf, dass die bis dorthin erreichte Wärmefreisetzung beileibe nicht proportional zu dieser charakteristischen Zeit, die von Betriebspunkt 1 bis 3 immerhin auf ein Drittel reduziert wird, abnimmt. Ebenso wenig vergrößert sich die Strömungspfadlänge, innerhalb derer nach Verlassen der Injektoren der halbe Temperaturhub von der Frischgas–Vorheiztemperatur bis zur adiabaten Flammentemperatur vollständig erreicht ist (≈ 1150 K, dunkelgrüne Farbcodierung in Abb. 3.7), in wesentlicher Weise.

Der Grund für dieses Verhalten ist, dass schon bei Betriebspunkt 1 die relevante Reynolds–Zahl der Strömung einen entsprechend hohen Wert besitzt und somit die Strömungsfelder an den drei Betriebspunkten zueinander selbstähnlich sind [104]. Das bedeutet, dass alle Transport– und Mischungsprozesse mit dem Durchsatz skalieren, da die zunehmende Strömungsgeschwindigkeit den turbulenten Austausch intensiviert. Daher führt die zunehmend effektivere Mischung von Frischgas und heißen Produkten in entsprechend kürzerer Zeit zu einem selbstzündfähigen, heißen Reaktanden–Produkte–Gemisch. Dies verhält sich ähnlich zu nicht–vorgemischten, turbulenten Strahlflammen, bei denen ab einer gewissen Reynolds–Zahl des Brennstoffstrahls – also im Bereich der Selbstähnlichkeit des Strömungsfeldes – dessen „turbulente Luftansaugung“ proportional zu seinem Massenstrom zunimmt und somit die Flammenlänge konstant bleibt [138], und ist analog auch bei experimentellen Untersuchungen zur flammenlosen Verbrennung gefunden worden [75]. Dementsprechend zeigen sich auch in Ansicht d keine wesentlichen Unterschiede zwischen den drei Betriebspunkten. Die mischungsbestimmte Reaktionsrate im *Eddy Dissipation*–Modell skaliert ebenfalls mit dem Durchsatz.

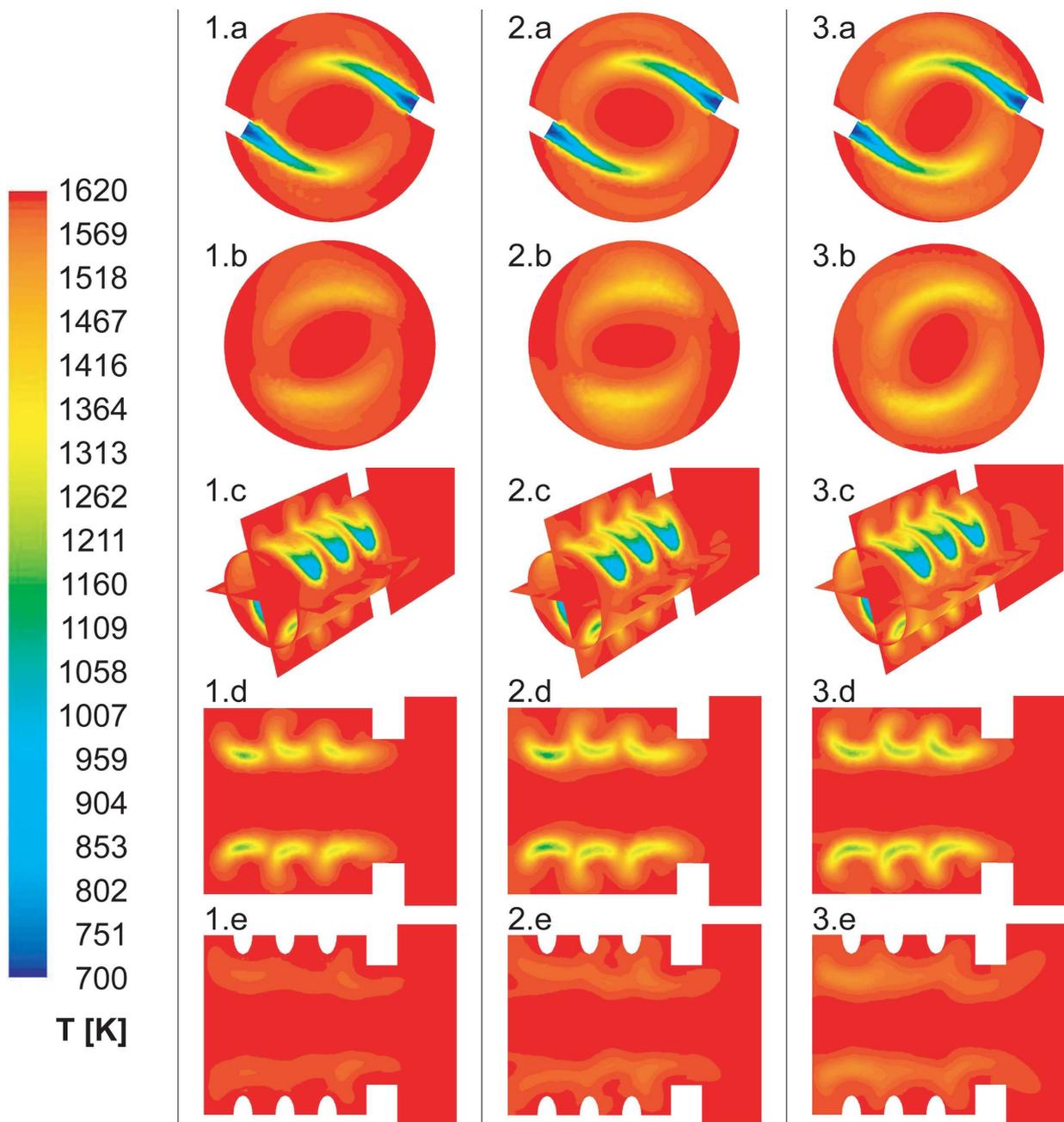


Abbildung 3.7: Verteilungen der Totaltemperatur entlang verschiedener Schnittflächen in der Vorbrennkammer und am Übergang zur Nachbrennkammer für $T_{ad} = 1611$ K an den Betriebspunkten 1, 2 und 3 (Bezeichnungen gemäß Abb. 3.2)

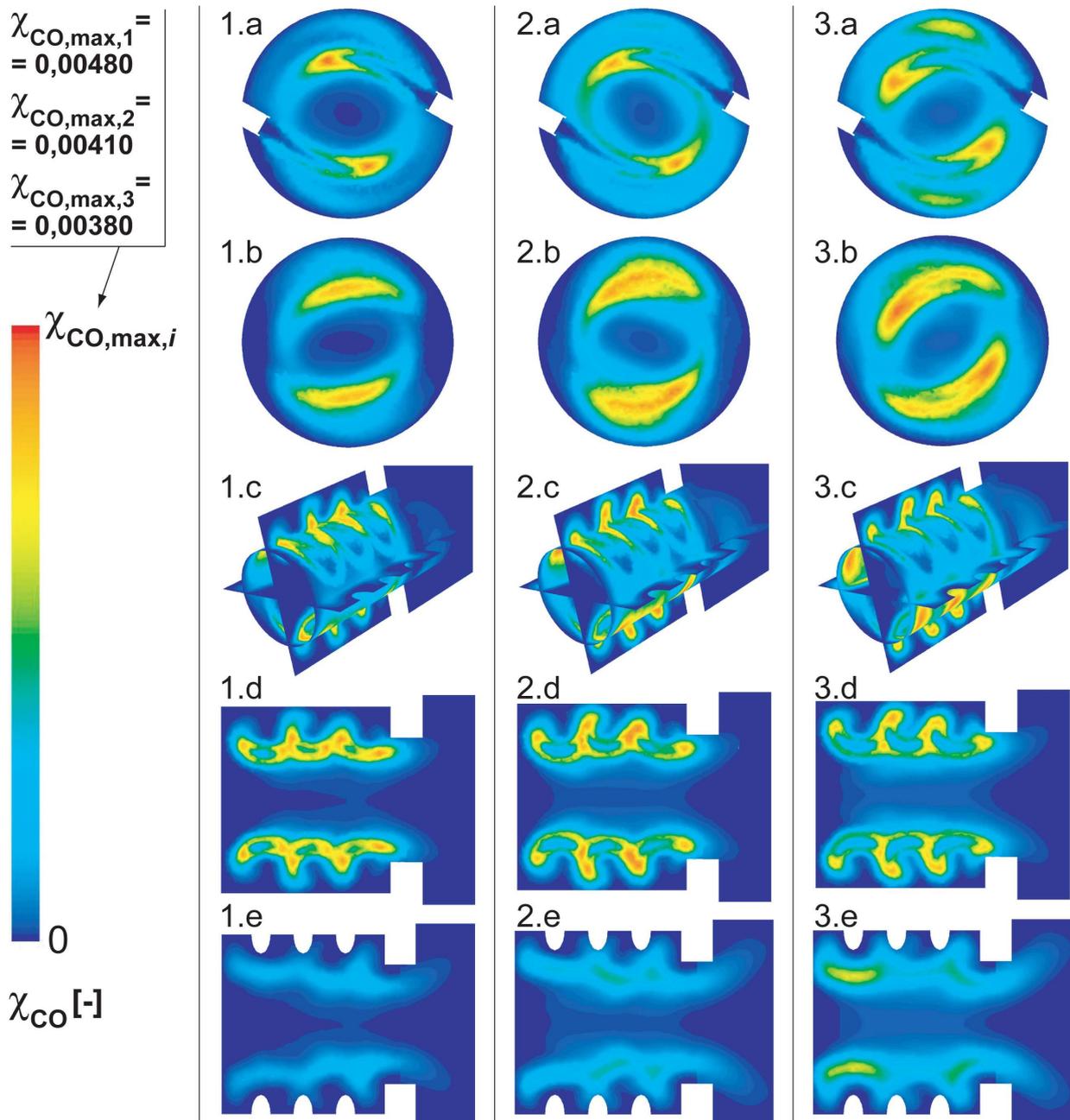


Abbildung 3.8: Verteilungen des CO-Molenbruches χ_{CO} entlang verschiedener Schnittflächen in der Vorbrennkammer und am Übergang zur Nachbrennkammer an den Betriebspunkten 1, 2 und 3 (Bezeichnungen gemäß Abb. 3.2)

Demnach liegt die oben erwähnte, in Ansicht e mit abnehmender Aufenthaltszeit sichtbare Abnahme der Wärmefreisetzung bis zum nächsten Mischungsprozess in der chemischen Reaktionskinetik, deren charakteristisches Zeitmaß von der Strömung unbeeinflusst bleibt, begründet. Dabei ist aber zu beachten, dass der verwendete Zweischritt-Reaktionsmechanismus (Gleichung (3.1)) nicht geeignet ist, die Kinetik von Radikalkettenreaktionen exakt bzw. das Phänomen der Selbstzündung überhaupt korrekt vorherzusagen. Daher ist insbesondere der Einfluss der Radikalkonzentration im Produktstrom auf die Reaktionsrate im Reaktanden-Produkte-Gemisch in diesen Simulationen nicht berücksichtigt. Damit befasst sich dann unter anderem der folgende Abschnitt 3.2.

Im Vorgriff auf die experimentellen Ergebnisse sei hier erwähnt, dass die Vorbrennkammer-Wandtemperatur trotz guter thermischer Isolation immer deutlich unter der Flammentemperatur geblieben ist. Dies ist ein Indiz, dass das verwendete Verbrennungsmodell möglicherweise zu hohe Reaktionsraten und damit einen zu großen Reaktionsfortschritt vorhersagt, da in den Simulationen keine stärker ausgeprägte Temperaturschichtung auftritt und auch in wandnahen Bereichen die adiabate Flammentemperatur erreicht wird. Dabei zeigen aber auch die Simulationen in Abbildung 3.7 eine gewisse Tendenz, dass sich unvollständig ausgebranntes, kühleres Gemisch stromab der Injektoren entlang der Wandung ausbreitet, was wohl auch durch die bereits erwähnten Sekundärwirbel befördert wird. Allerdings ragen die Frischgasinjektoren in der Experimentalbrennkammer etwas weniger weit in die rotierende Strömung hinein als in den Simulationen, so dass die kühleren Bereiche der Frischgasstrahlen näher an der Wandung liegen, was eventuell den Unterschied ausmacht, weil gerade dort die auch bei guter Isolierung unvermeidlichen Wärmeverluste die Selbstzündung verzögern.

In Abbildung 3.8 sind die entsprechenden Verteilungen des CO-Molenbruches aufgetragen (ohne Korrektur auf bestimmte Werte von O₂-Gehalt oder Feuchte). Dieser stellt neben der Temperatur einen anderen guten Indikator des Ausbrandes dar. Es zeigt sich auch hier, dass dieser bei den ins Frischgas eingemischten Verbrennungsprodukten noch nicht vollständig ist. Die Maxima von χ_{CO} liegen in den Bereichen, wo die lokale Temperatur in

den Simulationen um etwa 200 K unter der adiabaten Flammentemperatur liegt, und diese verlagern sich mit ansteigendem Frischgasmassenstrom in Richtung des nächsten stromab gelegenen Injektors (Ansichten a und b). Dies ist die Folge der bereits oben festgestellten Unabhängigkeit der Reaktionskinetik von der Strömung, was bedeutet, dass bei zunehmender Strömungsgeschwindigkeit sich der Ort, an dem der Reaktionsfortschritt einen bestimmten Wert annimmt, stromabwärts verschiebt, wenn die Zeit, die zum Erreichen dieses Reaktionsfortschrittes benötigt wird, unverändert bleibt.

Die in Abbildung 3.8, 3.a, zusätzlich zu den ansonsten zirkulären Strukturen auftretende Struktur in Wandnähe ist auf das bereits beschriebene System von Sekundärwirbeln zurückzuführen, deren Einfluss auf die CO-Verteilung in Ansicht d jeweils gut zu erkennen ist. Analog zum Befund bei den Temperaturverteilungen ist mit zunehmendem Massendurchsatz eine weitere Ausdehnung der Reaktionszone in die Nachbrennkammer hinein zu bemerken, wobei hierfür offensichtlich (entsprechend der Frischgasinjektion) zwar eine Achsen- aber keine volle Rotationssymmetrie gilt (vergleiche Ansichten d und e in Abbildungen 3.7 und 3.8).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CFD-Simulationen des Brennkammer-Prototypen bereits die essentiellen Merkmale des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM), wie sie schon in Abbildung 2.5 vorgestellt worden sind, zeigen:

- Beimischung von heißen Verbrennungsprodukten zu vorgemischtem Frischgas,
- Selbstzündung des so verdünnten Reaktanden-Gemisches,
- (unvollständige) Verbrennung in volumetrischer Reaktionszone,
- Beimischung der so entstandenen Produkte zum folgenden Frischgasstrahl...
- ...und so weiter in zyklischer Wiederholung.

Daher ist die in den vorgestellten CFD-Rechnungen verwendete Brennkammerkonfiguration mit nur geringfügigen Änderungen für das Design der Experimental-Brennkammer verwendet worden.

Bezüglich der zu erwartenden Schadstoffemissionen besitzen diese CFD-Rechnungen nur eine sehr eingeschränkte Aussagekraft. Wenn die Brennkammer bei $T_{ad} \approx 1600$ K betrieben werden kann, dann ist davon auszugehen, dass NO_x -Emissionen von etwa 1 ppm(v) (15% O_2) erreichbar sind [114]. Die CFD-Simulationen scheinen die Möglichkeit eines solchen Niedertemperatur-Betriebes zu bestätigen; allerdings ist das verwendete Modell nicht in der Lage, die magere Löschgrenze des VZPM sicher vorherzusagen, so dass diese Frage anderweitig beantwortet werden muss. Außerdem ist eine direkte Bestimmung der NO_x -Emissionen aus diesen Rechnungen nicht möglich, da die NO -Bildung im verwendeten Zwei-Schritt-Globalreaktionsmechanismus gar nicht enthalten ist. Weiterhin umfassen die Möglichkeiten des *Post Processing* in der Regel nur eine Bewertung der thermischen NO -Entstehung in Bereichen nach der Reaktionszone, wo nur Gleichgewichtsradikalkonzentrationen berücksichtigt werden, was aber bei den hier vorliegenden niedrigen Temperaturen nur einen Bruchteil der gesamten NO_x -Emissionen ausmacht. Die Schwierigkeit, die CO -Emissionen korrekt vorherzusagen, liegt darin begründet, dass die meisten Globalmechanismen (und so auch der verwendete) die Dissoziation von CO_2 zu CO , also die Rückwärtsreaktion von (R2) in Gleichung (3.1), nicht berücksichtigen, was auch dazu führt, dass in der Ausbrandzone der CO -Gleichgewichtswert nicht erreicht wird. Erst in jüngster Zeit ist ein Acht-Schritt-Globalmechanismus vorgestellt worden, der diese Probleme nun behebt, allerdings für die hier verwendeten sehr mageren Bedingungen nicht validiert ist [90].

Daher ist zur Berechnung der zu erwartenden Emissionen und um ein tieferes Verständnis der Zündkinetik des VZPM zu erlangen der im Folgenden beschriebene Weg eingeschlagen worden.

3.2 Untersuchungen zur chemischen Reaktionskinetik

Da es den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, detaillierte chemische Reaktionsmechanismen der Brennstoffoxidation und der Stickoxidbildung in die CFD-Simulation einzubinden, ist die chemische Reaktionskinetik des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) hinsichtlich seines Zündverhaltens und der NO_x -Produktion separat simuliert worden. Dazu sind unter Verwendung des CHEMKIN-II-Softwarepakets [67] zwei unterschiedlich komplexe Modellprozesse als Netzwerke idealisierter chemischer Reaktoren aufgebaut worden. In diesem Zusammenhang ist bereits früher gezeigt worden, dass mit zum Teil relativ einfachen Netzwerken aus ideal durchmischten Reaktoren und/oder Pfropfenströmungsreaktoren, deren Konzepte nachfolgend kurz erläutert werden, die Emissionscharakteristika von Modell- (z.B. [110]) und auch Gasturbinenbrennkammern (z.B. [38, 91, 114, 126]) erfolgreich simuliert werden können. Auch das Auftreten des mageren Verlöschens in Gasturbinenbrennkammern ist auf diese Weise bereits untersucht worden [125]. Dafür ist jedoch Voraussetzung, dass die tatsächlichen Strömungsvorgänge hinreichend genau im Reaktor-Netzwerk abgebildet werden, wozu meist Ergebnisse aus CFD-Simulationen als Datenquelle herangezogen werden.

3.2.1 Modellierung als Netzwerk idealisierter chemischer Reaktoren

In Abschnitt 3.1.2 zu den Ergebnissen der CFD-Simulationen ist gezeigt worden, dass die in die Vorbrennkammer eingedüsten Frischgasstrahlen genügend stark mit der Strömung der lokalen heißen Reaktionsprodukte in Wechselwirkung stehen, um einen ausreichend schnellen, graduellen Mischungsprozess zwischen Reaktanden und Produkten und in dessen Folge eine schnelle, ebenfalls graduelle Selbstzündung der verdünnten Reaktanden zu erreichen. Um nun die Reaktionskinetik dieses Prozesses in idealisierten Reaktornetzwerken simulieren zu können, ist als Vereinfachung statt dem graduellen Vorgang ein instantaner, perfekter Mischungsprozess herangezogen worden. Bezüglich der schematischen Prozess-Darstellung in Abbildung 2.5

bedeutet dies, dass die Aufenthaltszeit in der Mischzone auf einen infinitesimal kleinen Wert herabgesetzt wird, nach dem schon ein homogenes Gemisch erreicht ist. Auf diese Weise wird die zeitliche Entwicklung der reagierenden Reaktanden-Produkte-Gemische nur für die Zünd- und Reaktionszonen berechnet. Dabei wird für diese Modellierung angenommen, dass Änderungen der chemischen Zusammensetzung nur entlang der rotierenden Hauptströmung auftreten, wohingegen quer zur Strömungsrichtung die jeweiligen Zusammensetzungen homogen bleiben, so dass eine quasi-eindimensionale Betrachtung möglich wird.

Um in diesem Kontext den Verbrennungsprozess mit zyklisch periodischer Mischung genauer untersuchen zu können, ist er in zwei unterschiedlichen Reaktor-Netzwerken, die unten näher beschrieben werden, modelliert worden. Das erste greift einen einzelnen Mischungs- und Zündprozess heraus, um im Detail den Einfluss des Zustandes der beigemischten Reaktionsprodukte (wie Grad des Ausbrandes und damit auch Temperatur und Zusammensetzung) auf die Selbstzündung und NO_x -Produktion analysieren zu können. Im zweiten Reaktornetzwerk wird die Abfolge von Misch-, Zünd- und Reaktionszonen mehrmals durchlaufen, um die Analyse einer eventuellen, durch die Reaktionskinetik bedingten Dynamik des zyklischen Prozesses zu ermöglichen.

3.2.1.1 Die verwendeten idealisierten Reaktoren

Zum Aufbau des Reaktornetzwerkmodells des VZPM sind verschiedene null- bzw. eindimensionale idealisierte chemische Reaktoren notwendig. „Nulldimensional“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass für homogene Gemische (also keine räumliche Dimension zur Beschreibung notwendig) der Reaktionsfortschritt, der innerhalb einer bestimmten Aufenthaltszeit im Reaktor erzielt wird, berechnet wird, ohne dass die zeitliche Entwicklung bis dahin betrachtet wird (die zeitliche Dimension ist nur implizit enthalten, Ableitungen nach der Zeit entfallen durch die Annahme von Stationarität). Bei einem „eindimensionalen“ Reaktor kommt die explizite Berechnung der zeitlichen (Lagrange'sche Betrachtungsweise) bzw. entlang der Strömungsrichtung ortsab-

hängigen (Euler'sche Betrachtungsweise) Entwicklung des reagierenden Systems hinzu. Konkret werden für die hier beschriebenen Modelle drei unterschiedliche Reaktoren verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben werden:

- **Idealer Mischer (*Mix* [103]):**

Beim idealen Mischer handelt es sich im eigentlichen Sinne nicht um einen chemischen Reaktor, da er keine Zusammensetzungsänderungen durch chemische Reaktionen berücksichtigt. Da die charakteristische Mischungszeit idealisiert als infinitesimal klein angenommen wird und daher automatisch sehr viel kleiner als charakteristische Reaktionszeiten bleibt, ist dies gerechtfertigt. Der ideale Mischer berechnet für zwei zu definierende Teilströme gegebener chemischer Zusammensetzung und Temperatur unter der Randbedingung konstanter Enthalpie (bei konstantem Systemdruck) die Zusammensetzung und Temperatur des erhaltenen Mischungsstromes.

- **Initiale Zündzone (Ideal gerührter Reaktor, *Perfectly Stirred Reactor, PSR* [46]):**

Als initiale Zündzone für die „erste“ Zündung im Reaktornetzwerk wird der nulldimensionale, so genannte ideal gerührte Reaktor (meist wird die englische Abkürzung PSR benutzt) verwendet. Er stellt ein mit dem Massenstrom \dot{m} stationär durchströmtes Kontrollvolumen V_{PSR} dar, in dem ein absolut homogenes (also ideal gerührtes) Gemisch von N chemischen Spezies bei der Temperatur T_{PSR} vorliegt. Die ideale Durchmischung bedeutet, dass der Gemischzustand am Austritt demjenigen im Inneren entspricht. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich die Massenerhaltung im PSR für die Spezies X_i mit den Massenbrüchen Y_i und den molaren Massen M_i zu

$$\dot{\omega}_i \cdot M_i \cdot V + \dot{m} \cdot (Y_{i,\text{ein}} - Y_{i,\text{PSR}}) = 0 \quad (\text{für alle } i = 1, \dots, N \text{ Spezies}), \quad (3.7)$$

wobei der Quellterm durch die molare Reaktionsrate $\dot{\omega}_i = f([X_i]_{\text{PSR}}, T_{\text{PSR}})$ gegeben ist (die eckige Klammer steht für die molare Konzentration der Spezies) [135]. Das Gleichungssystem wird geschlossen durch die Ener-

gieerhaltungsgleichung

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot \left(\sum_{i=1}^N Y_{i,\text{PSR}} h_{i,\text{PSR}}(T_{\text{PSR}}) - \sum_{i=1}^N Y_{i,\text{ein}} h_{i,\text{ein}}(T_{\text{ein}}) \right), \quad (3.8)$$

in der für den adiabaten Fall $\dot{Q} = 0$ zu setzen ist [135]. Die h_i bezeichnen die spezifischen Enthalpien der unterschiedlichen chemischen Spezies.

Die Lösung der genannten $N + 1$ nichtlinearen algebraischen Gleichungen für $T_{\text{PSR}} = T_{\text{aus}}$ und $Y_{i,\text{PSR}} = Y_{i,\text{aus}}$ liefert dann die Zusammensetzung und Temperatur des reagierenden Gemisches, die nach einer Aufenthaltszeit

$$\tau_{\text{PSR}} = \frac{\rho \cdot V_{\text{PSR}}}{\dot{m}} \quad (3.9)$$

im PSR erreicht ist und mehr durch die chemische Reaktionskinetik als durch den chemischen Gleichgewichtszustand gegeben ist [135]. Dabei bezeichnet ρ die Massendichte des Gemisches im PSR. Zur Lösung des Problems ist ein detaillierter Reaktionsmechanismus notwendig, mit dem die Quellterme $\dot{\omega}_i$ in Gleichung (3.7) durch einen erweiterten Arrhenius-Ansatz bestimmt werden können.

- **Zünd- und Reaktionszone (Pfropfenströmungsreaktor, *Plug Flow Reactor*, PFR, Senkin [76]):**

Zur Modellierung von Zünd- und Reaktionszonen, bei denen man an der Entwicklung des reagierenden Gemisches entlang der Strömungsrichtung interessiert ist, um Selbstzündzeiten oder die Schadstoffproduktion bestimmen zu können, wird der eindimensionale Pfropfenströmungsreaktor (auch hier wird im Folgenden die englische Abkürzung PFR benutzt) verwendet. Dieser repräsentiert einen idealen, reibungsfrei stationär durchströmten Reaktor, bei dem keinerlei Mischung oder Diffusion entlang oder entgegen der Strömungsrichtung auftritt. Das Gemisch verhält sich dabei wie ein ideales Gas und weist quer zur Strömungsrichtung einheitliche Eigenschaften (Zusammensetzung, Temperatur usw.) auf (perfekte Quermischung). Die Entwicklung des chemischen Systems wird durch die Verläufe der Massenbrüche Y_i der N chemischen Spezies und der Temperatur T entlang der räumlichen Koordinate x charakterisiert. Ein adiabater PFR mit konstanter durchströmter Querschnitts-

fläche bei konstantem Systemdruck p wird durch folgendes System gewöhnlicher Differentialgleichungen beschrieben [135]:

$$\frac{dY_i}{dx} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho v_x} \quad (\text{für alle } i = 1, \dots, N \text{ Spezies}) \quad (3.10)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{v_x^2}{\rho c_p} \cdot \frac{d\rho}{dx} - \frac{1}{v_x \rho c_p} \cdot \sum_{i=1}^N h_i \dot{\omega}_i M_i \quad (3.11)$$

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\rho R_u}{v_x c_p \bar{M}} \cdot \frac{1}{p \cdot \left(1 + \frac{v_x^2}{c_p T}\right) - \rho v_x^2} \cdot \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i M_i \cdot \left(h_i - \frac{\bar{M}}{M_i} \cdot c_p T\right) \quad (3.12)$$

Dabei bezeichnet ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität, v_x die Strömungsgeschwindigkeit und \bar{M} die mittlere molare Masse des reagierenden Gemisches. M_i ist die molare Masse, h_i die spezifische Enthalpie und $\dot{\omega}_i$ die molare Produktions- bzw. Verbrauchsrate der Spezies X_i . Die Quellterme $\dot{\omega}_i$ mit Hilfe eines detaillierten Reaktionsmechanismus durch einen erweiterten Arrhenius-Ansatz bestimmt. R_u ist die universelle Gaskonstante.

Die Entwicklung von Temperatur und chemischer Zusammensetzung im PFR wird oft in Abhängigkeit der verstrichenen Aufenthaltszeit τ angegeben, so dass dem Satz bestimmender Gleichungen (3.13)–(3.12) die Gleichung

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{1}{v_x} \quad (3.13)$$

hinzuzufügen ist [135]. Das Anfangswertproblem ist dann durch Angabe der Startwerte von Temperatur, Spezies-Massenbrüchen, Startzeit ($\tau(0) = 0$) und Dichte (aus der Zustandsgleichung idealer Gase) am Eintritt des PFR lösbar.

Für die Lösung der durch die Reaktormodelle gegebenen mathematischen Probleme werden folgende Fortran-Programme verwendet: Mix [103] für den idealen Mischer, PSR [46] für den ideal gerührten Reaktor und Senkin [76] für den Pfropfenströmungsreaktor. Die Bereitstellung weiterer relevanter Fortran-Subroutinen und der Informationen über die Arrhenius-Parameter

der Elementarreaktionen aus dem verwendeten detaillierten chemischen Reaktionsmechanismus wird vom CHEMKIN-II-Softwarepaket [67] übernommen.

Unter Verwendung dieser drei idealisierten Reaktoren können nun die nachfolgend beschriebenen Reaktornetzwerke aufgebaut werden, die den VZPM für den Fall seiner Limitierung durch allein die chemische Reaktionskinetik modellieren. Für diesen Modellansatz wird also angenommen, dass alle relevanten Mischungs- und Strömungsvorgänge derart schnell und effizient ablaufen, dass nur die endlichen chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten für den Verbrennungsprozess geschwindigkeitsbestimmend sind. Ob und inwieweit diese Annahme für den VZPM im Experiment zumindest annähernd zulässig ist, wird in Abschnitt 5.1.2 durch eine Betrachtung der Damköhler-Zahl abgeschätzt werden. Was die Betrachtung des Prozesses im Reaktornetzwerkmodell jedoch leisten kann, ist die Beurteilung dessen, was der VZPM prinzipiell bezüglich Löschgrenzenerweiterung und Emissionsreduktion zu leisten vermag, wenn man es nur schafft, eine „perfekte“ Strömungsführung bereitzustellen.

3.2.1.2 Das Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk

Um im Detail den Einfluss des Zustandes der beigemischten Reaktionsprodukte – wie den Grad ihres Ausbrandes und damit ihre Temperatur und Zusammensetzung, insbesondere ihren Gehalt an freien Radikalen – auf die Selbstzündung des Reaktanden-Produkte-Gemisches und die nachfolgende NO_x -Produktion zu untersuchen, ist das in Abbildung 3.9 dargestellte adiabate Reaktornetzwerk verwendet worden. Mit ihm wird ein einzelner, aus der zyklischen Prozessabfolge in der Vorbrennkammer herausgegriffener Mischungs- und Verbrennungsprozess simuliert. Dieses Reaktornetzwerk besteht aus zwei Teilen, der ersten und der zweiten „Stufe“. Die erste Stufe liefert die teilweise oder vollständig ausreagierte Produktgasmischung, die in der realen Brennkammer durch die chemische Reaktion des stromauf vorangehenden Frischgasstrahls entsteht. Sie besteht aus der durch einen ideal gerührten Reaktor (PSR) modellierten initialen Zündzone und der in Reihe

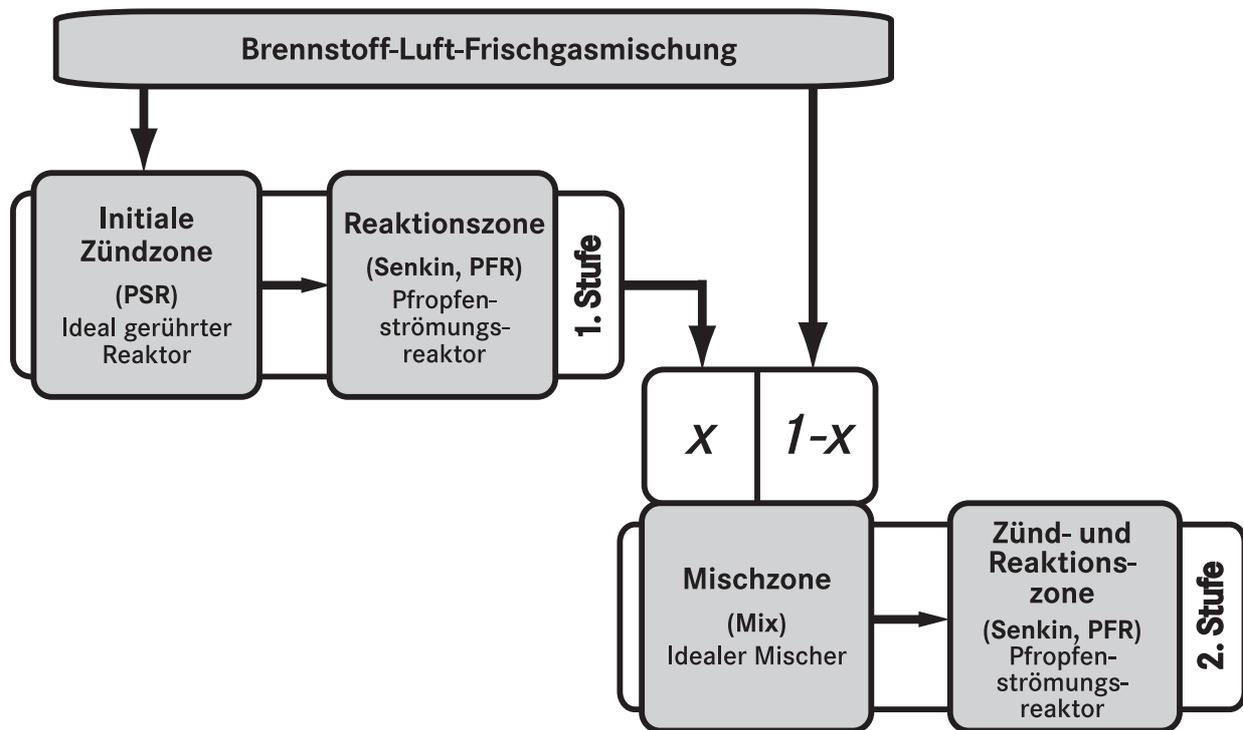


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes, das einen Mischungs- und Zündprozess aus dem zyklischen Ablauf des VZPM herausgreift

folgenden, durch einen Pfropfenströmungsreaktor (PFR) dargestellten Reaktionszone. In der zweiten Stufe wird nach Zumischung frischer Reaktanden zu den Produkten im zweiten PFR („Zünd- und Reaktionszone“ in Abb. 3.9) die Selbstzündung und weitere Reaktion betrachtet. Wie in der realen Ausführung des VZPM werden beiden Stufen Reaktanden mit gleicher Luftzahl, Temperatur und Druck zugeführt.

- **Die erste Stufe:** Der PSR ist als initiale Zündzone essentiell, da das Frischgas bei konstanter Vorheiztemperatur von $T_V = 700$ K im adiabaten PFR der Reaktionszone allein nicht zündet. Für die Simulationen wird die Aufenthaltszeit des Gemisches im PSR auf das Minimum reduziert, bei dem in ihm gerade noch die Zündung stattfindet (minimales chemisches Zeitmaß). Das bedeutet, dass der PSR als eine Art künstlicher Zündquelle wirkt, die Verbrennungsprodukte von – im Rahmen des Modells – minimal möglichem Ausbrandgrad liefert. Dabei bleibt die Temperatur im

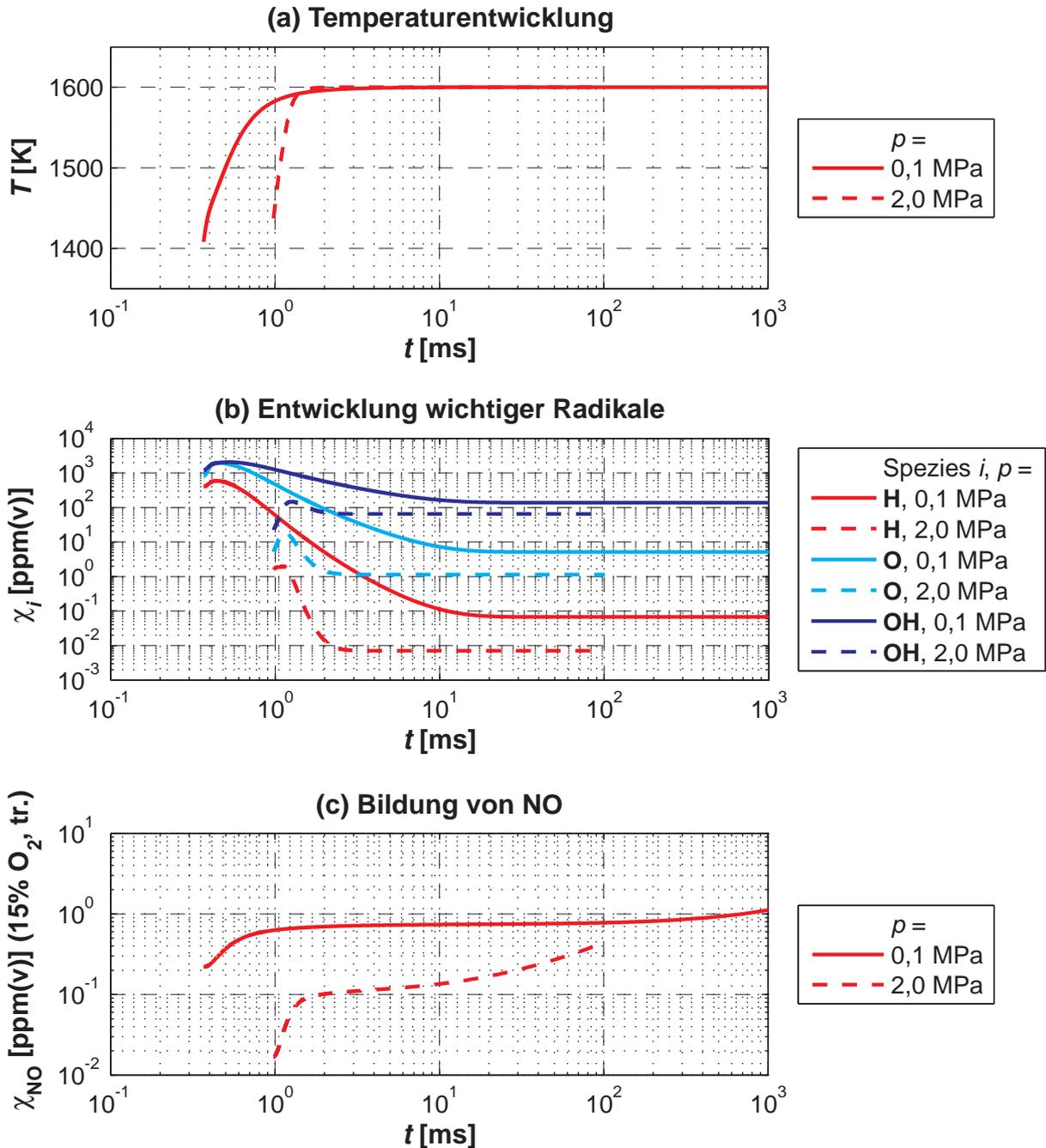


Abbildung 3.10: Zeitliche Entwicklung von Temperatur und Spezies-Molenbrüchen im PFR der ersten Stufe des Einmischungsprozess-Reaktornetzwerkes bei $T_{ad} = 1600$ K und den Drücken $p = 0,1$ MPa und $p = 2,0$ MPa, berechnet mit GRI-Mech 3.0 [117] für den Brennstoff Methan

PSR typischerweise um 150 K bis 300 K unter der adiabaten Gleichgewichtsflammentemperatur, wobei die Konzentrationen der freien Radikale, wie OH, O und H, ihre Maximalwerte noch nicht erreicht haben. Letztere werden im weiteren Verlauf der Reaktion im PFR der ersten Stufe vorübergehend erreicht. Um dies zu illustrieren, sind in Abbildung 3.10 exemplarisch für $T_{ad} = 1600$ K bei Drücken von $p = 0,1$ MPa bzw. 2,0 MPa die zeitlichen Entwicklungen von (a) der Temperatur, (b) der Molenbrüche der Radikale H, O und OH und (c) des Molenbruchs von NO (allerdings korrigiert auf 15% O₂, trocken) im PFR gegen die Reaktionszeit t , die τ_{PSR} mit beinhaltet, aufgetragen. Dabei ist auch zu erkennen, dass die minimale Aufenthaltszeit im PSR von den Randbedingungen wie dem Druck abhängt. Für den Fall des hohen Druckes ist für eine kürzere gesamte Reaktionszeit gerechnet worden, da sich das chemische Gleichgewicht der Verbrennungsreaktionen wesentlich schneller einstellt.

Diese PSR–PFR–Kombination lässt eine große Variabilität in den Simulationen zu, da der Ausbrand und damit die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte in einem relativ weiten Bereich durch die Wahl der Aufenthaltszeit im PFR eingestellt werden kann. Daher wird diese Kombination häufig zur einfachen Modellierung perfekt vorgemischter Flammen verwendet [79, 114].

Um den Einfluss des Ausbrandes, also der Temperatur und des Radikalegehalts der Verbrennungsprodukte auf die Selbstzündung und NO_x-Bildung nach der Frischgas–Produkte–Mischung bestimmen zu können, werden die Produkte nach mehreren festgelegten Aufenthaltszeiten aus der ersten Stufe entnommen. Da OH das für den Beginn der Methanoxidation bedeutsamste Radikal ist [135], ist sein Stoffmengenanteil χ_{OH} in der reagierenden Mischung als relevanter Indikator des Ausbrandes gewählt worden. Es sind die folgenden fünf Kriterien für die Wahl der Aufenthaltszeiten im PFR der ersten Stufe verwendet worden:

- **am PSR–Austritt:** minimaler Ausbrand der Verbrennungsprodukte,
- **Maximum von χ_{OH} :** geringer Ausbrand mit höchstem Radikalenanteil in den Produkten,
- **Abfall von χ_{OH} auf 80%, 60%, 40% und 20%** der Differenz zwischen

- seinem Maximalwert und dem Wert im chemischen Gleichgewicht,
- **Abfall von χ_{CO} auf das 1,5-fache seines Gleichgewichtswertes:** guter Ausbrand der Produkte,
 - und schließlich das Erreichen des **chemischen Gleichgewichts**.

Dadurch, dass die Aufenthaltszeiten in der ersten Stufe durch die Reaktionskinetik der Verbrennung bestimmt werden – und nicht feste Werte gewählt worden sind –, sind sie für die betrachteten Prozesse bei unterschiedlichen Luftzahlen und Drücken charakteristisch und die erhaltenen Produktzusammensetzungen miteinander vergleichbar.

- **Die zweite Stufe:** Am Beginn der zweiten Stufe erfolgt die instantane perfekte Mischung von vorgemischten frischen Reaktanden mit den Verbrennungsprodukten aus der ersten Stufe (Mischzone, Abb. 3.9). Der freie Parameter des Mischungsprozesses ist der Stoffmengenanteil χ_{Prod} der Produkte (x in Abb. 3.9) in der so erzeugten Frischgas-Produkte-Mischung. Der PFR der zweiten Stufe liefert dann die Informationen über die Zündverzugszeit, definiert als der Zeitverzug zwischen Mischung und Erreichen des halben Temperaturhubs zwischen Mischungstemperatur und adiabater Flammentemperatur, bzw. die NO_x -Produktion.

Mit Hilfe des zweistufigen Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk sind die grundlegenden Einflüsse des Ausbrandes der Verbrennungsprodukte und ihres Anteils am Reaktanden-Produkte-Gemisch auf dessen Selbstzündung untersucht worden. Die Ergebnisse werden in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 dargestellt. Was dieses Reaktornetzwerk jedoch nicht leisten kann, ist, den Rückkopplungsmechanismus zwischen Ausbrand und Zündeigenschaften einer ganzen Abfolge von Mischungs- und Verbrennungsprozessen abzubilden. Zu diesem Zweck ist zusätzlich das anschließend beschriebene zyklische Reaktornetzwerk betrachtet worden.

3.2.1.3 Das zyklische Reaktornetzwerk

In Abbildung 3.11 ist das zyklische Reaktornetzwerk schematisch dargestellt. Auch für dieses gelten die bereits oben für das Ein-Mischungsprozess-

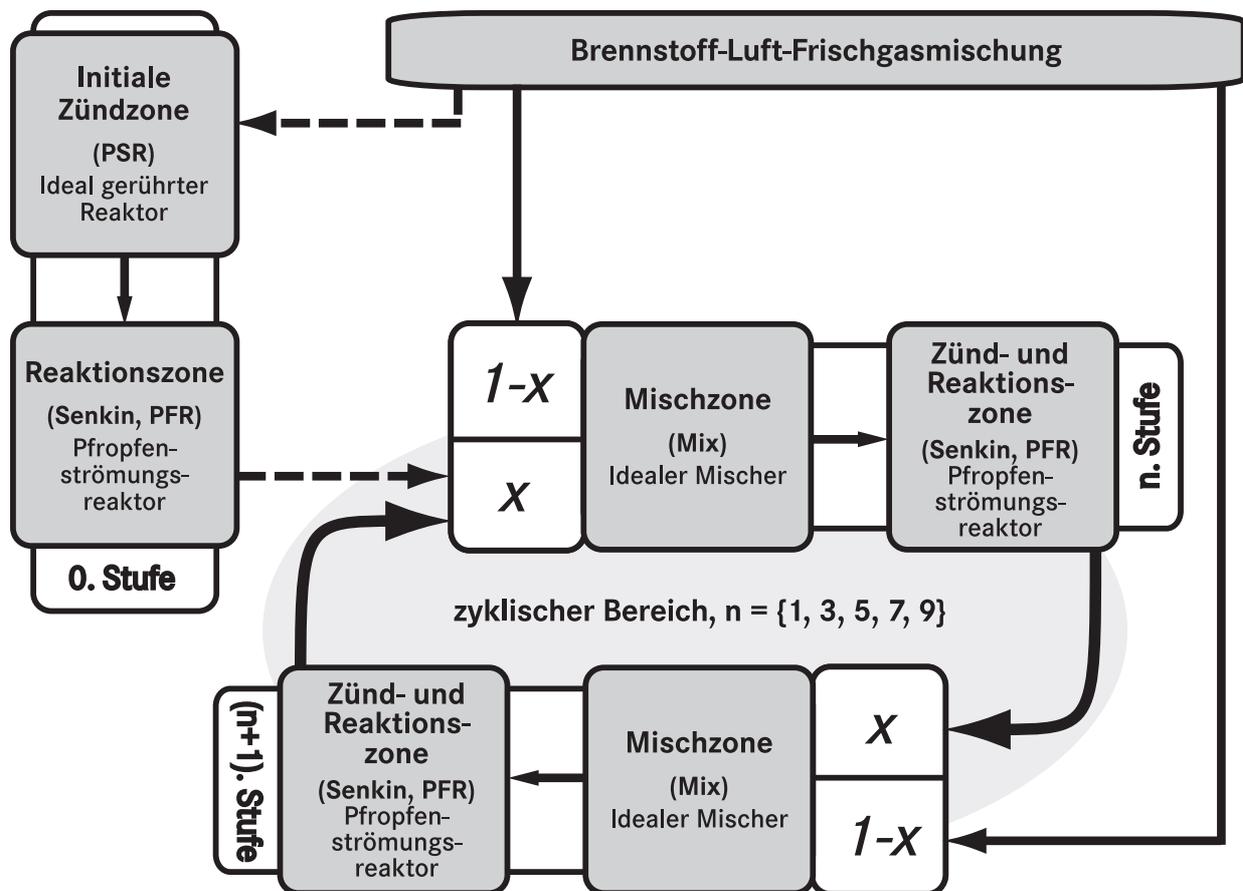


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des zyklischen Reaktornetzwerkes, das insgesamt zehn Mischungs- und Zündprozesse aus dem Ablauf des VZPM darstellt

Reaktornetzwerk geschilderten Erläuterungen zu den Reaktorkombinationen. So funktioniert auch der Beginn der Simulation in diesem Reaktornetzwerk entsprechend: Analog zur ersten Stufe in Abbildung 3.9 liefert hier die „0. Stufe“, wieder eine PSR–PFR–Kombination, die Verbrennungsprodukte für den ersten Mischungsprozess mit frischen Reaktanden. Dieser ist dann allerdings der Beginn einer zyklischen Abfolge von zehn Misch- und Zünd-/Reaktionszonen, die durch Mix–PFR–Kombinationen modelliert sind. Im Unterschied zum Ein–Mischungsprozess–Netzwerk werden für diese Simulation eine Reihe vorgegebener Aufenthaltszeiten, die in den aufeinander folgenden Stufen (incl. der 0. Stufe) konstant bleiben, verwendet, die den in der realen Brennkammer benötigten Strömungszeiten zwischen zwei Frisch-

gasinjektoren bei Betriebspunkten mit unterschiedlichen Massendurchsätzen entsprechen. Diese Betrachtung ermöglicht somit Aussagen über die Wechselwirkung von Strömungszeiten, Ausbrand und daraus folgenden Zünd Eigenschaften, die dazu führen kann, dass sich sowohl stationäre oder auch dynamische Betriebszustände einstellen. Die Ergebnisse werden jeweils am Ende der Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3 dargestellt.

3.2.1.4 Verwendete Reaktionsmechanismen und Parameter

Für die Reaktornetzwerk-Simulationen sind zwei unterschiedliche detaillierte Reaktionsmechanismen verwendet worden: zum einen GRI-Mech 3.0 [117], welcher zur Zeit als der zuverlässigste bezüglich der Methan-Oxidation einschließlich der Betrachtung der Zündung angesehen wird [16], und zum anderen der Mechanismus von Miller und Bowman (M-B-89) [83]. Der grobe Vergleich beider Mechanismen zeigt, dass GRI-Mech 3.0 im Ganzen 325 Elementarreaktionen umfasst, wovon 106 der Stickstoff-Chemie zuzuordnen sind, während M-B-89 insgesamt auf 251 Elementarreaktionen kommt, von denen 100 zur Stickstoff-Chemie gehören. Beide Mechanismen berücksichtigen 53 chemische Spezies, wovon sie 47 gemeinsam haben. Allein diese Unterschiede lassen gewisse Abweichungen der mit dem jeweiligen Mechanismus gewonnenen Simulationsergebnisse voneinander erwarten, weshalb die Verwendung beider Mechanismen der Absicherung der wichtigsten, aus den Ergebnissen abzuleitenden Aussagen dient.

Mit reinem Methan als verwendetem Brennstoff wird bezüglich des Zündverhaltens der ungünstigste Fall betrachtet. Höhere Kohlenwasserstoffe, wie sie in manchen Erdgasqualitäten in wesentlichen Anteilen enthalten sind, führen zu einem merklich besseren Zündverhalten mit kürzeren Zündverzugszeiten. Um diesen Einfluss exemplarisch darzustellen, sind für die adiabate Flammentemperatur von 1600 K zusätzlich Simulationen mit der nach der niederländischen Provinz Groningen benannten Nordsee-Erdgasqualität „Groningen-Erdgas“, welches circa 8%_{vol} höhere Alkane enthält, durchgeführt worden. Da die Reaktionsmechanismen eigentlich für die Verbrennung von Methan ausgelegt sind und somit nur begrenzt höhere Kohlenwasser-

stoffe beinhalten, sind für die C_3 -Spezies die am höchsten gesättigten und in den Mechanismen enthaltenen Moleküle gewählt worden (GRI-Mech 3.0: C_3H_8 , M-B-89: C_3H_3). Da in den in Abschnitt 5.3.2 erläuterten Experimenten zum Test der technischen Vormischer an der Vorbrennkammer auch Erdgas-Wasserstoff-Mischungen als Brennstoff verwendet worden sind, sind auch hierzu Simulationen durchgeführt worden, deren Ergebnisse jedoch, weil sie im Rahmen dieses Kapitels weder für das Verständnis noch für die Darstellung der Kernaussagen notwendig sind, im Anhang präsentiert werden.

Die Simulationen sind für adiabate Flammentemperaturen im Bereich von 1500 K bis 1900 K mit der konstanten Vorheiztemperatur der Reaktanden von 700 K durchgeführt worden. Dabei liegen die zugehörigen Luftzahlen im Intervall $\lambda = 1,8 \dots 2,9$. Als Systemdrücke sind $p = 0,1$ MPa (entspricht der atmosphärischen Experimentalbrennkammer), wie auch 1,0 MPa und 2,0 MPa (typischer Bereich von Brennkammerdrücken in Gasturbinen) gewählt worden. Obwohl die adiabate Flammentemperatur nur gering vom Druck abhängt, sind die Luftzahlen für die drei Fälle immer angepasst worden, um T_{ad} konstant zu halten.

3.2.2 Das Zündverhalten des VZPM

3.2.2.1 ...im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk

Einen Überblick über das mit Hilfe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes bestimmte Zündverhalten des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) gibt Abbildung 3.12. Dort ist untersucht worden, welcher Stoffmengenanteil χ_{Prod} an Verbrennungsprodukten (aus der 1. Stufe) im initialen Reaktanden-Produkte-Gemisch notwendig ist, so dass dieses innerhalb einer Verzugszeit von $t_{SZ} \leq 1$ ms (in der 2. Stufe) zur Selbstzündung kommt. Da, wie noch genauer gezeigt werden wird, die Zündverzugszeit sich mit zunehmendem Anteil an heißen Produkten verringert, kann ein entsprechender Minimalwert für χ_{Prod} angegeben werden. Dieser ist in Abbildung 3.12 für unterschiedliche Systemdrücke gegen die adiabate Gleichgewichts-Flammentemperatur aufgetragen, wobei

die entsprechenden Werte sowohl mit dem GRI-Mech 3.0 ((a)–(c)), als auch mit dem Reaktionsmechanismus Miller–Bowman–1989 ((d)–(f)) berechnet worden sind. Der Einfluss des (in der 1. Stufe erzielten) Ausbrandes der Produkte ist hierbei für die drei Fälle „minimaler Ausbrand“ (nach dem PSR-Austritt), „geringer Ausbrand“ (am Maximum von χ_{OH}) und „guter Ausbrand“ ($\chi_{\text{CO}} = 1,5 \cdot \chi_{\text{CO,eq}}$; Index „eq“: Equilibrium) abzulesen.

Für GRI-Mech 3.0 ergibt sich bei $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.12, (a)) das interessante Verhalten, dass Gemische von Reaktanden und nur gering ausgebrannten Produkten – die aber die maximale Radikalkonzentration besitzen – die deutlich besten Zündeigenschaften aufweisen, also der geringste Produktanteil in das Frischgas eingemischt werden muss. Mit minimal ausgebrannten Produkten geht die Zündung wesentlich schlechter, weil sowohl ihre Temperatur, als auch ihr Gehalt an Radikalen niedriger ist. Dennoch ist auch mit diesen, besonders bei niedrigeren Flammentemperaturen, das Zündverhalten deutlich besser, als es mit gut ausgebrannten Produkten erreicht wird. Letztere haben zwar T_{ad} praktisch erreicht, besitzen aber die geringste Konzentration an Radikalen. Bei höheren Drücken von $p = 1,0$ MPa oder $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.12, (b) und (c)) sind diese Unterschiede deutlich weniger ausgeprägt, es sind aber nach wie vor die Verbrennungsprodukte mit maximaler OH-Konzentration, die die besten Zündeigenschaften verursachen. Da jedoch bei erhöhtem Druck durch die dann bevorzugten Rekombinationsprozesse die Radikalkonzentrationen verringert sind, wird das Temperaturdefizit bei unvollständigem Ausbrand relevanter und die mit gut ausgebrannten Produkten erreichten Zündeigenschaften nähern sich gerade bei niedrigen Flammentemperaturen denjenigen bei geringem Ausbrand an.

Mit dem Miller–Bowman–Reaktionsmechanismus ist bei $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.12, (d)) das Zündverhalten für den Fall des χ_{OH} -Maximums bemerkenswert besser als für die beiden anderen Fälle, aber gleichzeitig schlechter als für den entsprechenden mit GRI-Mech 3.0 berechneten Fall. Die Ursache dieses Unterschiedes ist, dass der M–B–89-Mechanismus deutlich geringere Temperaturen des zu seiner Löschgrenze hin minimierten PSR vorhersagt. Daher ist mit diesem Mechanismus nun das Zündverhalten nach Beimischung von minimal ausgebrannten Produkten zu frischen Reaktanden

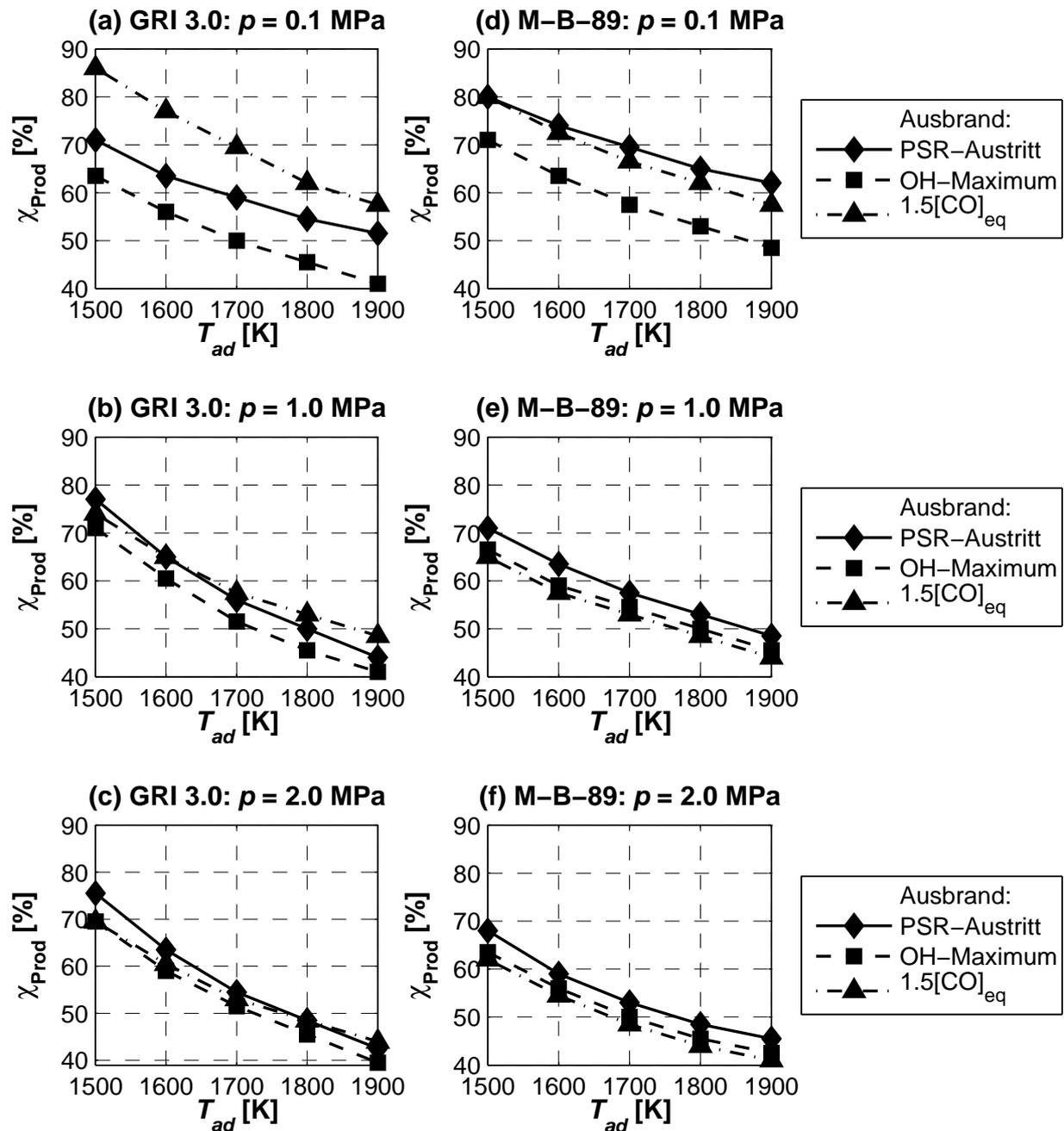


Abbildung 3.12: Minimal notwendiger Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades im Gemisch, um Selbstzündzeiten ≤ 1 ms zu erreichen. Berechnet für verschiedene Systemdrücke mit den Reaktionsmechanismen GRI-Mech 3.0 [117] und Miller-Bowman-1989 [83].

schlechter als mit gut ausgebrannten Produkten. Der im Vergleich erhöhte Gehalt an Radikalen kann also das Temperaturdefizit nicht voll kompensieren. Bei höheren Drücken von $p = 1,0$ MPa oder $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.12, (e) und (f)) ist der Effekt der mit zunehmendem Ausbrand steigenden Temperatur der Verbrennungsprodukte ersichtlich: Die Zündeigenschaften verbessern sich, wenn der Produktausbrand erhöht wird. Dabei verringert sich auch hier bei erhöhtem Druck der Einfluss des Ausbrands auf das Zündverhalten deutlich.

Um nun die bereits besprochenen Zusammenhänge zwischen dem Ausbrand der zu den Reaktanden beigemischten Verbrennungsprodukte und dem Zündverhalten dieser Mischung detaillierter analysieren zu können, werden in den Abbildungen 3.13 (mit GRI-Mech 3.0) und 3.14 (mit Miller-Bowman-1989) für $T_{ad} = 1600$ K die beiden Fälle $p = 0,1$ MPa und $p = 2,0$ MPa für die Methan-Verbrennung und der Fall $p = 2,0$ MPa für die Verfeuerung von Groningen-Erdgas dargestellt. Jeder der jeweils acht Graphen zeigt dabei den Verlauf der Selbstzündverzugszeit t_{SZ} in Abhängigkeit vom Anteil χ_{Prod} der Produkte, die jeweils konstante Temperatur und Zusammensetzung besitzen, in der reagierenden Mischung. Auch diese Simulationen sind mit dem Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk durchgeführt worden.

Mit GRI-Mech 3.0 findet man im Fall atmosphärischen Druckes (Abb. 3.13, (a)) einen sehr starken Einfluss des Ausbrandes in der ersten Stufe des Reaktornetzwerks auf den Zündprozess in der zweiten Stufe. Die Ausprägung dieses Effektes nimmt zu, wenn χ_{Prod} reduziert wird. Wie bereits aus Abbildung 3.12 zu ersehen war, wird das beste Zündverhalten mit den Verbrennungsprodukten erreicht, die bei geringem Ausbrand den maximalen Gehalt an Radikalen besitzen. Hier zeigt sich, dass die Zündverzugszeit mit steigender Radikalkonzentration abnimmt, obwohl die Temperatur der Produkte entsprechend sinkt. Nur der Fall minimalen Ausbrandes mit Produkten direkt aus dem PSR bildet hiervon eine Ausnahme, denn trotz schon hohen Radikengehalts ist das Temperaturdefizit hier zu groß, um von den Radikalen kompensiert zu werden. Der Fall guten Ausbrandes in der ersten Stufe zeigt praktisch keinen Unterschied zum vollständigen Ausbrand der Produkte. Bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.13, (b)) wird mit der Beimischung von minimal

ausgebrannten Produkten die schlechteste Zündfähigkeit erreicht (jedoch immer noch leicht besser als für $p = 0,1$ MPa), während der Ausbrand in der ersten Stufe praktisch keinen Einfluss mehr besitzt. Produkte mit maximalem OH-Gehalt führen noch immer zur schnellsten Zündung, aber es existiert kein substantieller Unterschied zu den Fällen höheren Ausbrandes mehr. Mit Groningen-Erdgas als Brennstoff bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.13, (c)) sind, abgesehen davon, dass die Selbstzündzeiten merklich geringer sind, gegenüber der Methanverbrennung keine essentiellen Unterschiede festzustellen. Nur die Differenz der Zündzeiten bei minimalem Ausbrand (nach PSR-Austritt) zu denen bei höherem Ausbrand ist hier ausgeprägter.

Mit dem Reaktionsmechanismus von Miller und Bowman ergeben sich für $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.14, (a)), verglichen mit den Ergebnissen von GRI-Mech 3.0, ähnliche Resultate. Allerdings zeigt die „OH-Maximum“-Kurve bei kleineren Produktanteilen tendenziell leicht höhere Zündverzugszeiten als die „80%“-Kurve, und für minimalen Ausbrand ist die Zündfähigkeit meist deutlich am schlechtesten, weil der M-B-89-Mechanismus die niedrigsten PSR-Temperaturen liefert. Insgesamt sind hier aber die durch den Produktgas-Ausbrand bedingten Unterschiede im Zündverhalten geringer als mit GRI-Mech 3.0, was im Vergleich in der Tendenz für geringeren Ausbrand eine langsamere und für höheren Ausbrand eine schnellere Zündung bedeutet. Bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.14, (b)) werden nun, außer für den Fall minimalen Ausbrandes, geringere Selbstzündzeiten als mit GRI-Mech 3.0 vorhergesagt. Die durch unterschiedlichen Ausbrand der Produkte verursachten Unterschiede in der Zündung verschwinden auch hier zum großen Teil. Nur für minimalen und geringen Ausbrand erhält man ein schlechteres Zündverhalten als für die anderen Fälle. Mit Groningen-Erdgas als Brennstoff bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.14, (c)) sind, abgesehen davon, dass die Selbstzündzeiten auch hier merklich verringert sind, gegenüber der Methanverbrennung wiederum keine essentiellen Unterschiede festzustellen. Nur die Differenzen zwischen den Zündzeiten bei minimalem und geringem Ausbrand und denen bei höherem Ausbrand sind nun reduziert.

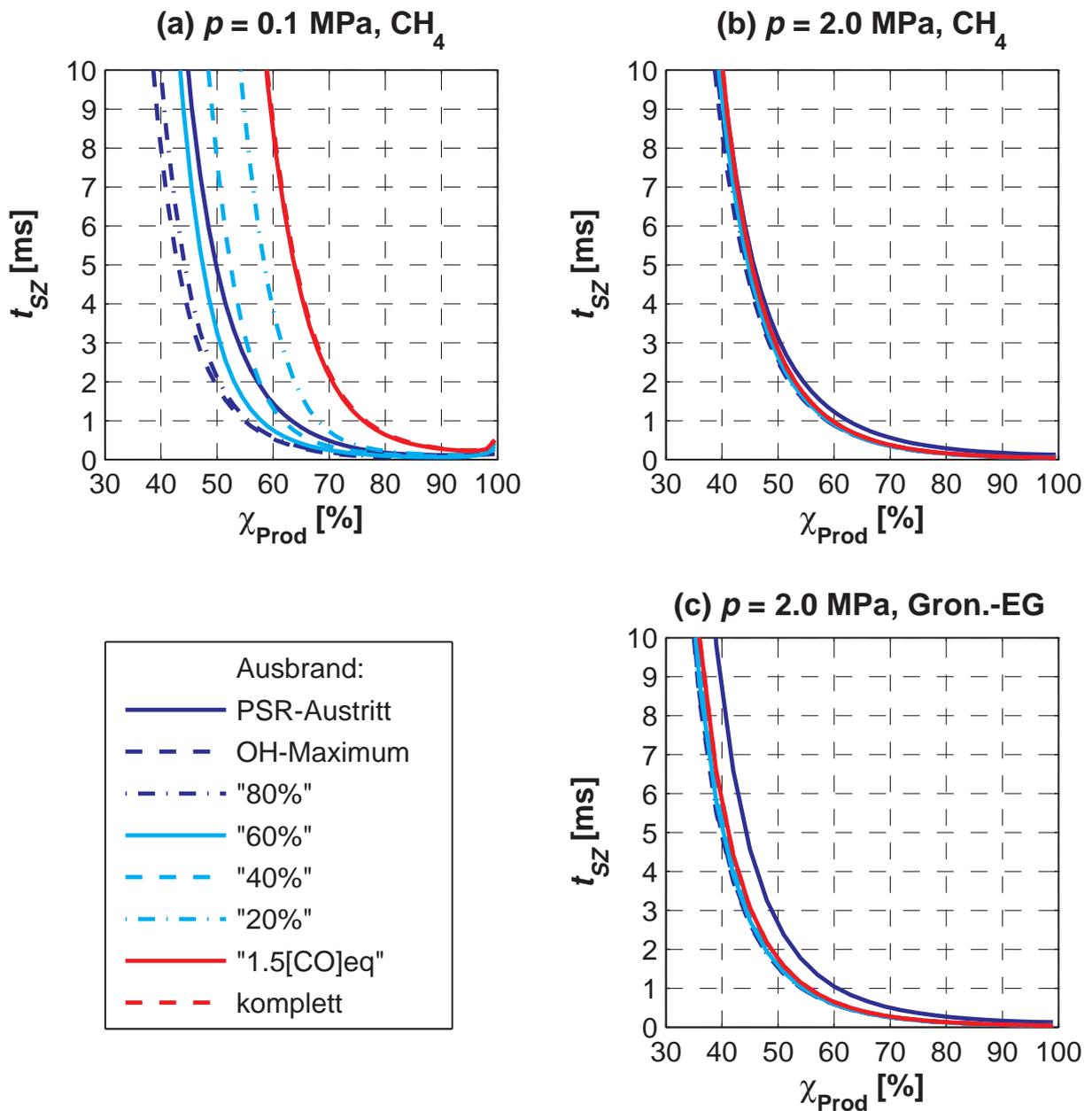


Abbildung 3.13: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades bei der adiabaten Flammentemperatur $T_{ad} = 1600 \text{ K}$, berechnet mit dem Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117] für die Brennstoffe Methan und Groningen-Erdgas und verschiedene Systemdrücke

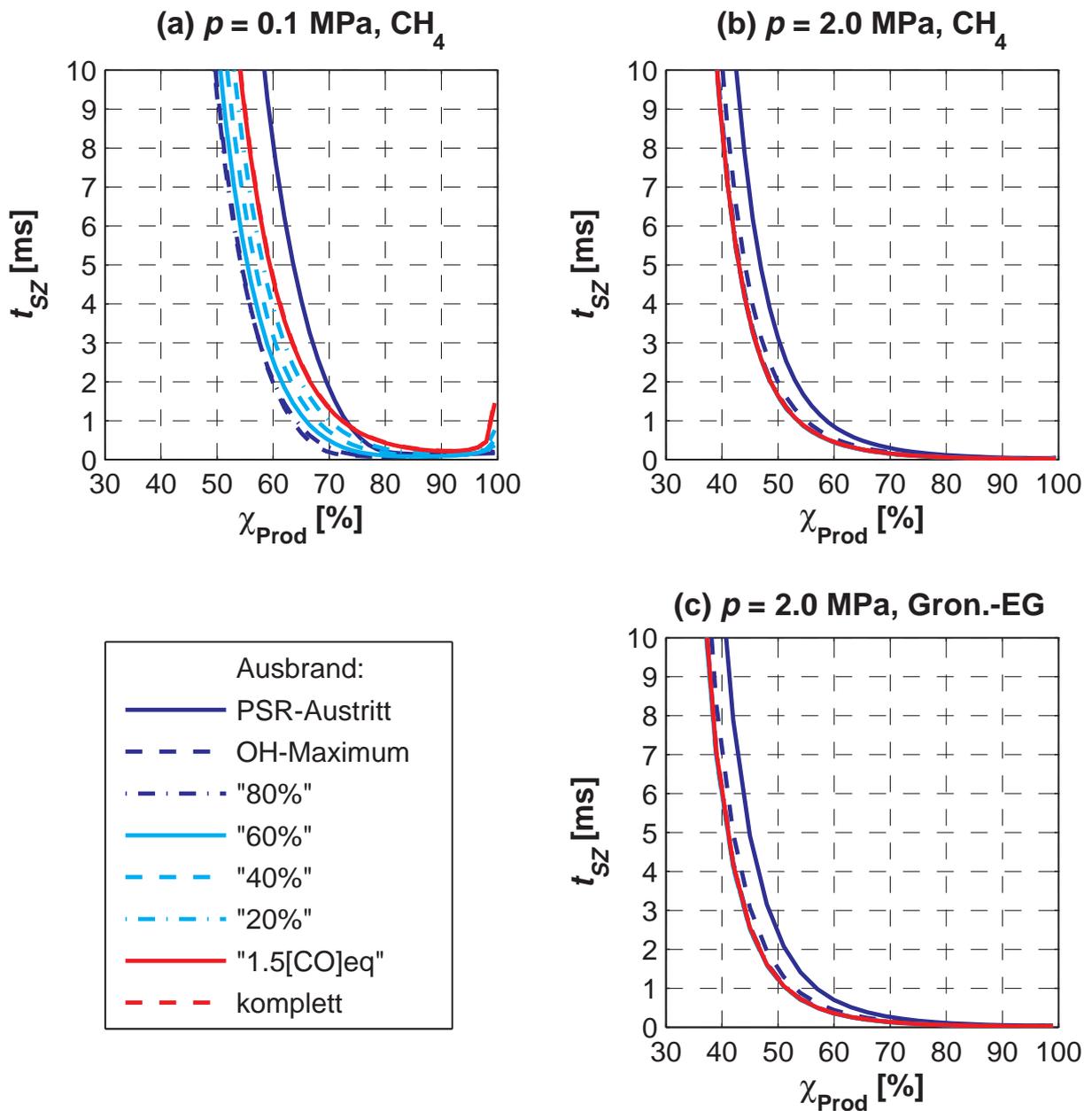


Abbildung 3.14: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades bei der adiabaten Flammentemperatur $T_{ad} = 1600$ K, berechnet mit dem Reaktionsmechanismus Miller–Bowman–1989 [83] für die Brennstoffe Methan und Groningen–Erdgas und verschiedene Systemdrücke

ISOLIERTE BETRACHTUNG DES TEMPERATUR-EFFEKTES

Wie aus der vorangehenden Diskussion ersichtlich, nimmt der Grad des Ausbrandes der zum Frischgas beigemischten Verbrennungsprodukte über zwei unterschiedliche Mechanismen auf die Zündeigenschaften des Reaktanden-Produkte-Gemisches Einfluss: einerseits über den Gehalt an reaktiven freien Radikalen (nimmt vom Maximum bei geringem Ausbrand mit zunehmendem Ausbrand ab) und andererseits über die Temperatur der Produkte (nimmt mit zunehmendem Ausbrand zu). Um einen Einblick in das Zusammenspiel dieser beiden Effekte zu erhalten, kann in den Simulationen im Einmischungsprozess-Reaktornetzwerk der Temperatureffekt isoliert betrachtet werden. Dazu werden dann nur noch Produkte mit Gleichgewichtszusammensetzung in der zweiten Stufe zugemischt, wobei diesen jeweils die Temperaturen der Produkte aus den acht Fällen, die in den Abbildungen 3.13 und 3.14 präsentiert worden sind, aufgeprägt werden. Zum Beispiel für $p = 2,0$ MPa unter Verwendung des GRI-Mech 3.0 ergibt sich so eine deutlich schlechtere Zündfähigkeit für minimalen Ausbrand der Produkte; anstatt $\chi_{\text{Prod}} \approx 63\%$ für $t_{\text{SZ}} = 1$ ms zu benötigen, braucht man so etwa 75%. Daraus lässt sich folgern, dass der thermische Effekt des Temperaturdefizits durch den die Selbstzündung beschleunigenden Effekt der Radikale kompensiert wird. Die entsprechende Rechnung mit Hilfe des Miller-Bowman-1989-Mechanismus zeigt jedoch keine solch gravierenden Unterschiede zum „realen“ Fall. Dies bedeutet, dass hier der vergleichsweise große Temperatureffekt für die längeren Zündzeiten bei minimalem und geringen Ausbrand verantwortlich ist und nicht durch den Radikaleneffekt kompensiert wird. Auch in dieser Berechnung werden mit M-B-1989 geringere Zündzeiten als mit GRI-Mech 3.0 vorhergesagt.

RÜCKSCHLÜSSE FÜR TECHNISCHE SYSTEME

Obwohl sich die mit den beiden unterschiedlichen Reaktionsmechanismen erzielten Ergebnisse durchaus voneinander in den Details unterscheiden, sagen doch beide in zueinander konsistenter Weise voraus, dass

1. kurze Selbstzündzeiten von 1 ms auch bei niedrigen Flammentemperaturen wie $T_{ad} = 1600$ K mit einem technisch erreichbaren Produktanteil von 50% bis 70% im initialen Reaktanden-Produkte-Gemisch möglich

sind, und

2. ein vollständiger Ausbrand innerhalb der Vorbrennkammer mit zyklischer Beimischung von Verbrennungsprodukten zu den injizierten Reaktandenströmen nicht notwendig ist, da freie Radikale einen wesentlichen beschleunigenden Effekt auf die Selbstzündung haben.

Diese beiden Befunde sind von großer technischer Relevanz, da sie einerseits (Punkt 1) die Umsetzbarkeit des VZPM in einer auf der graduellen Selbstzündung in der Scherschicht zwischen turbulentem Reaktandenstrahl und turbulenter Produkteströmung erwarten lassen, und weil sie andererseits (Punkt 2) bedeuten, dass das Volumen der Vorbrennkammer ohne Auswirkungen auf die magere Löschgrenze relativ stark reduziert werden kann. Letztere Folgerung wird auch durch weiter unten in diesem Abschnitt präsentierte Ergebnisse aus dem zyklischen Reaktornetzwerk unterstützt werden. Somit besitzt eine VZPM-Brennkammer das Potential, in einer Bauraumgröße realisiert zu werden, die derjenigen von aerodynamisch stabilisierten Vormischbrennern entspricht.

KORRELATION DER ZÜNDVERZUGSZEIT MIT DER GEMISCHTEMPERATUR

In Abbildung 3.12 waren die für eine Zündverzugszeit von $t_{SZ} \leq 1$ ms minimal benötigten Stoffmengenanteile an Verbrennungsprodukten im initialen Gemisch der zweiten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur aufgetragen worden. Dabei hatte sich gezeigt, dass sich die benötigten Stoffmengenanteile mit zunehmender Flammentemperatur massiv vermindern. Daher liegt es nahe, eine Korrelation der Zündverzugszeit mit der Mischungstemperatur T_{mix} des Reaktanden-Produkte-Gemisches am Beginn der zweiten Stufe zu vermuten. Eine solche Korrelation würde sich vor allem für die Auslegung zukünftiger VZPM-Brennkammern als vorteilhaft erweisen. Tatsächlich ist, wie Abbildung 3.15 zeigt, der Minimalwert von T_{mix} , der $t_{SZ} \leq 1$ ms erfüllt, in den meisten Fällen von T_{ad} im betrachteten Bereich nur gering abhängig. Offensichtlich werden, weil sich durch die zum Fetten hin veränderte Stöchiometrie auch die Reaktivität des Gemisches erhöht, gerade um so viel weniger heiße

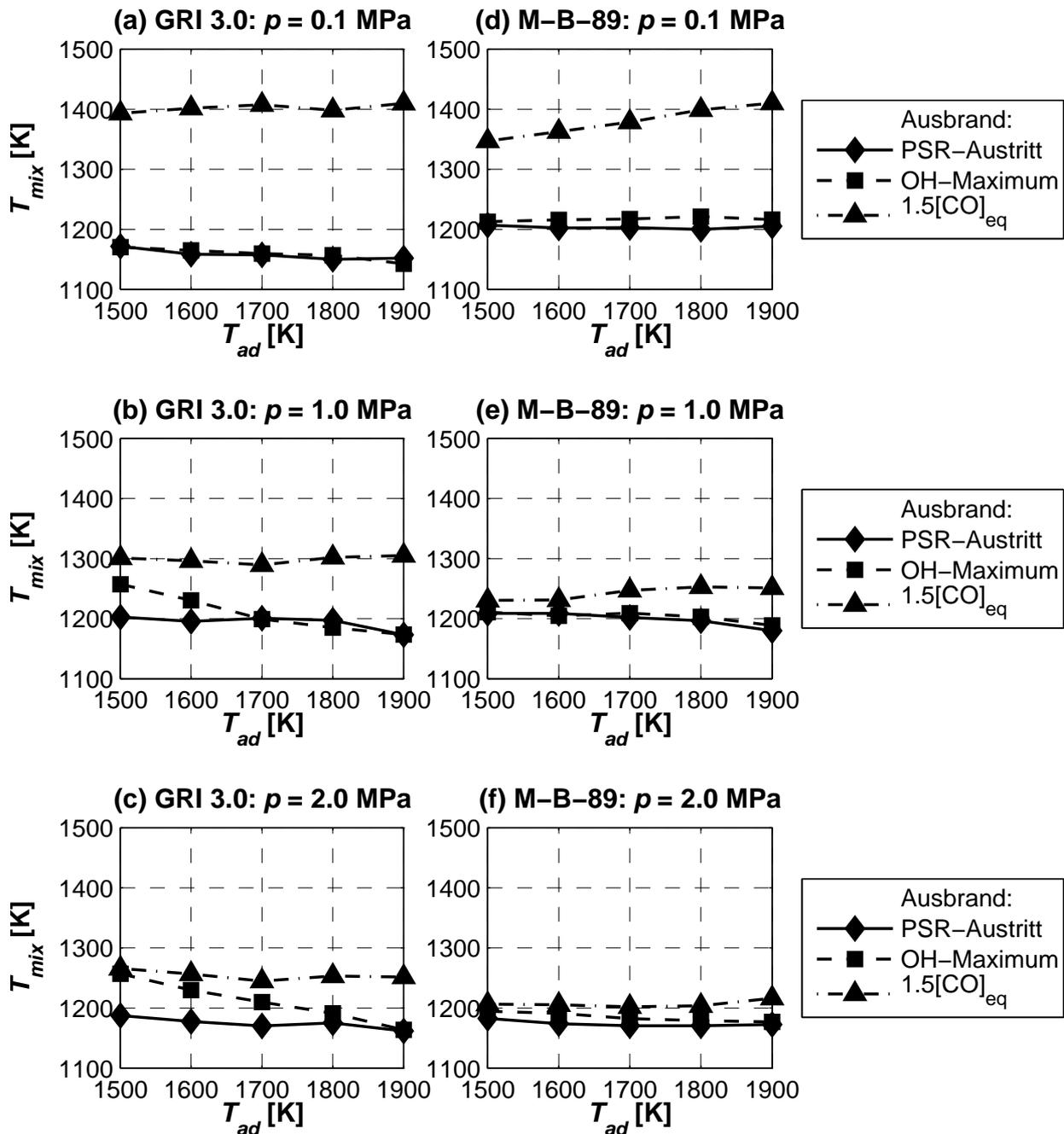


Abbildung 3.15: Minimal notwendige Temperatur des initialen Gemisches, um Selbstzündzeiten ≤ 1 ms zu erreichen. Berechnet für verschiedene Systemdrücke mit den Reaktionsmechanismen GRI-Mech 3.0 [117] und Miller-Bowman-1989 [83].

Produkte benötigt, dass sich T_{mix} nicht wesentlich ändert. Dies bedeutet aber auch, dass der Wert von T_{mix} im Allgemeinen vom Radikalegehalt und damit vom Ausbrand der Produkte abhängt.

Bei Verwendung von GRI-Mech 3.0 unterscheiden sich für $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.15, (a)) die Werte von T_{mix} für minimal und gering ausgebrannte Verbrennungsprodukte kaum voneinander und sind über T_{ad} relativ konstant. Letzteres gilt auch für gut ausgebrannte Produkte, wobei die entsprechende Mischungstemperatur um über 200 K höher liegt. Erhöht man nun den Druck auf $p = 1,0$ MPa bzw. $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.15, (b) und (c)), so sinkt T_{mix} für gut ausgebrannte Produkte deutlich ab, bleibt aber ebenso wie für minimalen Ausbrand annähernd unabhängig von T_{ad} . Für den Fall geringen Ausbrandes mit maximalem OH-Radikalegehalt fällt T_{mix} dann jedoch monoton mit steigendem T_{ad} ab.

Mit dem Reaktionsmechanismus von Miller und Bowman ergibt sich bei $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.15, (d)) ein ähnliches Bild wie mit GRI-Mech 3.0, nur dass die Mischungstemperatur für minimalen und geringen Ausbrand etwas höher liegt und für guten Ausbrand hier mit T_{ad} ansteigt. Bei erhöhtem Druck (Abb. 3.15, (e) und (f)) nimmt für guten Ausbrand die Stärke der Abhängigkeit von T_{ad} ab, und T_{mix} nähert sich derjenigen für geringen Ausbrand an, so dass die minimale Mischungstemperatur schließlich für alle drei Fälle unterschiedlichen Ausbrandes in einem relativ schmalen, von T_{ad} praktisch unabhängigen Temperaturband liegt.

Obwohl auch in dieser Analyse die beiden Reaktionsmechanismen im Detail unterschiedliche Ergebnisse hervorbringen, sind die Tendenzen jeweils die gleichen: Die für eine schnelle Selbstzündung notwendigen Mischungstemperaturen nähern sich bei erhöhtem Druck zunehmend für alle Ausbrandfälle in der Nähe des Wertebereichs an, der bei atmosphärischem Druck durch den Fall geringen Ausbrands gegeben ist. Der Einfluss des Radikalegehalts der Produkte nimmt also ab. Dabei ist die Abhängigkeit von T_{ad} meist vernachlässigbar oder zumindest recht gering.

Analog zur früheren Betrachtung der Abhängigkeit der Selbstzündzeit t_{SZ} vom Produktanteil, ist auch hier noch eine kurze detailliertere Betrachtung

interessant. Dazu ist in den Abbildungen 3.16 und 3.17 für beide Reaktionsmechanismen jeweils t_{SZ} für unterschiedlichen Produkt-Ausbrand gegen T_{mix} aufgetragen. Auf den ersten Blick entspricht das dargestellte Verhalten demjenigen in den Abbildungen 3.13 und 3.14: die relative Position der durch den Produkte-Ausbrand charakterisierten Graphen zueinander entsprechend dem Verhalten, dass bei fortgeschrittenerem Ausbrand eine höhere Mischungstemperatur für die gleiche Zündzeit notwendig ist, die Minimierung dieser Unterschiede bei hohem Druck und die Verbesserung des Zündverhaltens mit Groningen-Erdgas statt Methan als Brennstoff. Interessanterweise hat hier aber der Fall der Beimischung von Produkten minimalen Ausbrandes seine „Sonderstellung“ auserhalb besagter sortierter Anordnung der Graphen weitestgehend verloren. Im atmosphärischen Fall liegen die Graphen für minimalen und geringen Ausbrand fast übereinander (mit M-B-1989 auch bei hohem Druck), wohingegen (nur) mit GRI-Mech 3.0 bei $p = 2,0$ MPa mit minimalem Ausbrand der Produkte die mit gewissem Abstand niedrigsten Mischungstemperaturen erforderlich sind.

Aus diesen Betrachtungen ist zu ersehen, dass unter Gasturbinenbedingungen bei Design und Auslegung einer Brennkammer das relativ einfache Kriterium einzuhalten ist, dass rechtzeitig vor dem erwünschten Ort der Zündung eine gewisse Temperatur des Reaktanden-Produkte-Gemisches erreicht sein muss. Wenn man zum Beispiel bei der Verbrennung von Methan bei $p = 2,0$ MPa und $T_{ad} = 1600$ K die Beimischung minimal ausgebrannter Produkte außer Acht lässt und nur die Beimischung weiter ausgebrannter Produkte betrachtet, so ist für eine schnelle Zündung eine Mischungstemperatur T_{mix} von etwa 1180 K (M-B-1989) bis 1240 K (GRI-Mech 3.0) zu erreichen, und das mehr oder weniger unabhängig vom Ausbrandgrad der Produkte (mit oben genannter Einschränkung) – und damit unabhängig von der Aufenthaltszeit zwischen zwei Frischgaseindüisungen (solange diese über einem entsprechenden Schwellwert liegt), die wiederum mit dem Frischgasmassenstrom, also der thermischen Leistung skaliert.

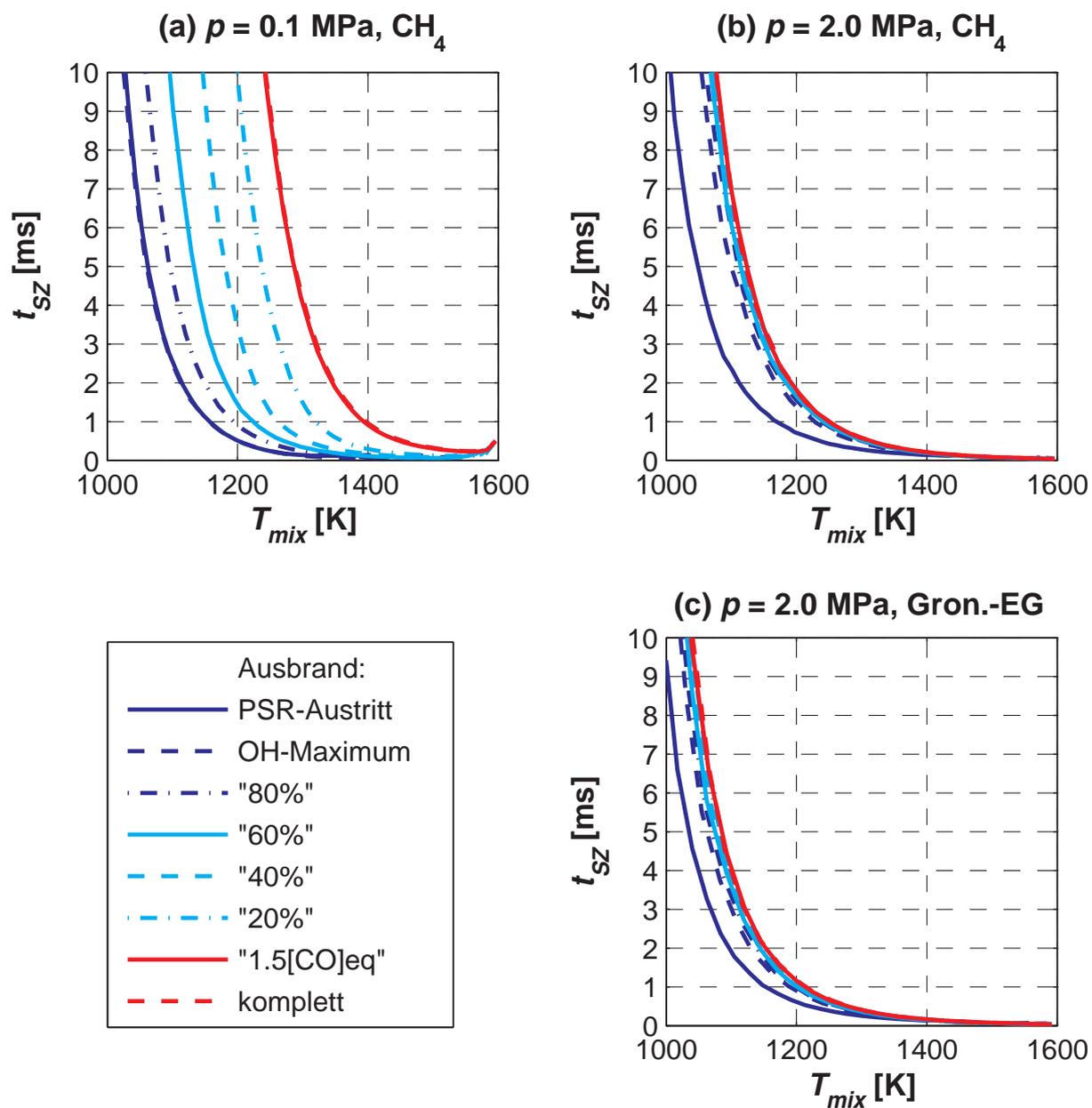


Abbildung 3.16: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischttemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades bei $T_{ad} = 1600 \text{ K}$, berechnet mit dem Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117] für die Brennstoffe Methan und Groningen-Erdgas und verschiedene Systemdrücke

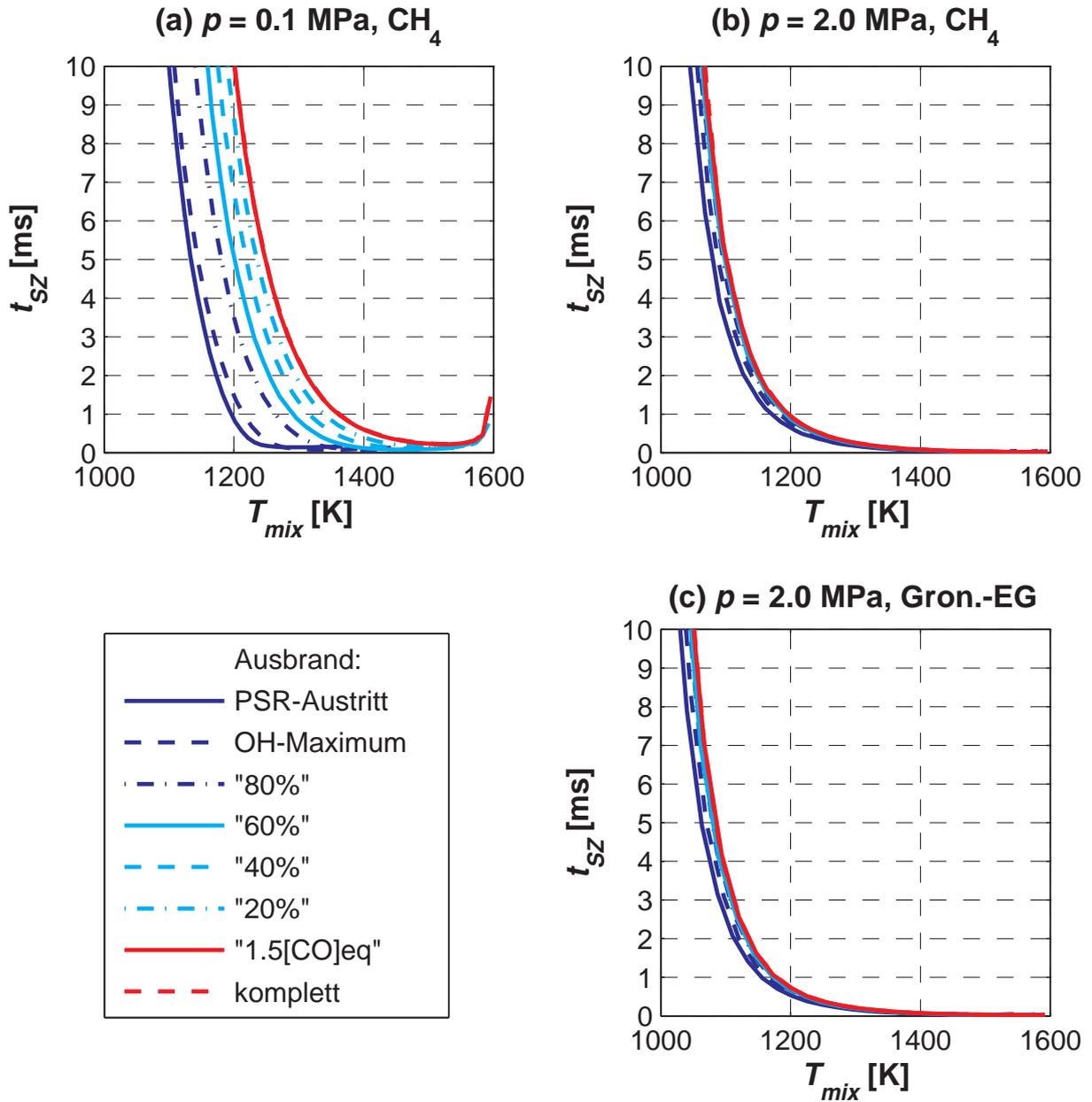


Abbildung 3.17: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischtemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades bei $T_{ad} = 1600 \text{ K}$, berechnet mit dem Reaktionsmechanismus Miller-Bowman-1989 [83] für die Brennstoffe Methan und Groningen-Erdgas und verschiedene Systemdrücke

3.2.2.2 ...im zyklischen Reaktornetzwerk

Kommen wir nun am Ende der Analyse des VZPM-Zündverhaltens noch zur Betrachtung des zyklischen Reaktornetzwerkes. Dieses erlaubt, die Wechselwirkungen der Aufenthaltszeit zwischen zwei Mischungsprozessen, des Ausbrandes, des Radikalengehaltes und der Selbstzündung untereinander über eine Abfolge von Mischungs- und Reaktionszonen zu verfolgen. Diese Zusammenhänge sollen hier nur illustriert werden, so dass sich die Darstellung für den Brennstoff Methan auf die Parameter $T_{ad} = 1600$ K bei den Drücken 0,1 MPa und 2,0 MPa beschränkt, wobei die jeweilige Aufenthaltszeit τ_{zykl} in den Reaktionszonen zwischen 1 ms und 15 ms variiert und der jeweils beigemischte Produktanteil bei $\chi_{\text{Prod}} = 60\%$ konstant gehalten worden ist. Dabei werden nur mit GRI-Mech 3.0 gewonnene Ergebnisse präsentiert, da mit M-B-1989 in diesem Falle keine zusätzlichen Erkenntnisse gewonnen werden.

In Abbildung 3.18 sind für $p = 0,1$ MPa unter (a) die Temperaturentwicklung der reagierenden Gasmischung und unter (b) die entsprechende Entwicklung des Molenbruchs χ_{OH} des OH-Radikals über die durchlaufenen Zyklen aufgetragen. Dabei entspricht ein Intervall der Länge eins auf der Abszisse einer Zyklusdauer τ_{zykl} . Zunächst ist auffällig, dass für $2 \text{ ms} \leq \tau_{\text{zykl}} \leq 7 \text{ ms}$ der Verbrennungsprozess verlischt: die Temperatur sinkt gegen die Frischgastemperatur, χ_{OH} nimmt rapide ab. Für die geringere Aufenthaltszeit $\tau_{\text{zykl}} = 1$ ms hingegen findet die Zündung jeweils so schnell statt, dass zwar nicht die adiabate Flammentemperatur erreicht wird, aber dem folgenden Zyklus heiße Produkte mit sehr hohem Radikalengehalt ($\chi_{\text{OH}} \approx 2000$ ppm(v)) geliefert werden. Offensichtlich ist gerade dieser für die schnelle Zündung verantwortlich, trotz des Temperaturdefizits in den Stufen 1 bis 5. Im Vergleich dazu kann bei $\tau_{\text{zykl}} = 2$ ms durch die Beimischung geringfügig heißerer Produkte aus der 0. Stufe (s. Abb. 3.10), die jedoch merklich weniger Radikale enthalten, da auch die Aufenthaltszeit in der 0. Stufe auf 2 ms erhöht wird, in der ersten Stufe schon keine Zündung mehr erreicht werden, obwohl die doppelte Zeit dafür zur Verfügung stünde.

Wird die Aufenthaltszeit nun weiter erhöht, ist irgendwann der Punkt erreicht, an dem die längere zur Verfügung stehende Reaktionszeit trotz der geringeren

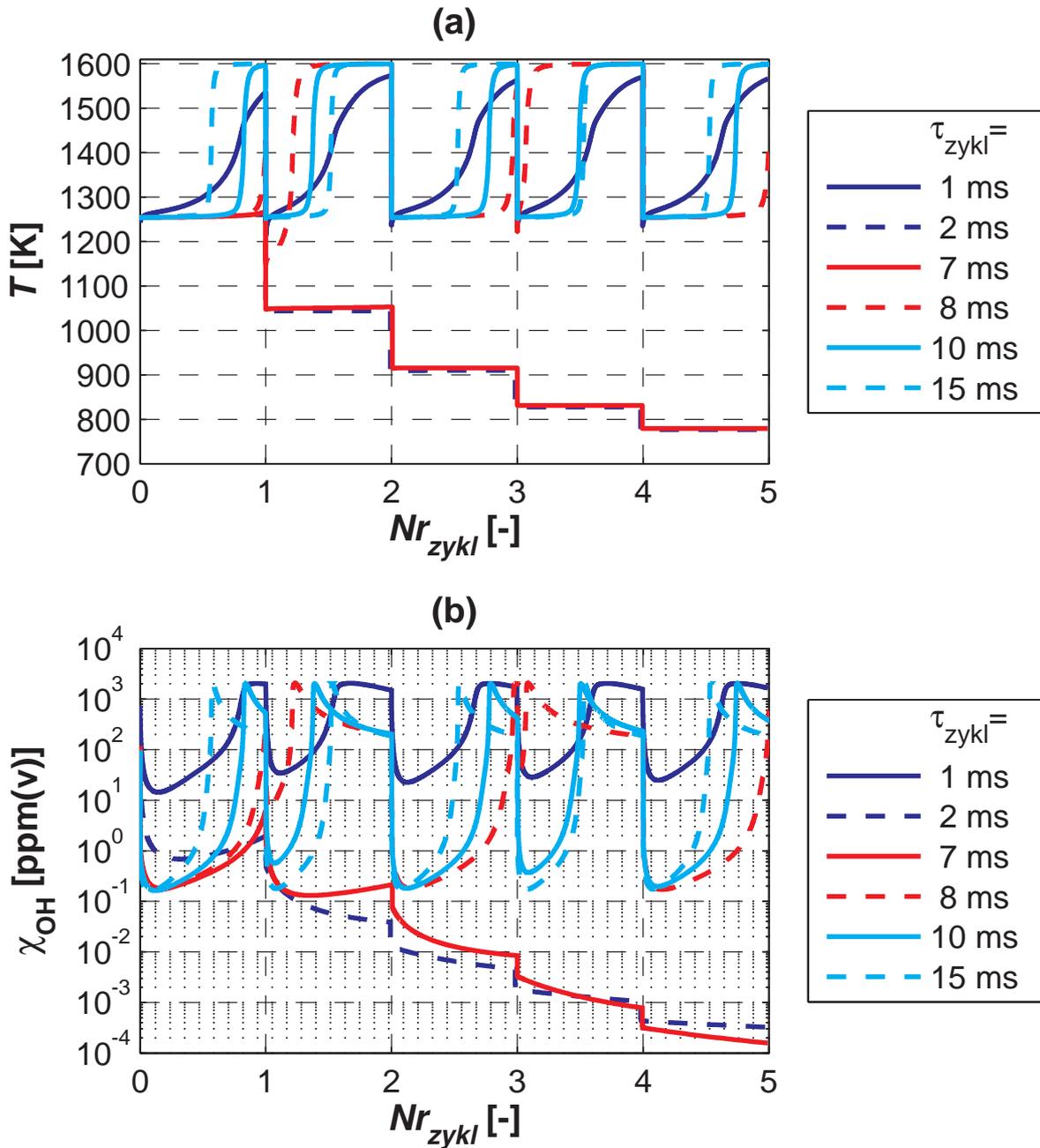


Abbildung 3.18: Entwicklung von Temperatur und OH-Molenbruch in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit τ_{zykl} in den Reaktionszonen des zyklischen Reaktornetzwerks bei $T_{ad} = 1600$ K und $p = 0,1$ MPa, berechnet mit GRI-Mech 3.0 [117] für den Brennstoff Methan

Radikale zur Zündung ausreicht. So zündet Stufe 1 bei $\tau_{\text{zykl}} = 8$ ms, wobei der Ausbrand recht gering bleibt, was aber eine vergleichsweise hohe Radikalkonzentration der Produkte bedeutet. Diese führt zur schnellen Zündung in der 2. Stufe, wo ein hoher Ausbrand und damit ein geringerer Radikalegehalt erreicht wird. Dies wiederum führt in Stufe 3 zur langsameren Zündung und vielen Radikalen in den Produkten, was eine schnelle Zündung in der 4. Stufe bedeutet, und so weiter. Wird τ_{zykl} dann weiter erhöht, so verliert dieser Effekt schwankender Zündzeiten an Intensität, bis schließlich bei 15 ms keine solche Schwankung mehr auftritt. χ_{OH} ist dann zwar zu Beginn der Reaktionszonen immer relativ gering, was aber insgesamt durch die zur Zündung genügende Länge der Aufenthaltszeit kompensiert wird.

Der Effekt der Radikale hat also zur Folge, dass der VZPM im zyklischen Reaktornetzwerk bei $p = 0,1$ MPa bezüglich der Aufenthaltszeit zwei „Fenster“ stabilen Betriebes besitzt (Abb. 3.18): Einerseits bei höheren τ_{zykl} , wo nur an der unteren Grenze dieses Intervalls größerer Aufenthaltszeiten der Radikaleffekt maßgeblich den Prozess stabilisiert; und andererseits bei sehr geringen Aufenthaltszeiten, was allein der Stabilisierung durch die ständig stark erhöhte Radikalkonzentration zu verdanken ist. Dies zeigt auch die prinzipielle Möglichkeit, den VZPM in einer Vorbrennkammer von vergleichsweise kleiner Bauform auszuführen.

Bei $p = 2,0$ MPa (Abbildung 3.19) ist das Verhalten anders: Bei $\tau_{\text{zykl}} = 1$ ms tritt nun ein graduelles Verlöschen ein. Aus Abbildung 3.10, (a) und (b), ist ersichtlich, dass beim höheren Druck der Zeitpunkt $t = 1$ ms in der 0. Stufe gerade erst kurz nach dem Übertritt vom PSR in den PFR liegt. Dies bedeutet eine deutlich niedrigere Temperatur, und dass dort zumindest das OH-Radikal sein Minimum besitzt. Darüber hinaus sind die Radikalkonzentrationen bei erhöhtem Druck allgemein geringer als bei atmosphärischem Druck. All das führt dazu, dass die Reaktion innerhalb von $\tau_{\text{zykl}} = 1$ ms in der 1. Stufe nicht weit genug fortschreitet, um den Verbrennungsprozess in den folgenden Stufen erhalten zu können. Bei allen höheren Aufenthaltszeiten von 2 ms bis 15 ms findet die Zündung schnell genug statt, um den Prozess bei konstanten Zündzeiten und praktisch vollständigem Ausbrand in den einzelnen Stufen stabil am Laufen zu halten. Auch hier zeigt sich also, dass bei hohem Druck der mit dem

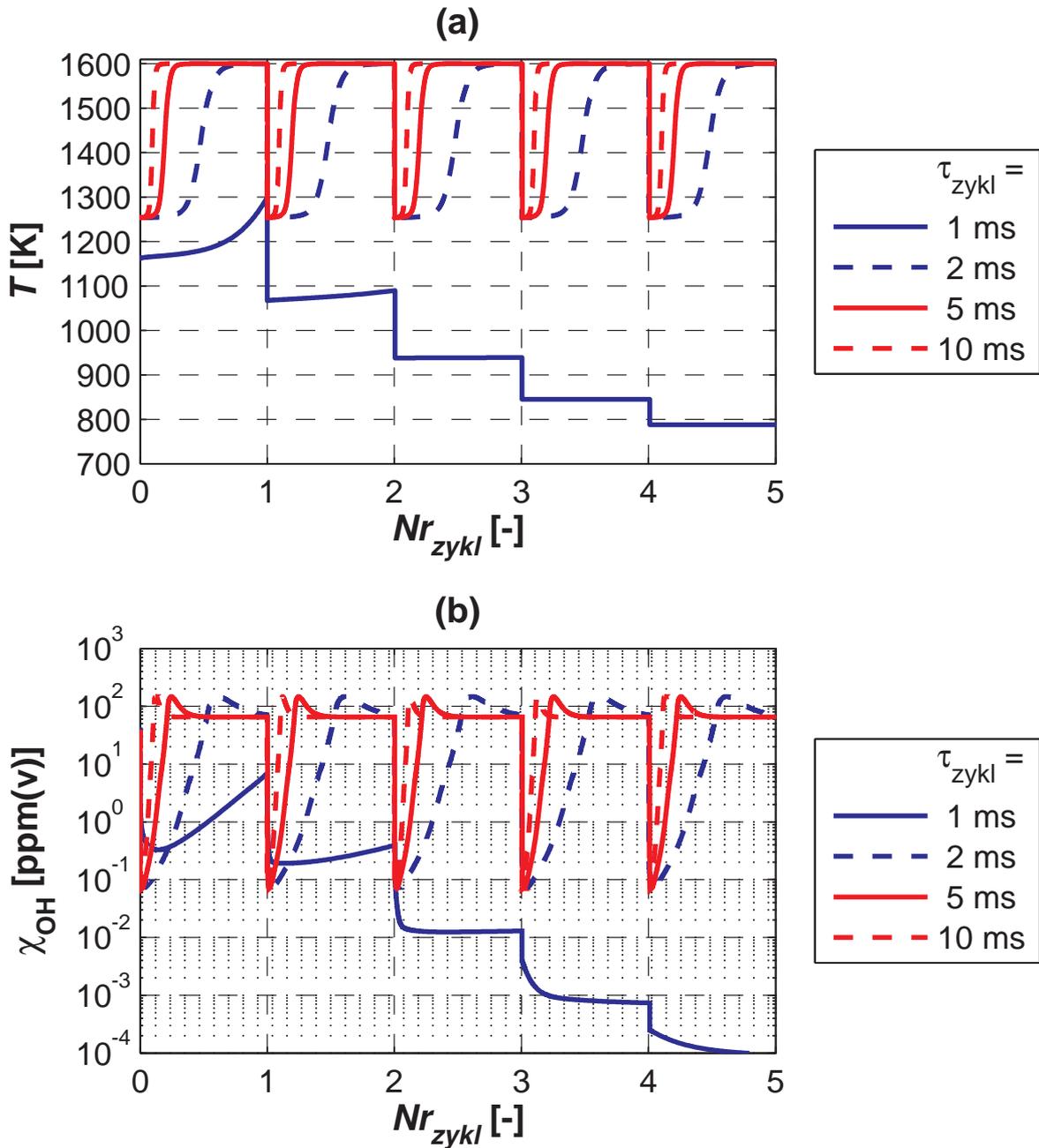


Abbildung 3.19: Entwicklung von Temperatur und OH-Molenbruch in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit τ_{zykl} in den Reaktionszonen des zyklischen Reaktornetzwerks bei $T_{ad} = 1600$ K und $p = 2,0$ MPa, berechnet mit GRI-Mech 3.0 [117] für den Brennstoff Methan

Produktausbrand verbundene Radikaleneffekt eher an Bedeutung verliert, der Prozess aber in weiten Grenzen durch den Druck stabilisiert ist.

Bei aller Wichtigkeit, die die Analyse des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung in chemischen Reaktornetzwerken für das grundlegende Verständnis seines Betriebsverhaltens besitzt, darf jedoch nicht vergessen werden, dass der Prozess in einer technischen Implementierung keine instantanen, sondern nur graduell ablaufende Mischungsprozesse aufweisen kann. Daher kann es in einer solchen auch keine scharf definierten Aufenthaltszeiten zwischen folgenden Mischungsprozessen geben, sondern Verteilungen um einen Mittelwert. Das muss allerdings kein Nachteil sein, denn somit werden auch keine so „scharfen“, vom mittleren τ_{zykl} abhängigen Betriebsfenster, wie in Abbildung 3.18 sichtbar, auftreten.

3.2.3 Die NO_x -Emissionen des VZPM

Die vorangehende Analyse der Eigenschaften der Selbstzündung im Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) hat die Möglichkeit der stabil ablaufenden Verbrennung bei niedrigen adiabaten Flammentemperaturen aufgezeigt. Daher sind auch sehr geringe NO_x -Emissionen zu erwarten. Die Ergebnisse der reaktionskinetischen Modelle werden im Folgenden dargestellt, wobei zuerst auf die Emissionen aus der ersten und zweiten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes und dann auf die des zyklischen Reaktornetzwerkes eingegangen wird.

3.2.3.1 ...im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk

Die NO_x -Bildung in der ersten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes wird im Weiteren als Referenz verwendet werden. Da für die NO_x -Entstehung auch innerhalb recht langer Reaktionszeiten das chemische Gleichgewicht nicht erreicht wird (siehe auch Abb. 3.10 (c)) ist ein Kriterium für den Zeitpunkt der Auswertung von χ_{NO_x} notwendig. Dafür ist das Erreichen eines guten Ausbrandes bei $\chi_{\text{CO}} = 1,5 \cdot \chi_{\text{CO,GGW}}$ gewählt worden. Diese Betrachtung entspricht im Grunde der einer konventionellen

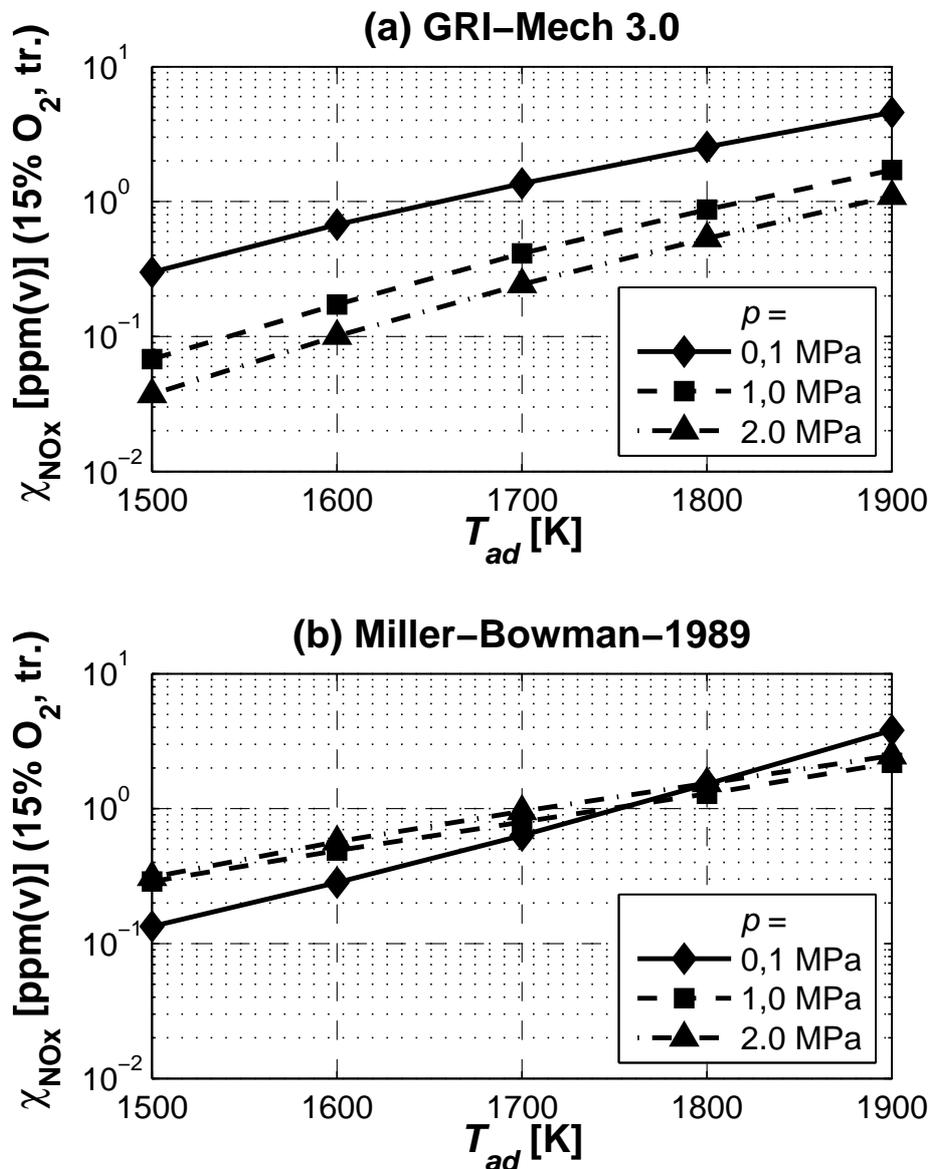


Abbildung 3.20: NO_x-Bildung in der ersten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur, berechnet mit (a) GRI-Mech 3.0 [117] und (b) Miller-Bowman-1989 [83] für den Brennstoff Methan und verschiedene Systemdrücke

aerodynamisch stabilisierten, perfekt vorgemischten Flamme [79, 114], deren magere Löschgrenze durch Vergrößerung des PSR-Volumens künstlich erweitert worden ist, so dass die Simulationen auf adiabate Flammentempe-

raturen unterhalb der typischen, im Bereich $1650\text{ K} < T_{ad} < 1800\text{ K}$ liegenden Löschgrenze gut vorgemischter Flammen ausgedehnt werden kann. In Abbildung 3.20 sind die entsprechenden mit den zwei verwendeten Reaktionsmechanismen erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur und dem Verbrennungsdruck dargestellt.

Mit GRI-Mech 3.0 [117] zeigt sich für die Referenz- NO_x -Emissionen der ersten Stufe (Abbildung 3.20 (a)) der typische starke, näherungsweise exponentielle Anstieg mit zunehmender adiabater Flammentemperatur. Für $p = 0,1\text{ MPa}$ ergeben sich damit bei $T_{ad} < 1650\text{ K}$ Emissionswerte von $\chi_{\text{NO}_x} < 1\text{ ppm(v)}$ (korrigiert auf 15% O_2 , trocken, wie alle hier angegebenen Emissionswerte). Überraschenderweise wird allerdings eine deutliche Abnahme von χ_{NO_x} mit ansteigendem Systemdruck vorhergesagt, wobei dieser Effekt mit zunehmender Flammentemperatur etwas geringer wird. Somit werden für $p = 2,0\text{ MPa}$ sub-1-ppm(v) NO_x -Emissionen bis zu $T_{ad} \approx 1900\text{ K}$ berechnet. Da aber in Experimenten bei $T_{ad} = 1900\text{ K}$ typischerweise deutlich höhere NO_x -Emissionen gemessen werden (z.B. [4]), scheint GRI-Mech 3.0 die NO_x -Bildung bei hohen Drücken und niedrigen Flammentemperaturen wesentlich zu niedrig vorherzusagen.

In früheren Untersuchungen [4, 5, 109, 110] zur NO_x -Entstehung in mit Methan mager-vorgemischten befeuerten so genannten *Jet Stirred Reactors* (JSR, Strömungsreaktoren mit intensiver innerer Durchmischung aufgrund der Eindüsung von Frischgasstrahlen) war sowohl experimentell, wie auch in Reaktorsimulationen unter Verwendung von GRI-Mech 3.0 eine Abnahme von χ_{NO_x} mit zunehmendem Druck festgestellt worden. Nur ist die Druckabhängigkeit in diesen Studien geringer ausgeprägt. Während in der hier vorgestellten Untersuchung gemäß Abbildung 3.20 (a) mit der Druckänderung von 0,1 MPa auf 1,0 MPa χ_{NO_x} um etwa einen Faktor 4,4 (bei 1500 K) bzw. 2,7 (bei 1900 K, $\lambda = 1,81$) abnimmt, findet z.B. Bengtsson [4] (S. 73f) eine entsprechende Abnahme um den Faktor $\approx 1,8$ (von 0,13 MPa auf 1,0 MPa bei 1853 K, $\lambda = 1,82$). Bei der selben Luftzahl, aber der Flammentemperatur 1828 K hat Bengtsson für die Druckänderung von 1,0 MPa auf 2,0 MPa eine Abnahme um den Faktor $\approx 1,3$ gefunden, während hier ein Faktor 1,6 berechnet worden ist. Diese Ergebnisse sind also in gewissem Maße inkonsistent zueinander, ob-

wohl jeweils der gleiche Reaktionsmechanismus verwendet worden ist, mit dem in den zitierten Studien keine schlechte Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gefunden worden war. Allerdings unterscheiden sich die zu den Berechnungen verwendeten Reaktornetzwerke; so sind einzelne PSR [4, 110], PSR-PSR- [110] und PSR-PSR-PFR-Kombinationen [4] benutzt worden, während hier eine PSR-PFR- bzw. PSR-PFR-PFR-Kombination betrachtet wird. Somit könnte für zukünftige Studien die Untersuchung des Einflusses des Reaktornetzwerkes und seiner Parameter auf die Ergebnisse interessant sein.

Mit dem Miller-Bowman-Mechanismus [83] verschwindet die Druckabhängigkeit der NO_x -Bildung in der Nähe der typischen mageren Löschtemperaturen aerodynamisch stabilisierter Flammen (Abbildung 3.20 (b)). Für die Fälle niedrigerer Flammentemperaturen mit $T_{ad} < 1700$ K steigt χ_{NO_x} mit zunehmendem Druck an. Diese Ergebnisse passen insofern allgemein besser zu vorhandenen experimentellen Erfahrungen, als sie sub-1-ppm(v) NO_x -Emissionen nur für adiabate Flammentemperaturen unter 1750 K vorhersagen. Allerdings konnte z.B. in [4] mit M-B-1989 die experimentell gefundene negative Druckabhängigkeit der NO_x -Entstehung nicht nachgebildet werden, da genau die gegenläufige Tendenz – wie auch hier für niedrigere Temperaturen gefunden – vorhergesagt worden war.

Offensichtlich zeigen die beiden verwendeten Reaktionsmechanismen bedeutende Unterschiede in ihrer Fähigkeit zur Vorhersage von NO_x -Emissionen. Im Schrifttum wurde schon früher darauf hingewiesen [79], dass die Druckabhängigkeit der NO_x -Bildung bei höheren Drücken bisher nicht sehr gut verstanden ist, da sie sich von derjenigen in Niederdruckflammen unterscheidet. Die Validierung von Reaktionsmechanismen hat sich jedoch meist auf niedere Drücke und hohe Temperaturen beschränkt (z.B. [116]). In Konsequenz ist die Modellierung der verdünnten Verbrennung bei hohen Drücken und Flammentemperaturen unter 1700 K eine Herausforderung, so dass die limitierte Aussagefähigkeit von vorhandenen Reaktionsmechanismen bei der Simulation der mager-vorgemischten Verbrennung im Niederdruckregime beachtet werden muss.

Für einen einfachen Vergleich der beiden Reaktionsmechanismen ist die re-

lative Wichtigkeit der einzelnen Elementarreaktionen für die gesamte NO_x -Bildung betrachtet worden. Dazu ist eine lineare Sensitivitätsanalyse [76, 133] unter eigener Berücksichtigung der Hin- und Rückreaktionen [134] durchgeführt worden. Dabei ist zum Beispiel gefunden worden, dass sich bei den für die NO_x -Entstehung wichtigsten Reaktionen einige Werte der Sensitivitätskoeffizienten relativ zueinander mit variierendem Druck in den zwei Reaktionsmechanismen unterschiedlich ändern. Klarer werden die Unterschiede der beiden Mechanismen jedoch, wenn man jeweils die relativen Beiträge der einzelnen NO -Bildungspfade zur gesamten NO -Bildung ansieht. Dazu sind gemäß [101, 110] (siehe auch [31]) für die einzelnen Bildungsmechanismen die NO -Ratengleichungen mit Hilfe der Temperatur- und Speziesprofile aus den Simulationen der ersten Stufe integriert worden, wobei die Arrhenius-Koeffizienten zur Berechnung der Ratenkoeffizienten aus den jeweiligen Mechanismen herangezogen worden sind. In der folgenden Tabelle sind für $p = 0,1 \text{ MPa}$ bzw. $p = 2,0 \text{ MPa}$, um die Unterschiede im Niedertemperaturregime hervorzuheben, die Ergebnisse für $T_{ad} = 1500 \text{ K}$, die sich von denen bei 1600 K nicht wesentlich unterscheiden, zusammengefasst:

Mechanismus:	$\frac{\chi_{\text{GRI}}}{\chi_{\text{MB}}} _{0,1 \text{ MPa}}$	$\frac{\chi}{\chi_{\text{ges}}} _{0,1 \text{ MPa}}^{\text{GRI}}$	$\frac{\chi}{\chi_{\text{ges}}} _{0,1 \text{ MPa}}^{\text{MB}}$	$\frac{\chi_{\text{GRI}}}{\chi_{\text{MB}}} _{2 \text{ MPa}}$	$\frac{\chi}{\chi_{\text{ges}}} _{2 \text{ MPa}}^{\text{GRI}}$	$\frac{\chi}{\chi_{\text{ges}}} _{2 \text{ MPa}}^{\text{MB}}$
Zeldovich	0,53	0,02	0,08	0,52	0,03	0,01
Fenimore	3,3	0,09	0,06	0,046	0,01	0,002
N_2O	0,83	0,33	0,85	0,10	0,93	0,99
NNH	5500	0,56	$2 \cdot 10^{-5}$	1000	0,04	$4 \cdot 10^{-5}$

Dabei sind, aufgeschlüsselt nach den vier in den Reaktionsmechanismen berücksichtigten NO -Bildungsmechanismen, unterschiedliche Verhältnisse gebildet worden: NO -Bildung im GRI-Mech 3.0 zu NO -Bildung im M-B-1989 auf Grund der jeweiligen Bildungsmechanismen (Spalten 2 und 5) und NO -Bildung auf Grund des jeweiligen Bildungsmechanismus im Verhältnis zur gesamten NO -Bildung, die das jeweilige Reaktionsschema vorhersagt, in den Spalten 3, 4, 6 und 7. Gemeinsam ist beiden Reaktionsmechanismen, dass sie bei der niedrigen Flammentemperatur unter mageren Bedingungen dem Zeldovich- und dem Fenimore-Mechanismus nur geringes Gewicht beimes-

sen. Dabei unterscheiden sich die jeweils produzierten Stoffmengen an NO aber erheblich. Ein Grund dafür ist, dass sich mit M-B-1989 zum Teil (gerade im *super-equilibrium*-Bereich bei hohem Druck) merklich höhere Anteile an Radikalen wie O oder OH ergeben als mit GRI-Mech 3.0. Unter anderem führt auch dies zu den quantitativen Unterschieden beim N₂O-Mechanismus, der bei beiden Mechanismen als wesentlicher oder überwiegender NO-Lieferant wirkt. Große Differenzen bestehen auch beim NNH-Mechanismus, der von GRI-Mech 3.0 wesentlich stärker bewertet wird und dort bei atmosphärischem Druck hauptsächlich zum gebildeten NO beiträgt, während die Bildung nach M-B-1989 vernachlässigbar bleibt.

Den Diskrepanzen in den mit GRI-Mech 3.0 bzw. Miller-Bowman-1989 berechneten gesamten NO_x-Emissionen liegen also ganz grundsätzliche Unterschiede in der Bewertung der einzelnen Stickoxid-Bildungsmechanismen zu Grunde. GRI-Mech 3.0 bringt, wie wir noch sehen werden, im atmosphärischen Fall die besseren Ergebnisse und die Druckabhängigkeit wird in der Tendenz richtig, aber zu groß vorhergesagt. M-B-1989 zeigt bei hohem Druck die realistischer scheinenden Werte, der Druckeinfluss wird aber falsch wiedergegeben. Insgesamt scheinen trotz der Unzulänglichkeiten der beiden Reaktionsmechanismen in Bezug auf die Berechnung der NO-Bildung im hier interessierenden Verbrennungsregime zumindest durch ihre parallele Verwendung aussagekräftige Ergebnisse zu Stande zu kommen. Daher werden auch für die folgende Betrachtung der Emissionen aus der Verbrennung nach der Mischung von frischen Reaktanden und heißen Produkten beide Mechanismen verwendet.

Nach dieser Vorstudie soll nun auf die NO_x-Produktion des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung von Produkten und Reaktanden eingegangen werden.

Hierzu werden die NO_x-Emissionen dieses Verbrennungsverfahrens im Einmischungsprozess-Reaktornetzwerk in der zweiten Stufe simuliert. Zu deren Beginn werden Verbrennungsprodukte aus der ersten Stufe, die bereits Stickoxide beinhalten, den frischen Reaktanden beigemischt. Nach Selbstzündung und Verbrennungsreaktion wird zum Zeitpunkt, an dem mit $\chi_{\text{CO}} = 1,5 \cdot \chi_{\text{CO,GGW}}$ guter Ausbrand erreicht ist, der Stoffmengenanteil χ_{NO_x}

der Stickoxide im Abgasstrom (immer korrigiert auf 15% O₂, trocken) ausgewertet. In den Abbildungen 3.21 und 3.22 ist χ_{NO_x} für $T_{ad} = 1600$ K gegen den Stoffmengenanteil χ_{Prod} der Produkte in der Reaktanden–Produkte–Mischung am Beginn der zweiten Stufe aufgetragen, wobei der Einfluss des Ausbrandes der Produkte über den Graphen–Scharparameter „Ausbrand“ berücksichtigt wird. Dabei werden die Ergebnisse wieder für $p = 0,1$ MPa, was dem Vergleich mit den Emissionswerten der atmosphärischen Experimentalbrennkammer dient, und für $p = 2,0$ MPa, was für die Implementierung in Gasturbinen relevant ist, vorgestellt. Die Diagramme beschränken sich auf $\chi_{\text{Prod}} > 50\%$, da geringere Werte zu zu langen Zündverzugszeiten führen, die für die technische Implementierung von geringerem Interesse sind. Weil extrem hohe Rezirkulationsraten schwierig zu erreichen sind, besitzen die Ergebnisse für $\chi_{\text{Prod}} < 70\%$ die größte Relevanz für die NO_x–Emissionen des Prozesses. Die entsprechenden Emissionswerte der „einstufigen“ Verbrennung in der ersten Stufe sind in den Diagrammen durch horizontale schwarze Linien markiert. Für Produktanteile nahe 100% konvergiert χ_{NO_x} gegen den Emissionswert der ersten Stufe; somit sind Prozesse mit $\chi_{\text{Prod}} \approx 100\%$ praktisch mit der einstufigen Verbrennung identisch. Diese Betrachtung dient der Überprüfung der Konsistenz der Ergebnisse aus erster und zweiter Stufe.

Für GRI–Mech 3.0 und $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.21 (a)) steigt χ_{NO_x} abhängig vom Produkte–Ausbrand um bis zu knapp 0,2 ppm(v) gegenüber dem Wert der ersten Stufe an. Für höhere Produktanteile fällt χ_{NO_x} ein wenig unter den Wert der ersten Stufe, wenn die beigemischten Produkte minimal ausgebrannt sind. Mit zunehmendem Ausbrand der Produkte nimmt auch χ_{NO_x} zu, bis es bei gutem Ausbrand wieder leicht abfällt. Im letzteren Fall findet bei Produktanteilen von etwa 53% in der simulierten Zeitdauer keine Zündung mehr statt und die NO_x–Emissionen sinken auf null. Bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.21 (b)) ist das Verhalten ähnlich, nur dass wegen der niedrigeren Emissionswerte die absolute Spreizung der Emissionswerte auf Grund unterschiedlichen Produkte–Ausbrandes deutlich geringer ausfällt und die NO_x–„Reduktion“ bei minimalem Ausbrand der Produkte stärker und gerade bei niedrigeren χ_{Prod} ausgeprägter ist. Die Änderungen der Ergebnisse durch die Verwendung von Groningen–Erdgas (Abb. 3.21 (c)) anstatt von Methan als Brennstoff sind zu vernachlässigen.

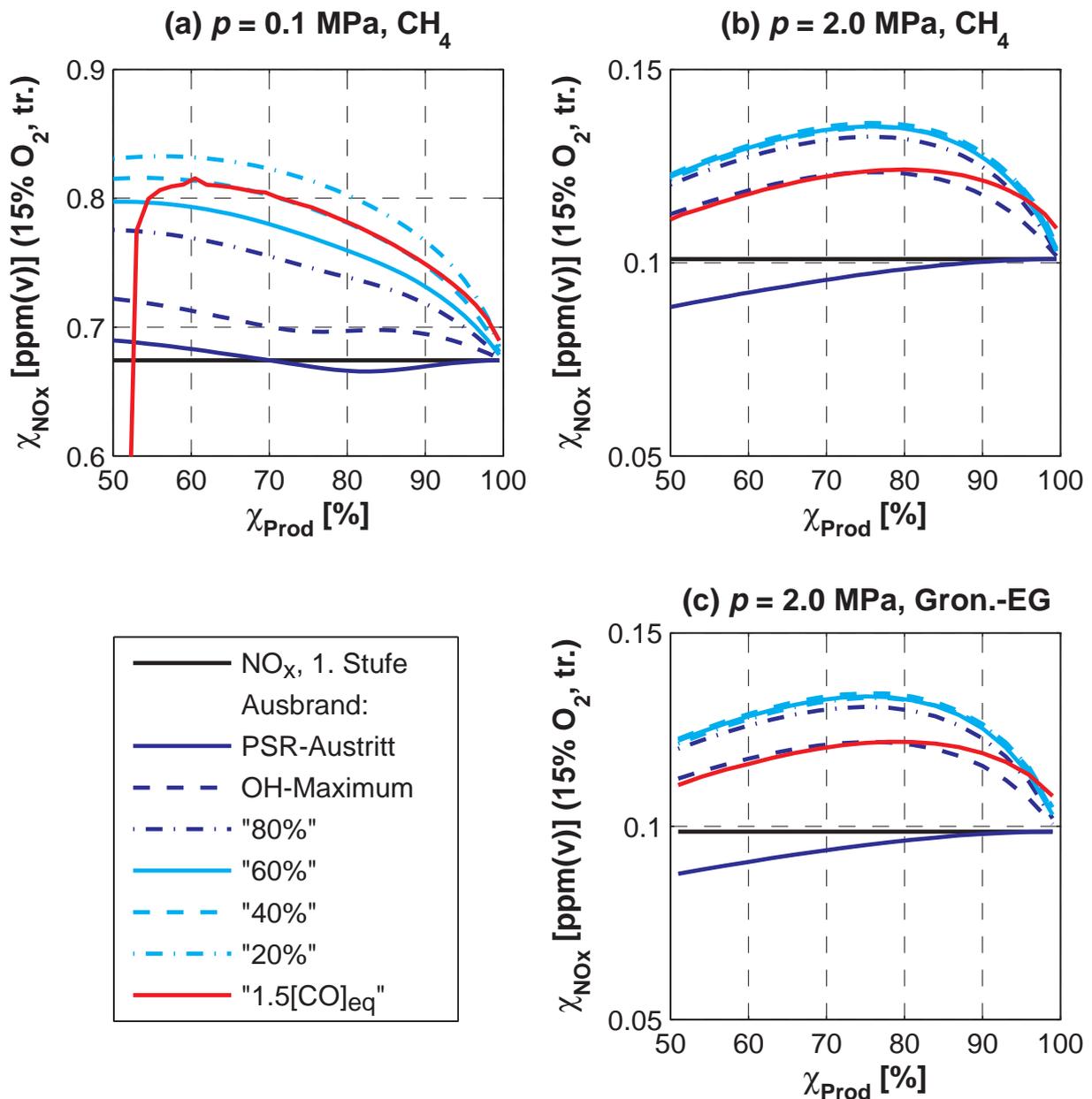


Abbildung 3.21: NO_x -Bildung in der zweiten Stufe des Einmischungsprozess-Reaktornetzwerkes in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades bei $T_{ad} = 1600 \text{ K}$, berechnet mit GRI-Mech 3.0 [117] für die Brennstoffe Methan und Groningen-Erdgas und verschiedene Systemdrücke

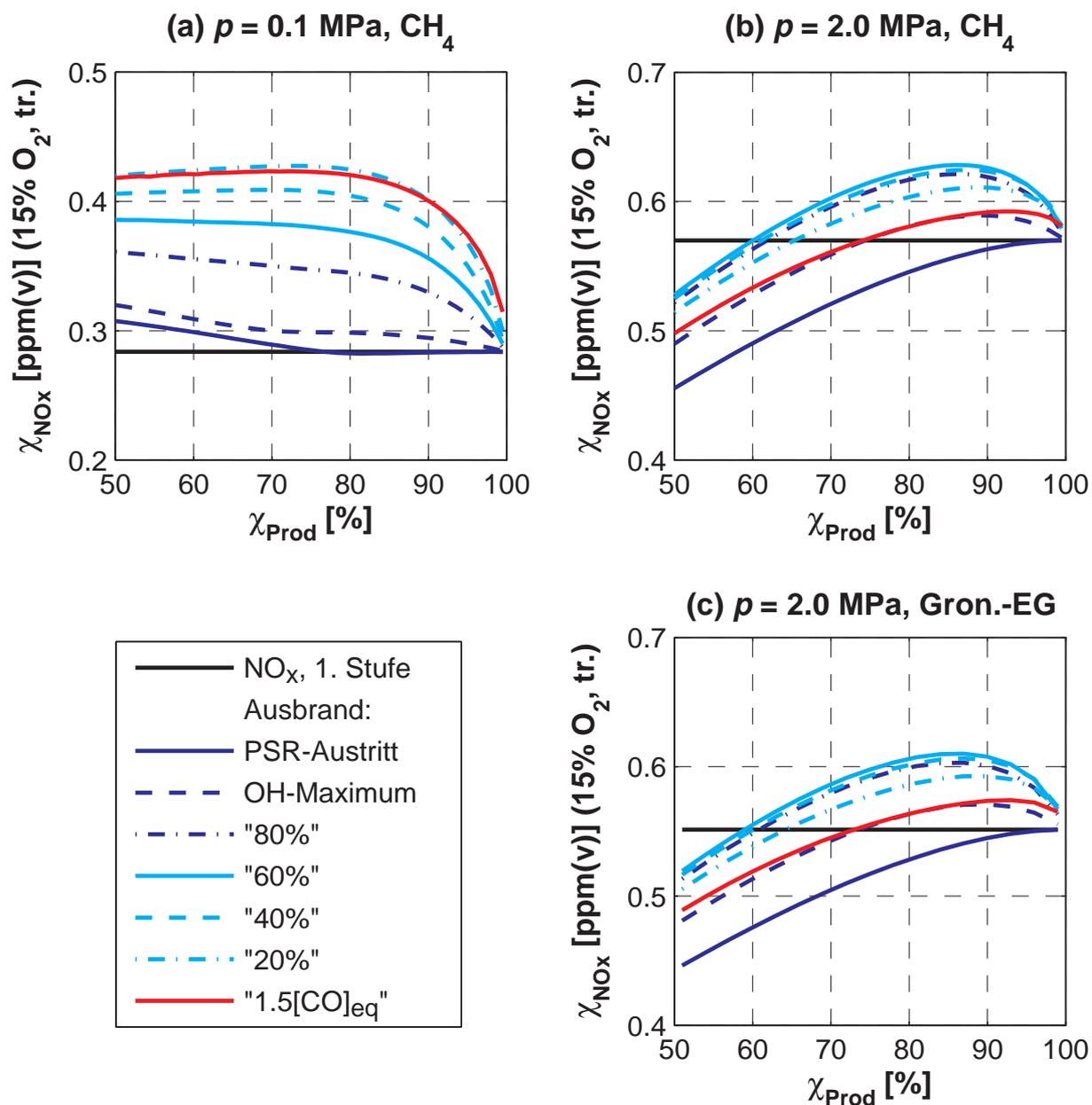


Abbildung 3.22: NO_x -Bildung in der zweiten Stufe des Einmischungsprozess-Reaktornetzwerkes in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades bei $T_{ad} = 1600 \text{ K}$, berechnet mit Miller-Bowman-1989 [83] für die Brennstoffe Methan und Groningen-Erdgas und verschiedene Systemdrücke

Mit Miller–Bowman–1989 ergeben sich bei $p = 0,1$ MPa (Abb. 3.22 (a)) im Prinzip die gleichen Abhängigkeiten wie mit GRI–Mech 3.0, nur mit anderen Werten von χ_{NO_x} – und dass das Reduktionspotential von χ_{NO_x} bei minimalem Produkte–Ausbrand verschwindet. Bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.22 (b)) hingegen wird das Potential der NO_x –Emissionsreduktion als so ausgeprägt vorhergesagt, dass im Bereich $\chi_{\text{Prod}} = 50\% \dots 60\%$ die Werte von χ_{NO_x} für jeglichen Grad des Produktausbrands, besonders aber für den minimalen, deutlich unter den Wert der ersten Stufe abfallen. Der absolute Spreizungsbereich der χ_{NO_x} –Werte entspricht etwa dem atmosphärischen Fall. Auch hier sind die Änderungen der Ergebnisse durch die Verwendung von Groningen–Erdgas (Abb. 3.21 (c)) anstatt von Methan als Brennstoff zu vernachlässigen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die schon in der ersten Stufe gefundenen grundsätzlichen Unterschiede in den mit den beiden Reaktionsmechanismen erzielten Ergebnissen natürlich auch in der zweiten Stufe auftreten. Beide Reaktionsmechanismen sagen in konsistenter Weise voraus, dass im gesamten Verbrennungsprozess bei atmosphärischem Druck im Allgemeinen höhere NO_x –Emissionswerte zu erwarten sind als bei der einstufigen Verbrennung alleine – so sich letztere bei den betrachteten niedrigen adiabaten Flammentemperaturen stabilisieren ließe. Bei erhöhtem Druck wird zumindest ein gewisses Potential zu gegenüber der ersten Stufe verminderten χ_{NO_x} einhellig vorhergesagt, wobei dieses Potential entweder besonders stark (M–B–1989) oder aber nur (GRI–Mech 3.0) bei minimalem Ausbrand der Produkte vorhanden ist. Ein Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe im Brennstoff auf die NO_x –Emissionen ist bei konstanter Flammentemperatur nicht feststellbar. Die durch sie erreichte schnellere Zündung kann die Aufenthaltszeiten in heißen Bereichen – die im VZPM bei relativ niedrigen Temperaturen liegen – bei weitem nicht so erhöhen, dass deswegen höhere NO_x –Emissionen entstünden (vergl. Abb. 3.10 (c)). Somit können höhere Kohlenwasserstoffe, bedingt durch ihre höhere Reaktivität, nur über die mögliche Stabilisierung der Verbrennung bei noch niedrigeren adiabaten Flammentemperaturen zu geringeren χ_{NO_x} führen.

Zu den zugehörigen CO–Emissionen sei an dieser Stelle nur so viel angemerkt: Da in diesem Modell ein CO–Ausbrand auf das Eineinhalbfache des Wertes

im chemischen Gleichgewicht angenommen wird, sind die CO-Emissionen entsprechend gering. Zum Beispiel ergeben sich mit GRI-Mech 3.0 bei $T_{ad} = 1600$ K dadurch Werte des CO-Molenbruchs im Bereich zwischen 2,5 ppm(v) ($p = 0,1$ MPa) und 0,6 ppm(v) ($p = 2,0$ MPa, jeweils 15% O₂). Mit abnehmender adiabater Flammentemperatur sinken auch diese Werte weiter ab.

3.2.3.2 ...im zyklischen Reaktornetzwerk

Da die Analyse der NO_x-Emissionen im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk bereits bemerkenswerte Unterschiede der χ_{NO_x} in den beiden Stufen des Reaktornetzwerkes gezeigt hat, ist es interessant, welche Auswirkungen die weiteren Stufen im zyklischen Reaktornetzwerk haben. Zunächst sei nochmals daran erinnert, dass die Aufenthaltszeiten in den aufeinander folgenden Stufen hier nicht mehr durch Ausbrand-Kriterien, sondern durch feste Zeitdauern gegeben sind. Insgesamt ist zu erwarten, dass durch die nun teilweise wesentlich erhöhten Gesamt-Aufenthaltszeiten im Reaktornetzwerk die NO_x-Emissionen gegenüber der einstufigen, aber auch gegenüber der zweistufigen Verbrennung im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk erhöht sein werden. Dies wird in Abbildung 3.23 exemplarisch an mit GRI-Mech 3.0 gewonnenen Ergebnissen bei $T_{ad} = 1600$ K für $p = 0,1$ MPa (Diagramme (a) und (b)) und $p = 2,0$ MPa (Diagramme (c) und (d)) illustriert. Dabei sind jeweils links die χ_{NO_x} am Ende jedes Zyklus vor der nächsten Mischung mit frischen Reaktanden und rechts die χ_{NO_x} für den Fall, dass dem reagierenden Gemisch am Ende des aktuellen Zyklus die notwendige Zeit zum Ausbrand bis $\chi_{CO} = 1,5 \cdot \chi_{CO,GGW}$ gegeben wird, gegen die Anzahl durchlaufener Zyklen aufgetragen. Der Referenzwert der NO_x-Bildung bis zum Erreichen des CO-Ausbrandkriteriums in der einstufigen Verbrennung, die durch die nullte Stufe des zyklischen Netzwerkes mit Aufenthaltszeit τ_{zykl} modelliert ist, ist wieder als waagerechte Linie eingezeichnet.

Bei $p = 0,1$ MPa schwanken die χ_{NO_x} an den Zyklusenden (Abb. 3.23 (a)) für die Fälle, wo der Ausbrand in den Zyklen immer unvollständig bleibt ($\tau_{zykl} = 1$ ms) bzw. stark alterniert ($\tau_{zykl} = 8$ ms) und der Verbrennungsprozess durch den

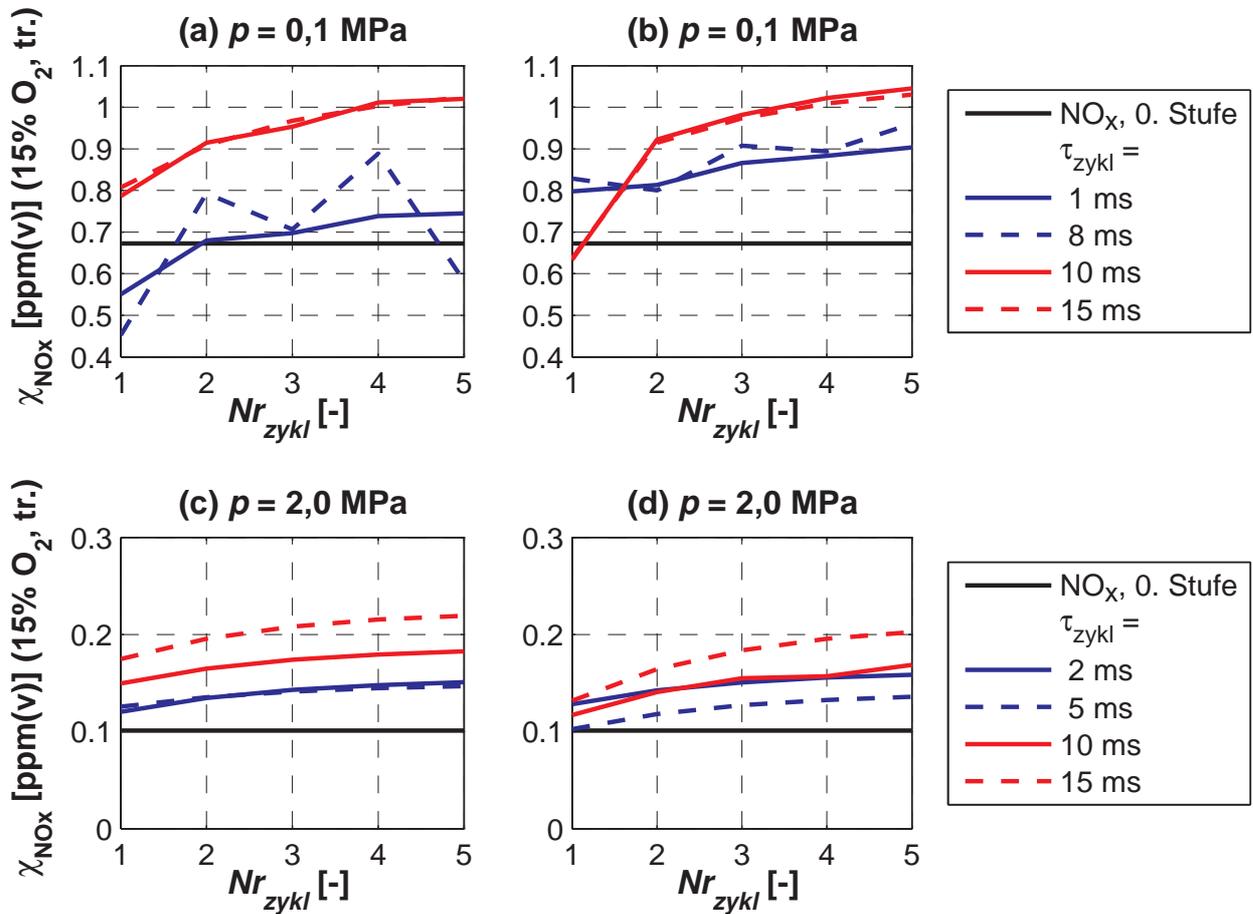


Abbildung 3.23: NO_x-Bildung im zyklischen Reaktornetzwerk in Abhängigkeit von der Anzahl der Zyklen mit Aufenthaltszeit τ_{zykl} , für $T_{ad} = 1600 \text{ K}$, berechnet mit GRI-Mech 3.0 [117] für Methanverbrennung bei verschiedenen Systemdrücken (Auswertung zum Zyklusende bei (a) und (c), bzw. bei (b) und (d) zu $\chi_{\text{CO}} = 1,5 \cdot \chi_{\text{CO,eq}}$)

Radikaleneffekt stabilisiert wird (vergleiche Abb. 3.18), um den Referenzwert. Für die höheren Aufenthaltszeiten konvergiert χ_{NO_x} nach wenigen Zyklen gegen einen Wert um 1 ppm(v) (15% O₂, trocken). Letzteres gilt in gleicher Weise für die χ_{NO_x} bei gutem CO-Ausbrand (Abb. 3.23 (b)), wo auch die Werte für die geringeren Aufenthaltszeiten nach oben verschoben sind. Insgesamt ergibt sich so für das zyklische Modell des VZPM mit Ausbrandzone durch die Variation von τ_{zykl} ein Bereich zwischen 0,9 ppm(v) und etwas über 1 ppm(v)

(15% O₂, trocken) für die vorhergesagten NO_x-Emissionen. Dies ist konsistent mit den Versuchsergebnissen, auf die hier kurz vorgegriffen werden soll, die mit der atmosphärisch betriebenen Experimentalbrennkammer gewonnen worden sind (siehe Abbildung 5.11): Bei $T_{ad} = 1600$ K sind bei Variation der Betriebsparameter Reaktandenmassenstrom und –vorheiztemperatur, und damit auch der Aufenthaltszeiten zwischen den Mischungsprozessen, NO_x-Emissionen im Bereich von etwa 0,7 ppm(v) bis knapp unter 1 ppm(v) (15% O₂, trocken) gemessen worden (wobei dieses Intervall in der Größenordnung der Messunsicherheit liegt). Auch aus diesem Grunde werden hier die mit GRI-Mech 3.0 erhaltenen Ergebnisse präsentiert, denn diese entsprechen den momentan zur Validierung zur Verfügung stehenden, bei atmosphärischem Druck gewonnenen Versuchsergebnissen besser als es der alternative Miller-Bowman-Reaktionsmechanismus vermag.

Bei $p = 2,0$ MPa (Abb. 3.23, (c) und (d)) liegen die χ_{NO_x} in allen Fällen über dem Referenzwert, wobei die Abhängigkeit von τ_{zykl} beim Ausbrandkriterium (d) unklar ist. Allerdings sind die Unterschiede, bedingt durch den niedrigen Absolutwert der vorhergesagten Emissionen, so gering, dass sie messtechnisch wohl nicht nachzuweisen wären. Außerdem liegen bisher keine Emissionsmessungen einer VZPM-Brennkammer bei erhöhtem Druck vor, so dass der tatsächliche Druckeinfluss vorerst unklar bleibt.

3.3 Folgerungen aus den Simulationsergebnissen

- Die CFD-Machbarkeitsstudie sagt vorher, dass eine Kombination aus zylindrischer Vorbrennkammer mit quasi-tangentialer, segmentierter Frischgaseindüsung und nachfolgender Nachbrennkammer für den vollständigen Ausbrand eine geeignete Konfiguration zur Implementierung des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung darstellt. Im CFD-Modell ergibt sich eine ausreichend hohe Mischungsrate von Verbrennungsprodukten und Reaktanden, so dass ein stabiler Betrieb bei einer niedrigen adiabaten Flammentemperatur vorhergesagt wird.

- Die reaktionskinetischen Simulationen in Netzwerken von idealisierten chemischen Reaktoren sagen – unter der Voraussetzung, dass in der technischen Implementierung entsprechend hohe Einmischraten von heißen Verbrennungsprodukten in die Frischgasströme erreicht werden – voraus, dass der Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung bei niedrigen adiabaten Flammentemperaturen bis zu 1500 K in einer Vorbrennkammer stabilisiert werden kann. Diese Aussage wird durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Reaktionsmechanismen (GRI-Mech 3.0 und Miller-Bowman-1989) in konsistenter Weise abgesichert.
- Weiterhin sagen die reaktionskinetischen Simulationen die Möglichkeit vorher, NO_x -Emissionen unter 1 ppm(v) (15% O_2 , trocken) zu erreichen. Im Vorgriff auf die noch zu präsentierenden Versuchsergebnisse am atmosphärischen Teststand ist festgestellt worden, dass für $p = 0,1$ MPa die mit GRI-Mech 3.0 erhaltenen Ergebnisse besser zu den experimentellen Werten passen als die mit Miller-Bowman-1989 berechneten. Dementsprechend müssen im atmosphärischen Fall (unter Berücksichtigung der höheren gesamten Aufenthaltszeiten im zyklischen Prozess) nach GRI-Mech 3.0 adiabate Flammentemperaturen zwischen 1650 K und 1600 K eingestellt werden (M-B-1989: 1750...1700 K), um sub-1-ppm(v) NO_x -Emissionen zu ermöglichen.
- Insgesamt sind die Vorhersagen der NO_x -Emissionen aus der reaktionskinetischen Studie aber durch gewisse Unsicherheiten geprägt. Während GRI-Mech 3.0 im Falle atmosphärischen Druckes in der vorliegenden Arbeit eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten liefert, zeigt der Vergleich mit anderen Studien (z.B. [4]), dass hier wohl eine zu starke Abnahme der NO_x -Emissionen mit ansteigendem Druck berechnet wurde. Miller-Bowman-1989 scheint bei höherem Druck und niedrigen Flammentemperaturen eher realistische Ergebnisse zu liefern, kann aber im Allgemeinen die Druckabhängigkeit nicht korrekt wiedergeben [4]. So sind die für $p = 0,1$ MPa berechneten χ_{NO_x} als zu gering zu bewerten. Trotz der anscheinenden Defizite vorhandener Reaktionsmechanismen bezüglich der Berechnung der NO_x -Bildung bei niedrigen Temperaturen

und hohen Drücken, lässt sich die Machbarkeit von sub-1-ppm(v) NO_x-Emissionen auch bei hohem Verbrennungsdruck folgern.

4 Die Versuchsanlage

Nachdem im vorangehenden Kapitel der Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) aus der Sicht der Simulationen beschrieben worden ist, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit in ihren weiteren Teilen mit den Ergebnissen aus den durchgeführten Experimenten.

Dazu soll in diesem Kapitel zunächst in Abschnitt 4.1 eher allgemein der Aufbau des verwendeten Brennkammer-Teststands vorgestellt werden. Die Versuche waren zuerst für prinzipielle Untersuchungen des Verbrennungsprozesses mit perfekter Vormischung der Reaktanden durchgeführt worden, dann ist der Betrieb jedoch auch mit technisch implementierbaren Vormischern getestet worden. Die Auslegung dieser „Wirbel-Vormischinjektoren“ (WVMI) wird in Abschnitt 4.2 dargestellt. Schließlich wird in Abschnitt 4.3 die Abgas-Analyseanlage vorgestellt, mit der sowohl die für diese Arbeit essentiellen Messungen der toxischen Emissionen, als auch die genaue Bestimmung des wichtigen Betriebsparameters Luftzahl durchgeführt worden sind.

4.1 Aufbau des Brennkammer-Teststands

4.1.1 Brennkammer-Design

Basierend auf den bisher präsentierten Ergebnissen theoretischer Untersuchungen lassen sich die in der hier vorgestellten Konstruktion erfüllten Anforderungen wie folgt formulieren:

1. Die Struktur des Strömungsfeldes im Innern der Vorbrennkammer war so zu gestalten, dass sie eine stark ausgeprägte Interaktion zwischen den Frischgasstrahlen und der Strömung der lokalen Verbrennungsproduk-

te gewährleistet. Eine Temperaturschichtung mit den heißen Produkten im Innern der Brennkammer und einer Ansammlung des vergleichsweise kalten Frischgases entlang des Umfangs war zu minimieren.

2. Die Geometrie der Vorbrennkammer war so zu wählen, dass genügend lange Aufenthaltszeiten für die Prozesse Mischung, Selbstzündung und Reaktion mit Wärmefreisetzung zwischen den Frischgas-Eindüsungsstellen zur Verfügung stehen.
3. Der Druckverlust der Brennkammer war auf den typischen Wert eines Brenners in großen stationären Gasturbinen zu begrenzen.
4. Die mittlere gesamte Aufenthaltszeit eines Fluidelementes in Vorbrennkammer und Ausbrandzone war ausreichend groß zu wählen, um einen praktisch totalen CO-Ausbrand zu ermöglichen.
5. Das Strömungsfeld der Vorbrennkammer war kompatibel mit einer Pilot-Brennstoffeinspritzung zu gestalten, die den Betrieb bei geringer Teillast ermöglicht.
6. Da das Betriebsverhalten von auf Selbstzündung basierenden Verbrennungsprozessen von den auftretenden Wärmeverlusten abhängt, und da das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung des durch die chemische Reaktionskinetik bestimmten Potentials des betrachteten Verbrennungsprozesses ohne einen solchen weiteren Effekt ist, war beim Aufbau der Experimentalbrennkammer anzustreben, möglichst adiabate Verhältnisse herzustellen.

Die in Abschnitt 3.1 präsentierte Machbarkeitsstudie hat gezeigt, dass eine zylindrische Brennkammer mit geneigten Frischgas-Injektoren alle genannten Anforderungen erfüllen kann. In dieser Konfiguration treibt die Frischgaseindüsung mit ihrer azimuthalen Impulskomponente die rotierende Strömung des inneren Gasvolumens an, und diese transportiert die entstehenden Verbrennungsprodukte direkt zu den stromab gelegenen Frischgasstrahlen (Anforderung 1). Die segmentierte Frischgasinjektion, bei der die Verbrennungsprodukte auch zwischen den Frischgasstrahlen hindurch strömen können,

erhöht die Grenzflächengröße zwischen Frischgasjets und rezirkulierter Produktströmung, so dass erstere durch letztere besser penetriert werden (Anforderung 1).

Die Anzahl der Injektoren entlang des Vorbrennkammerumfangs gibt zu einem gewissen Grad den Brennkammerdurchmesser vor, da ausreichend große Abstände zwischen ihnen eingehalten werden müssen (Anforderung 2). Es hat sich gezeigt (siehe auch Kapitel 3), dass die gewählte Anzahl von zwei Frischgas-Injektoren entlang des Umfangs in einem Durchmesser der Vorbrennkammer resultieren, der in etwa demjenigen eines aerodynamisch stabilisierten Vormischbrenners einer großen stationären Gasturbine entspricht, was unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Ausstattung existierender Maschinen (*retrofitting*) mit dieser Technologie ein wichtiger Aspekt ist. Des Weiteren entspricht diese Größe der Vorbrennkammer in etwa derjenigen der Brennkammern von Mikro-Gasturbinen der 100kW_{el} -Klasse mit zylindrischer Brennkammer, wie z.B. der Turbec T100.

Nur zwei oder weniger über den Umfang verteilte Reihen von Injektoren führen also zu einem ausreichend kleinen Durchmesser der Vorbrennkammer (Anforderung 2). Bei nur einer Injektoren-Reihe ergibt sich aber die Schwierigkeit, dass diese Konfiguration eine starke, unerwünschte Asymmetrie des Strömungsfeldes zur Folge hätte. Somit war die Anzahl von zwei Injektoren-Reihen zu wählen.

Bei durch die geforderte thermische Leistung der Vorbrennkammer vorgegebenem Frischgasmassenstrom bestimmt die Gesamtanzahl der Injektoren maßgeblich über die resultierende Injektionsgeschwindigkeit den auftretenden Druckverlust (Anforderung 3), die Drallzahl der Strömung (Ausbildung einer axialen Rückströmzone, Anforderung 4) und auch die Leistungsdichte. Die Anzahl von jeweils drei Injektoren in beiden Injektoren-Reihen hat sich als geeignet erwiesen.

Der experimentelle Aufbau der Vorbrennkammer ist in Abbildung 4.1 als Schnittzeichnung gezeigt. Der Innendurchmesser der Vorbrennkammer beträgt 220 mm, ihre Länge 200 mm. Um eine zyklonartige Strömung zu erreichen, ist das Verbindungsstück zwischen Vorbrennkammer und CO-

Ausbrand-Zone (Anforderung 4) als Düse mit geringerer Querschnittsfläche als die beiden Brennkammersektionen ausgeführt (④ in Abb. 4.1). In der betrachteten Ausführung ist die Drallzahl so gewählt, dass sich eine axiale Rückströmzone bis in die Vorbrennkammer hinein ausbildet. Diese axiale Rezirkulation erlaubt den Betrieb der Vorbrennkammer im pilotierten Modus, wobei der Pilot-Brennstoff von der stromauf gelegenen Rückwand der Vorbrennkammer direkt in die zylindrische Scherschicht zwischen Rezirkulationszone und der rotierenden Hauptströmung eingedüst wird (Anforderung 5). Im pilotierten Modus kann die magere Verlöschgrenze so weit verschoben werden, dass damit Gasturbinen im Teillastbetrieb ohne Brenner-Stufung auskommen könnten. Allerdings könnte, wie sich in Abschnitt 5.3 zeigen wird, eine anderes Pilotierungskonzept noch vorteilhafter sein.

Die bereits erwähnte Düse (④ in Abb. 4.1) zwischen Vor- und Nachbrennkammer hat neben der Erzeugung der Rezirkulationsströmung, die die mittlere gesamte Aufenthaltszeit des reagierenden Gemisches in der heißen Zone noch erhöht (Anforderung 4), einen weiteren, wichtigeren Zweck: Durch sie wird gewährleistet, dass reagierendes Gemisch aus der Vorbrennkammer nicht direkt in die Nachbrennkammer entweicht, ohne zuvor in ausreichendem Maße an der zyklisch-periodischen Abfolge vom Mischung und Verbrennung des VZPM teilgenommen zu haben, was für die Effektivität des Prozesses essentiell ist (Anforderungen 1 und 2). Das Ziel ist somit eine möglichst homogene Aufenthaltszeitverteilung der Fluidballen in der Vorbrennkammer vor dem Übertritt in die Ausbrandzone.

Die Verwendung von hochwarmfesten Materialien für die Wandung (*Liner*) der Vorbrennkammer ermöglicht zusammen mit guter thermischer Isolation (⑨ in Abb. 4.1) zur äußeren Umgebung hohe Wandtemperaturen des Liners. Durch diese kann die thermische Verlustleistung des Verbrennungsprozesses minimiert werden (Anforderung 6). Der Vorbrennkammer-Liner (③ in Abb. 4.1) ist aus gesintertem Siliziumkarbid (sSiC, Hersteller: H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG) mit einer maximalen Anwendungstemperatur von 1900 K gefertigt. Durch eine Segmentierung in mehrere zylindrische Ringe und Platten (Wandstärke 10 mm) wird dem mechanischen Versagen durch zu große Temperaturspannungen vorgebeugt. Drei der zylindrischen Ringe sind

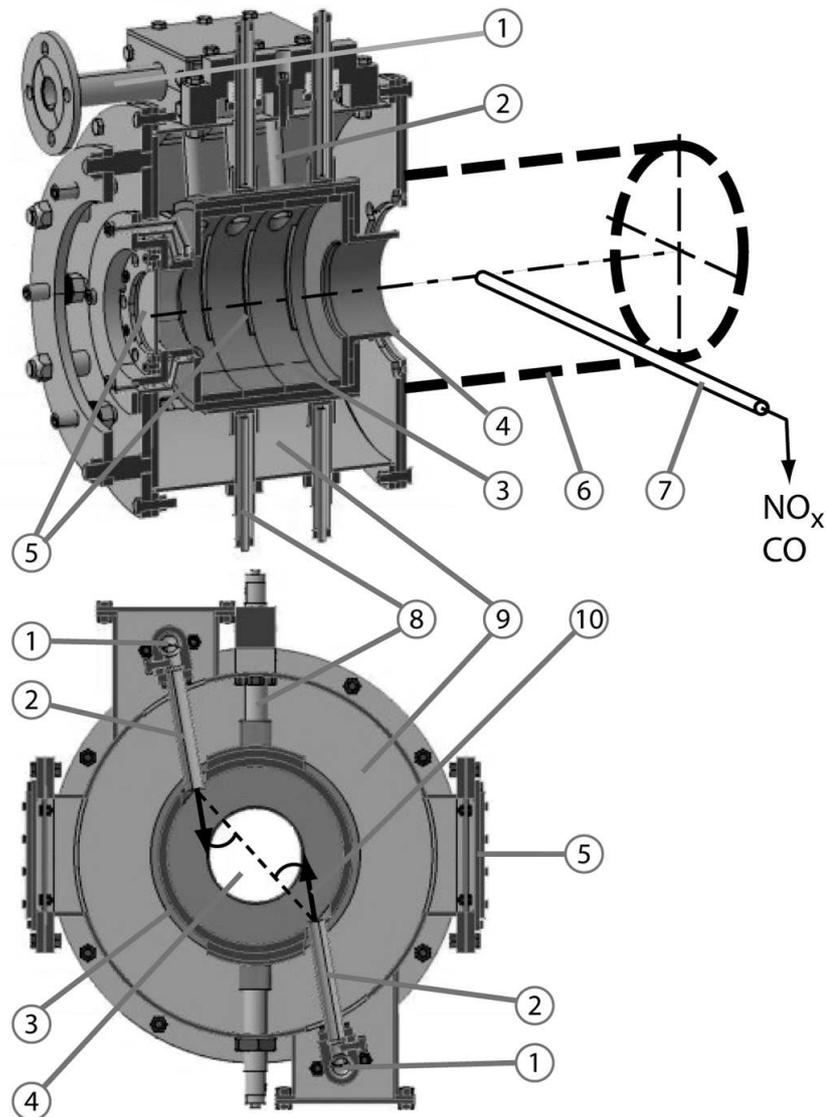


Abbildung 4.1: Schnittzeichnung der VZPM-Brennkammer: ① Zufuhr des Frischgases bei externer Vormischung bzw. der Verbrennungsluft bei technischer Vormischung, ② Frischgas-Injektoren, ③ Vorbrennkammer-Wandung (*Liner*), ④ Verbindung zur Nachbrennkammer, ⑤ optische Zugänge, ⑥ Nachbrennkammer (CO-Ausbrand-Zone), ⑦ wassergekühlte Abgas-Absaugesonde, ⑧ luftgekühlte Halterungen des Liners, ⑨ thermische Isolierung im freien Raum der Zeichnung, ⑩ Richtung der Frischgasinjektion

mit jeweils zwei gegenüber liegenden Aussparungen zur Durchführung der Frischgas-Injektorrohre (② in Abb. 4.1) und zwei Schlitzfenstern (⑤ in Abb. 4.1) als Zugang für Laser-Lichtschnitte oder konventionelle Sonden ausgestattet.

Der keramische Werkstoff sSiC des Liners besitzt die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{sSiC}} \approx 75 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Daher ist zur thermischen Isolierung der Vorbrennkammer der zylindrische Raum zwischen Liner und äußerer Stahlhülle doppelschalig mit Isoliermaterial gefüllt. Die innere Schale (Duoform 1400 S, Hersteller: Duotherm Isoliersysteme GmbH) mit 75 mm Wandstärke hält höhere Temperaturen aus, besitzt aber die größere Wärmeleitfähigkeit von $0,20 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ (bei 1100°C) [29]. Dafür besitzt die temperaturempfindlichere äußere Schale (Microtherm Super G MPS, Hersteller: Microtherm Europa N.V.) der Wandstärke 25 mm die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit von $0,035 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ (bei 900°C) [80]. Die gesamte thermische Isolierung ist so ausgelegt, dass bei Betriebspunkten mit thermischen Leistungen zwischen 100 kW und 150 kW bei einer Flammentemperatur von 1600 K die thermische Verlustleistung durch die Isolierung einen Wert von etwa 1% der thermischen Leistung der Verbrennung nicht überschreitet [30, 124, 136] (bei idealisierter Betrachtung der Wärmedämmung ohne auftretende Spalten und optische Zugänge).

Der zylindrische Liner wird von oben und unten durch jeweils zwei Zylindersegmente gehalten, die aus Siliziumkarbid bzw. hochwarmfesten Edelstahl (Werkstoff 1.4841) gefertigt sind, und zwischen denen und dem Liner jeweils Lagen thermischen Isoliermaterials (Duofelt 1400, Hersteller: Duotherm Isoliersysteme GmbH, Satzvey) geklemmt sind. Diese Halteschalen werden ihrerseits durch luftgekühlte Edelstahl-Bolzen (⑧ in Abb. 4.1) in ihrer Lage fixiert.

Ein zylindrisches, aus sSiC gefertigtes Rohr (④ in Abb. 4.1) mit einem Innendurchmesser von 115 mm verbindet Vor- und Nachbrennkammer miteinander. In der Nachbrennkammer (⑥ in Abb. 4.1, nur schematisch eingezeichnet, siehe auch Abb. 4.2) werden die Abgas-Messungen mit Hilfe einer wassergekühlten, 140 mm stromab vom Verbindungsrohr platzierten Absaugsonde durchgeführt.

Die Nachbrennkammer ist von zylindrischer Form mit einem Innendurchmesser von 220 mm und einer Länge von 355 mm. Ihr stromab gelegenes Ende wird von einer Blende mit 115 mm Innendurchmesser gebildet (Abb. 4.2), die eine Rezirkulation von abgekühlten Abgasen aus dem Kamintrakt in die Verbrennungszone verhindert. Die Nachbrennkammer ist wassergekühlt, wobei die gekühlte Innenwandung durch einen Zylinder mit 20 mm Wandstärke aus thermischem Isoliermaterial (Duoform 1400 S) von den heißen Gasen abgeschirmt wird.

Die Verbrennungsluft wird der Brennkammer vorgeheizt zugeführt. Dabei ist sie je nach Konfiguration des Experimentes entweder bereits extern perfekt mit dem gasförmigen Brennstoff vorgemischt (siehe Abschnitt 4.1.2), oder die Brennstoff-Luft-Mischung findet erst in den Vormischinjektoren (siehe Abschnitt 4.2) statt. Die erste Variante ermöglicht die Untersuchung der prinzipiell mit dieser Brennkammer geringst möglichen NO_x -Emissionen ohne den Einfluss von Mischungsfluktuationen, während die zweite Variante das Potential des Verbrennungsprozesses unter technischen Rahmenbedingungen zu evaluieren hilft. Verbrennungsluft oder Frischgas werden dem Brennkammer-Teststand über zwei Rohre (① in Abb. 4.1), die die Frischgas-Injektoren versorgen, zugeführt.

Die Raumrichtung der Frischgasinjektion in die Vorbrennkammer ist im unteren Teil von Abbildung 4.1 durch Pfeile (⑩) eingezeichnet. Zur Angabe dieser Richtung wird im Folgenden der Winkel zwischen der Injektorlängsachse und der radialen Richtung der Kammer, die durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist, verwendet. Um den Effekt der Injektionsrichtung auf das Betriebsverhalten der Vorbrennkammer analysieren zu können, sind Tests mit den Injektionswinkeln 20° , 30° und 40° durchgeführt und miteinander verglichen worden.

4.1.2 Peripherie

Zum Betrieb des Teststands sind weitere Komponenten notwendig, die teilweise in Abbildung 4.2 gezeigt sind. Die Zufuhr der Verbrennungsluft erfolgt über einen Seitenkanalverdichter (Rietschle SKP 49033(06)) mit Drehzahlre-

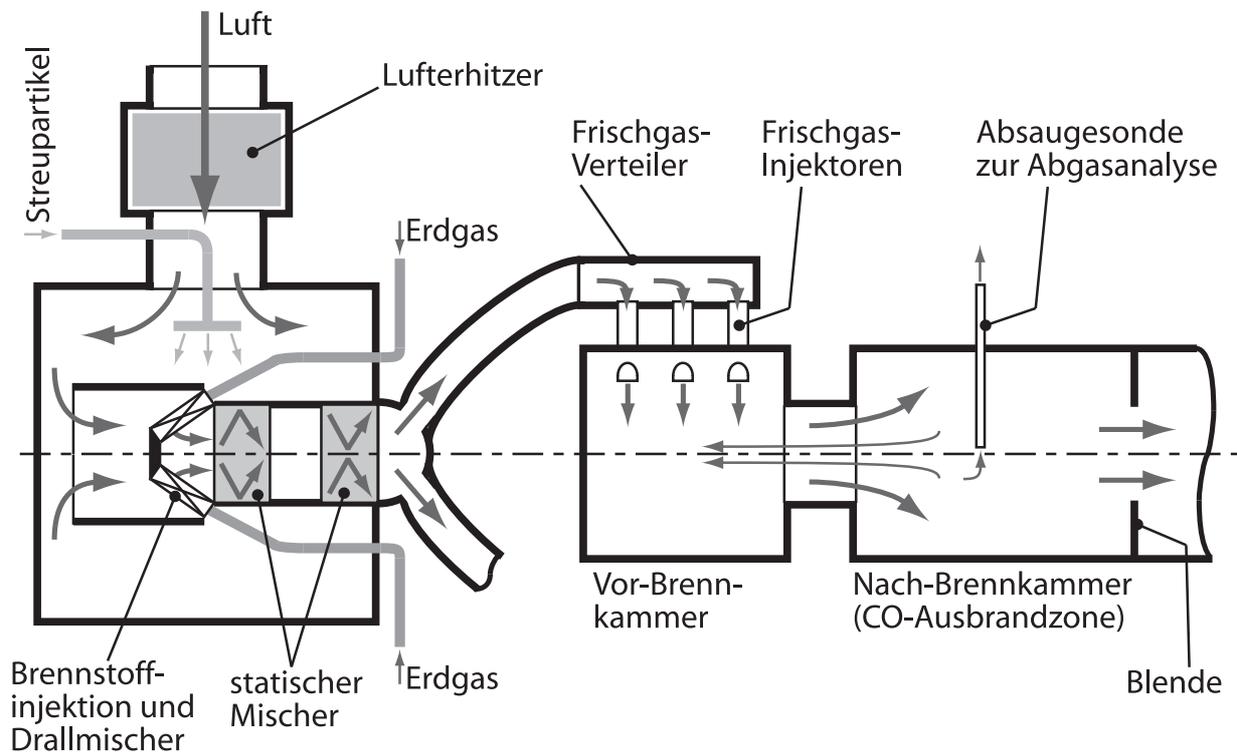


Abbildung 4.2: Schemazeichnung des VZPM-Brennkammer-Teststands mit Lufterhitzern und perfekter externer Vormischung von Luft und Brennstoff

gelung über einen extern ansteuerbaren Frequenzumformer. Für die Regelung des Luftmassenstromes wird dieser zwischen den vorgeschriebenen Vor- und Nachlaufstrecken mit einem thermischen Durchflussmesser (Bronkhorst HiTec IN-FLOW F-106) bestimmt. Danach wird er in drei Teilmassenströme aufgeteilt, wovon jeder in einem elektrischen Lufterhitzer (Leister 40000, siehe auch Abb. 4.2) mit je 35 kW Heizleistung auf im Dauerbetrieb maximal 800 K aufgeheizt werden kann.

Die Lufterhitzer sind direkt mit dem in den Arbeiten [43] und [69] entworfenen Vormischmodul (Abb. 4.2) verbunden, das zur externen perfekten Vormischung von Brennstoff und Luft verwendet wurde. Hierbei wird der Brennstoff zunächst in einem Drallmischer in den Luftstrom eingeblasen, auf den nach einer kurzen Mischstrecke ein statischer Mischer (Hersteller: Sulzer) und abschließend zur feinskaligen Mischung ein Lochblech folgen. Im Anschluss daran wird das Frischgas in zwei Teilströme aufgeteilt

und über zwei Edelstahl-Wellschläuche (Witzenmann-Speck RS321S12-040-80 mit Umflechtung) den Verteilern und Injektoren an der Vorbrennkammer zugeführt. Im Vormischmodul können zudem Streupartikel (z.B. TiO_2), wie sie zur Geschwindigkeitsmessung mit der Methode der *Particle Image Velocimetry* benötigt werden, zugeführt werden. Es wurde bereits früher gezeigt, dass kurz nach Austritt des Frischgases aus dem Vormischmodul eine im Rahmen der Messgenauigkeit über den Querschnitt absolut gleichförmige Mischung erreicht wird [69].

Als Brennstoff kommen Erdgas oder Erdgas-Wasserstoff-Mischungen zum Einsatz, deren Massenströme durch thermische Massenstromregler (Bronkhorst HiTec EL-FLOW F-203 für Erdgas bzw. F-206 für H_2). Das zur Verfügung stehende Erdgas besteht zu $(98,2 \pm 0,1)$ Vol.-% aus Methan und kann daher in guter Näherung als Methan betrachtet werden [10, 69, 127].

4.2 Der Wirbel-Vormischinjektor (WVMI)

Lange Vormischstrecken – und damit große Volumina mit brennbarem Gemisch – wie in der Versuchskonfiguration mit perfekter externer Vormischung (siehe Abb. 4.2) sind in Gasturbinen sicherheitstechnisch inakzeptabel. Ein Schritt in der Entwicklung des VZPM-Brennkammerdesigns hin zur Kompatibilität mit dem Betrieb in einer Gasturbine ist daher die Entwicklung von Brennstoff-Luft-Vormischern, die direkt in die sechs Frischgas-Injektoren eingebaut werden können. Dabei ist es notwendig, den Vormischer sehr sorgfältig auszulegen, so dass die Vermischung der Reaktanden im gesamten Betriebsbereich der Brennkammer effizient verläuft. Denn, ist dies nicht der Fall, besteht die Gefahr der Zündung bereits in Gebieten relativ fetten Gemisches, was die NO_x -Emissionen erhöht und eventuell das Erreichen des verdünnten Regimes der Verbrennung verhindert [22].

Das grundlegende Prinzip des Wirbel-Vormischinjektors (WVMI) ist die Erzeugung einer ausgeprägten Sekundärströmung, die aus einem Paar großskaliger Wirbel besteht, wie in Abbildung 4.3 mit roten Pfeilen eingezeichnet. Dieses Wirbelpaar wird dadurch generiert, dass die Verbrennungsluft einen

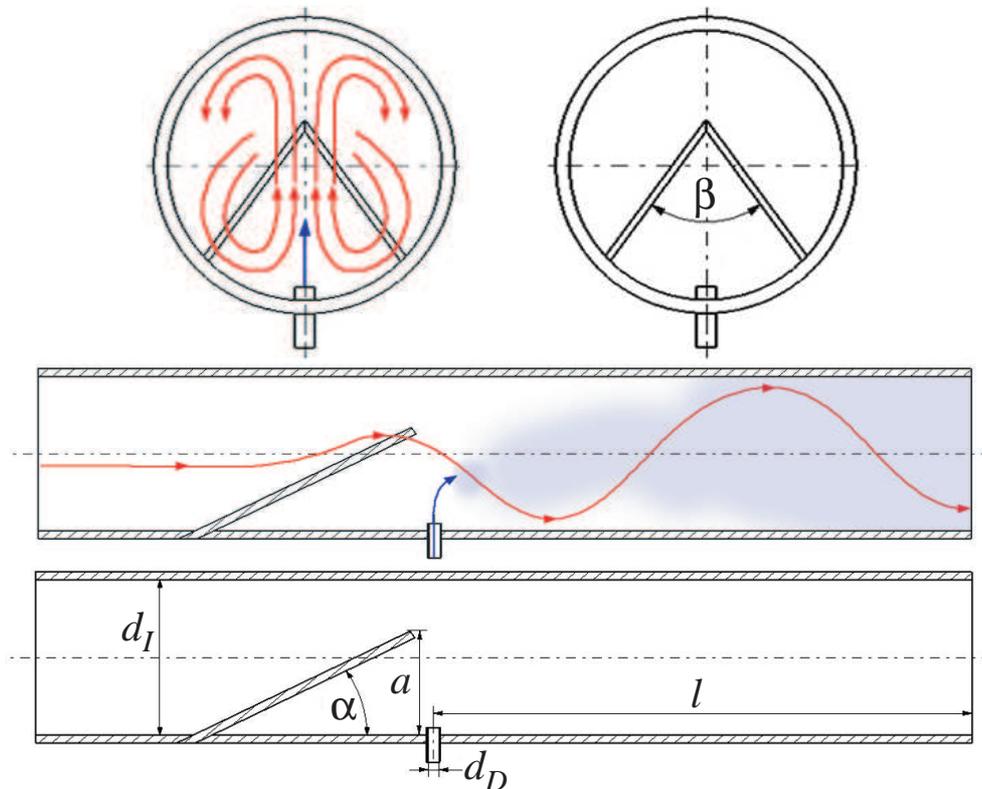


Abbildung 4.3: Schemazeichnung des Wirbel-Vormischinjektors (WVMI), nach [52]

Deltaflügel umströmt, der in das Injektorrohr mit einem optimalen Neigungswinkel α (siehe unten) integriert ist. Der gasförmige Brennstoff wird durch eine Düse in der Rohrwand zwischen die beiden Wirbel eingeblasen (blaue Pfeile in Abb. 4.3). Die Eindüsungsrichtung ist parallel zur Richtung der Sekundärströmung in der Berührungsebene der beiden gegenläufig rotierenden Wirbel. Dadurch wird der Brennstoff von der Wirbelströmung erfasst, wodurch die großskalige Mischung stattfindet. Im Weiteren führt der hohe Turbulenzgrad dieser Art von Strömung zu einer raschen, intensiven Mischung bis auf die molekulare Ebene hinab. Dabei ergeben sich nur geringe räumliche und zeitliche Fluktuationen.

In diesem Typ von Wirbelstrommischer stammt die zur Mischung aufzuwendende Energie zu einem großen Teil aus der Hauptströmung der Luft, während der Impuls der Brennstoffeindüsung hauptsächlich für die geeignete Ein-

dringtiefe des Brennstoffstrahls zwischen die gegenläufig rotierenden Wirbel verantwortlich ist. Eine falsche Wahl des Brennstoffimpulses liefert zu hohe Brennstoffkonzentrationen an der Injektorrohrwand entweder gegenüber oder bei der Brennstoffdüse. Die durch den Deltaflügel induzierte Zirkulation ist stark genug, um den Brennstoff schnell in die Luftströmung zu dispergieren und eine zufrieden stellende Mischungsqualität bereitzustellen (siehe unten). Dies wird fast vollständig innerhalb des Mischrohres erreicht, obwohl seine Länge l nur ein geringes Vielfaches des Innendurchmessers d_I des WVMI-Rohres beträgt.

Der WVMI muss verschiedene Kriterien erfüllen, um in der VZPM-Experimentalbrennkammer eingesetzt werden zu können. Zuerst ist die geometrische Kompatibilität gefordert: Diese beschränkt den Mischrohrinnendurchmesser auf $d_I = 20$ mm und die Gesamtlänge auf 147 mm, die Maße der Injektorrohre ohne integrierte Vormischer. Dann muss das induzierte Sekundärwirbelpaar stark genug für einen effizienten Mischungsprozess sein, aber der durch den Deltaflügel verursachte Druckverlust darf nicht zu hoch sein, so dass ein guter Gasturbinenwirkungsgrad möglich bleibt. Auf Grund früherer Arbeiten über diese Art von Mischern [33, 52] ist ein Inklinationwinkel von $\alpha = 14^\circ$, ein Öffnungswinkel von $\beta = 30^\circ$ und eine Penetration von $a/d_I = 0,67$ des Deltaflügels gewählt worden, um die genannten Bedingungen zu erfüllen. Zusätzlich ist es notwendig, dass die Brennstoffdüse nicht zu nahe bei Rezirkulations- oder Separationszonen der Strömung hinter dem Flügel [33] platziert wird, um längere Aufenthaltszeiten brennbarer Mischungen zu vermeiden. Dies vermindert die zur Mischung verfügbare Mischrohrlänge und beschränkt die Länge der Mischungszone auf den Maximalwert von $l = 3,6 \cdot d_I$.

4.2.1 Experimentelle Optimierung

Der optimale Durchmesser d_D der Brennstoffdüse, der den Impuls der Brennstoffeindüsung festlegt, wurde durch Modellversuche, die in einem Wasserkanal durchgeführt wurden, gefunden (siehe auch [88]). Mit Hilfe der Experimente im Wasserkanal konnte der unter Brennkammerbedingungen stattfin-

dende Mischungsprozess der beiden (Luft und Brennstoff) Gasströme in einem physikalischen Modell unter Labor-Umgebungsbedingungen näher untersucht werden. Dabei stellt die Mischung zweier Wasserströme bezüglich der erreichten Mischungsqualität sozusagen den schlimmsten anzunehmenden Fall (*worst case*) dar. Denn die Schmidt-Zahl von Wasser

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (4.1)$$

die die kinematische Viskosität ν mit dem Diffusionskoeffizienten D in Beziehung setzt, besitzt einen um etwa drei Größenordnungen höheren Wert als diejenige von Luft-Methan-Mischungen. Das heißt, dass in letzteren die Mischung durch Diffusionsprozesse einen viel größeren Effekt hat als in den Experimenten mit Wasserströmen. Im Modellversuch wird die diffusive Mischung also beträchtlich unterbewertet, so dass für das Mischen zweier Gasströme eine bessere Mischungsqualität zu erwarten ist. Obwohl erwartet und auch experimentell bestätigt wurde, dass der Einfluss der Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{v_h \cdot d_I}{\nu} \quad (4.2)$$

der Hauptströmung im Mischer auf die erzielte Mischungsqualität gering ist [88], wurde diese auf Werte zwischen $7,7 \cdot 10^3$ und $2,5 \cdot 10^4$ entsprechend des tatsächlichen WVMi-Betriebs in der Experimentalbrennkammer oder einer Mikrogasturbine eingestellt.

Für die Tests im Wasserkanal wurde das in Abbildung 4.4 im Längsschnitt gezeigte Modell in Originalgröße verwendet. Die Zuleitung für den Hauptwasserstrom (① in Abb. 4.4) zum WVMi-Mischrohr besitzt die selbe geometrische Form wie der Luftstrom-Verteiler an der Experimentalbrennkammer. Die Brennstoffeindüsung wird durch Injektion eines Wasserstromes, der mit einer geringen Menge an Fluoreszenz-Farbstoff versetzt worden ist, modelliert. Um den Einfluss des Strahlimpulses auf den Mischungsprozess messen zu können, wird die Wasser-Farbstoff-Lösung durch austauschbare Düsen (④ in Abb. 4.4) mit Durchmesern zwischen 2,0 mm und 4,0 mm eingedüst.

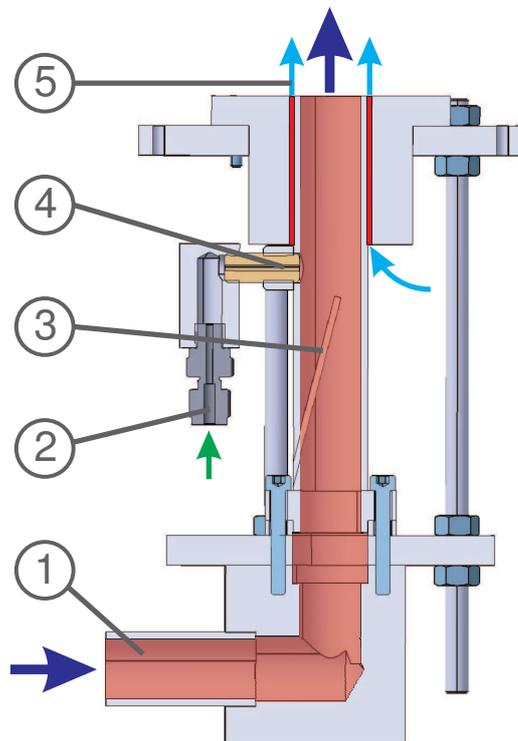


Abbildung 4.4: Schnittzeichnung des Wirbel-Vormischinjektor-Modells für die Tests im Wasserkanal, nach [88]: ① Zufluss für Wasserhauptströmung, ② Zufluss für Uranin-Farbstofflösung, ③ Deltaflügel-Wirbelgenerator, ④ Düse für die Injektion der Uranin-Farbstofflösung, ⑤ Wasser-Nebenstrom

In der Brennkammer wird das Frischgas in eine rotierende Strömung heißer Verbrennungsprodukte eingeblasen, was zu ausgeprägter Konvektion am Rand des Strahls führt, wodurch Frischgas vom WVMI-Austritt weg transportiert wird. In den Wasserkanal-Tests wird dieser Effekt simuliert, indem durch einen Ringspalt ein Wasser-Nebenstrom (⑤ in Abb. 4.4) mit einem Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Haupt- und Nebenstrom – vergleichbar demjenigen in der VZPM-Brennkammer – erzeugt wird. Durch diesen Nebenstrom wird auch verhindert, dass bereits gut gemischtes Fluid von stromab rezirkuliert und in den Strahl eingesogen wird, was zu einer Überbewertung der Mischungsqualität in den Wasserkanalmessungen führen würde.

Um allein die durch den WVMI erreichte Mischungsgüte bewerten zu können, muss diese in einem Strahlquerschnitt so nahe wie möglich am WVMI-

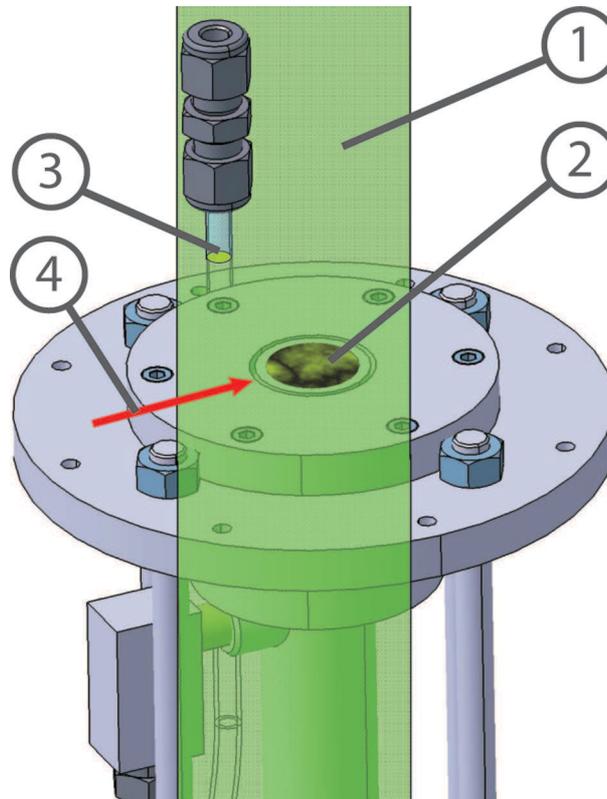


Abbildung 4.5: Das Modellexperiment im Wasserkanal, nach [88]: ① Laser-Lichtschnitt, ② Fluoreszenz-Bild am WVMJ-Austritt, ③ Glasrohr für die Uranin-Farbstofflösung, ④ Injektionsrichtung der Uranin-Farbstofflösung

Mischrohraustritt gemessen werden. Dies wird mit Hilfe der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), bei der die vom im Wasserstrom gelösten Fluoreszenzfarbstoff emittierte Fluoreszenzstrahlung gemessen wird, durchgeführt. Zu diesem Zweck wird ein planarer Laser-Lichtschnitt etwa 2 mm über dem WVMJ-Austritt durch den Gemischstrahl gelegt (① in Abb. 4.5). Die Verteilung des Fluoreszenzlichtes (② in Abb. 4.5), die proportional zur Konzentrationsverteilung des durch die Farbstofflösung simulierten Brennstoffes im Gemischstrahl ist, wird dabei durch eine Hochgeschwindigkeitsvideokamera mit Bildverstärkung (APX I²) detektiert. Die Kamera ist dabei im so genannten *gating mode* mit konstanter Belichtungszeit von 20 μ s bei einer Bildfrequenz von 250 Hz betrieben worden, so dass pro untersuchtem Betriebspunkt eine für die Statistik genügende Anzahl an nicht durch die Strömungs-

bewegung „verwaschenen“ Aufnahmen erhalten worden ist. Wegen der beschränkten optischen Zugänglichkeit des Versuchsaufbaus im Wasserkanal musste der Winkel zwischen der Kamerablickrichtung und dem Lichtschnitt zu circa 50° gewählt werden. Dadurch erhält man ein elliptisches Bild des kreisförmigen, vom Laser-Lichtschnitt beleuchteten Querschnitts, wie in den Abbildungen 4.5 und 4.6 gezeigt ist.

Da es notwendig ist, die Fluoreszenzintensität der im WVMI erzeugten Mischung mit derjenigen der unverdünnten Farbstofflösung, die den Brennstoff repräsentiert, als Referenz zu vergleichen, wird die Farbstofflösung zunächst durch ein Glasrohr (③ in Abb. 4.5) geführt, bevor sie die Injektionsdüse erreicht. Das Rohr ist so angebracht, dass die Fluoreszenz sowohl der Farbstofflösung als auch des Gemisches am WVMI-Austritt gleichzeitig mit der Kamera aufgenommen werden. Aus dem Referenz-Fluoreszenzsignal wird ein Skalierungsfaktor gewonnen, der die quantitative Auswertung der Messdaten ermöglicht. Um am Glasrohr oder anderen Teilen des Versuchsaufbaus auftretende Reflexionen des Laserlichtes aus den Messdaten eliminieren zu können, sind Aufnahmen des Hintergrundes ohne Zugabe von Fluoreszenzfarbstoff in die Strömung gemacht und von den Bildern der Fluoreszenz des Gemisches subtrahiert worden.

Als Lichtquelle ist ein Argon-Ionen-Laser (Spectra Physics 2020-3S) im Betriebsmodus der *Single-Line*-Emission bei der Wellenlänge von 488 nm verwendet worden. Diese Wellenlänge ist nahe dem Absorptionsmaximum des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffes Uranin bei 489 nm [3] und ergibt damit eine hohe Fluoreszenzausbeute. Die Uranin-Konzentration darf in der verwendeten Farbstofflösung den Wert von 10 mg/l nicht übersteigen, da ansonsten wegen so genannter *Self-Quenching*-Prozesse die Fluoreszenzausbeute durch strahlungslose Übergänge reduziert würde, und außerdem die lineare Korrelation zwischen der Farbstoffkonzentration und der Fluoreszenzintensität, die für die quantitative Auswertung notwendig ist, verloren ginge [65].

4.2.2 Datenauswertung und Auslegung

Die Analyse der Messdaten ist mit in MATLAB 7 [129] programmierten Algorithmen durchgeführt worden. Vor der Auswertung werden in den aufgenommenen Bildern die genauen Lagen der beiden elliptischen Gebiete, die die Fluoreszenz der Fluide in der Referenz–Glaskapillare und am WVMI–Austritt repräsentieren, spezifiziert, um die Auswertung auf die interessierenden Gebiete zu beschränken.

Für die quantitative Analyse der Messdaten muss zunächst die Korrelation zwischen der Fluoreszenzintensität i und dem entsprechenden Mischungsbruch f am WVMI–Austritt aufgestellt werden. Wie schon oben angedeutet, wird die Fluoreszenzintensität an jedem Pixel x in den relevanten Zonen des Bildes dadurch erhalten, dass vom Messungsbild („mb“) die Intensität des Hintergrundbildes („hg“) subtrahiert wird: $i(x) = i_{mb}(x) - i_{hg}(x)$. Für die weitere Auswertung wird ein konstantes axiales Geschwindigkeitsprofil der Strömung in der WVMI–Austrittsebene angenommen. Unter dieser Annahme konstanter Massenstromdichte wird in jedem der N_x Pixel die Fluoreszenz des gleichen inkrementalen Teilmassenstromes $\Delta\dot{m}_{ges}$, der die WVMI–Austrittsebene passiert, detektiert. Somit erhält man den Gesamtmassenstrom \dot{m}_{ges} über

$$\dot{m}_{ges} = N_x \cdot \Delta\dot{m}_{ges} = N_x \cdot (\Delta\dot{m}_h + \Delta\dot{m}_f) \quad (4.3)$$

als Summe aus dem Hauptmassenstrom $\Delta\dot{m}_h$ (Wasserstrom) und dem Massenstrom $\Delta\dot{m}_f$ der Uranin–Farbstofflösung (auch als Fluoreszin bezeichnet). Wird eine direkte Proportionalität zwischen i und der Uranin–Konzentration angenommen, lässt sich der Mischungsbruch der Farbstofflösung als

$$f(x) = \frac{\Delta\dot{m}_f(x)}{\Delta\dot{m}_{ges}(x)} = \frac{i(x)}{i_{ref}} \quad (4.4)$$

schreiben, wobei i_{ref} die an der Referenz–Glaskapillare erhaltene Fluoreszenzintensität ist.

Von Gleichung (4.4) lässt sich der über alle Pixel gemittelte Mischungsbruch \bar{f} ableiten:

$$\bar{f} = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{ges}} \quad \text{und} \quad 1 - \bar{f} = \frac{\dot{m}_h}{\dot{m}_{ges}}. \quad (4.5)$$

Über eine jeweilige Messdauer von acht Sekunden zeitgemittelte Werte des Mischungsbruches sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Dort sind normierte mittlere Verteilungen von $f(x)/\bar{f}$ für drei verschiedene Düsendurchmesser d_D aufgetragen. Mit abnehmenden Werten von d_D und zunehmenden Werten des Impulsstromdichten-Verhältnisses

$$j = \frac{\frac{\dot{m}_f \cdot v_f}{\frac{\pi}{4} \cdot d_d^2}}{\frac{\dot{m}_h \cdot v_h}{\frac{\pi}{4} \cdot d_I^2}} = \frac{\rho_f \cdot v_f^2}{\rho_h \cdot v_h^2} \quad (4.6)$$

zwischen der den Brennstoff repräsentierenden Farbstofflösung und dem die Verbrennungsluft darstellenden Hauptwasserstrom zeigt sich eine deutliche Variation der Mischungsbruch-Verteilungen. Abbildung 4.6 zeigt für $j \approx 1$ die gleichmäßigste Verteilung von $f(x)/\bar{f}$, was die beste Mischungsqualität bedeutet. Für kleine Werte $j \ll 1$ ist das Eindringvermögen der Farbstofflösung in das Wirbelpaar derart gering, dass noch am WVMI-Austritt hohe Uranin-Konzentrationen an der Seite des Mischrohres, an der die Eindüsung stattfindet (④ in Abb. 4.5), auftreten. Für Werte von $j \gg 1$ finden sich merkliche Maxima der Verteilung an genau der gegenüber liegenden Seite des Austritts. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Impulsstromdichte der Eindüsung genau eingestellt werden muss, damit der Brennstoff gut zwischen das gegenläufig rotierende Wirbelpaar eingebracht wird und sowohl ein zu geringes Eindringvermögen als auch eine zu starke Penetration des Brennstoffstrahles in die WVMI-Hauptströmung vermieden wird. Diese Beobachtungen zeigen sowohl die Verwandtschaft mit der klassischen *Jet-in-Cross-Flow*-Konfiguration, wo ebenfalls j der relevante dimensionslose Parameter zur Beschreibung des Strömungsfeldes, der Strahleindringtiefe in die Hauptströmung und damit

des Mischungsprozesses ist [106, 107, 111], aber auch die Unterschiede: in üblichen Gasturbinen-Vormischersystemen werden für eine gute Performance Werte von j im Bereich von 5 bis 40 [106] benötigt. Nach dieser einfachen Betrachtung scheint es zunächst, als spielte das Impulsstromdichten-Verhältnis j die maßgebliche und der Düsendurchmesser nur eine untergeordnete Rolle. Letztere These wird im Folgenden noch relativiert werden.

Um nun die Mischungsqualität des WVMi quantitativ bewerten zu können, wird die normierte räumliche Ungemischtheit $\sigma_{x,\text{norm}}$ am WVMi-Austritt für die untersuchten Betriebspunkte berechnet:

$$\sigma_{x,\text{norm}} = \frac{\sigma_x}{\sigma_{x,\text{max}}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{N_x} \cdot \sum_x \left(\frac{f(x)}{\bar{f}} - 1 \right)^2}{\frac{1}{\bar{f}} - 1}}. \quad (4.7)$$

Dabei ist σ_x die Standardabweichung der normierten Mischungsbruchverteilungen (Abb. 4.6). Diese wird wiederum normiert mit der entsprechenden maximalen Standardabweichung $\sigma_{x,\text{max}}$, die man für den Fall der totalen lokalen Ungemischtheit erhält, wo nur entweder $f = 0$ oder $f = 1$ in der beobachteten Strahlquerschnittsebene auftreten. Seien nun $N_{x,f=0}$ und $N_{x,f=1}$ die Zahl der Pixel mit $f = 0$ beziehungsweise $f = 1$ und sei $N_{x,f=0} + N_{x,f=1} = N_x$, so folgt für $\sigma_{x,\text{max}}$:

$$\sigma_{x,\text{max}}^2 = \frac{N_{x,f=0}}{N_x} \cdot \left[\left(\frac{f(x)}{\bar{f}} - 1 \right)^2 \right]_{f=0} + \frac{N_{x,f=1}}{N_x} \cdot \left[\left(\frac{f(x)}{\bar{f}} - 1 \right)^2 \right]_{f=1}. \quad (4.8)$$

Mit den Gleichungen (4.3) und (4.5) erhält man die Beziehungen

$$\bar{f} = \frac{N_{x,f=1}}{N_x} \quad \text{und} \quad 1 - \bar{f} = \frac{N_{x,f=0}}{N_x}, \quad (4.9)$$

mit denen sich schließlich aus Gleichung (4.8) der bereits in Gleichung (4.7)

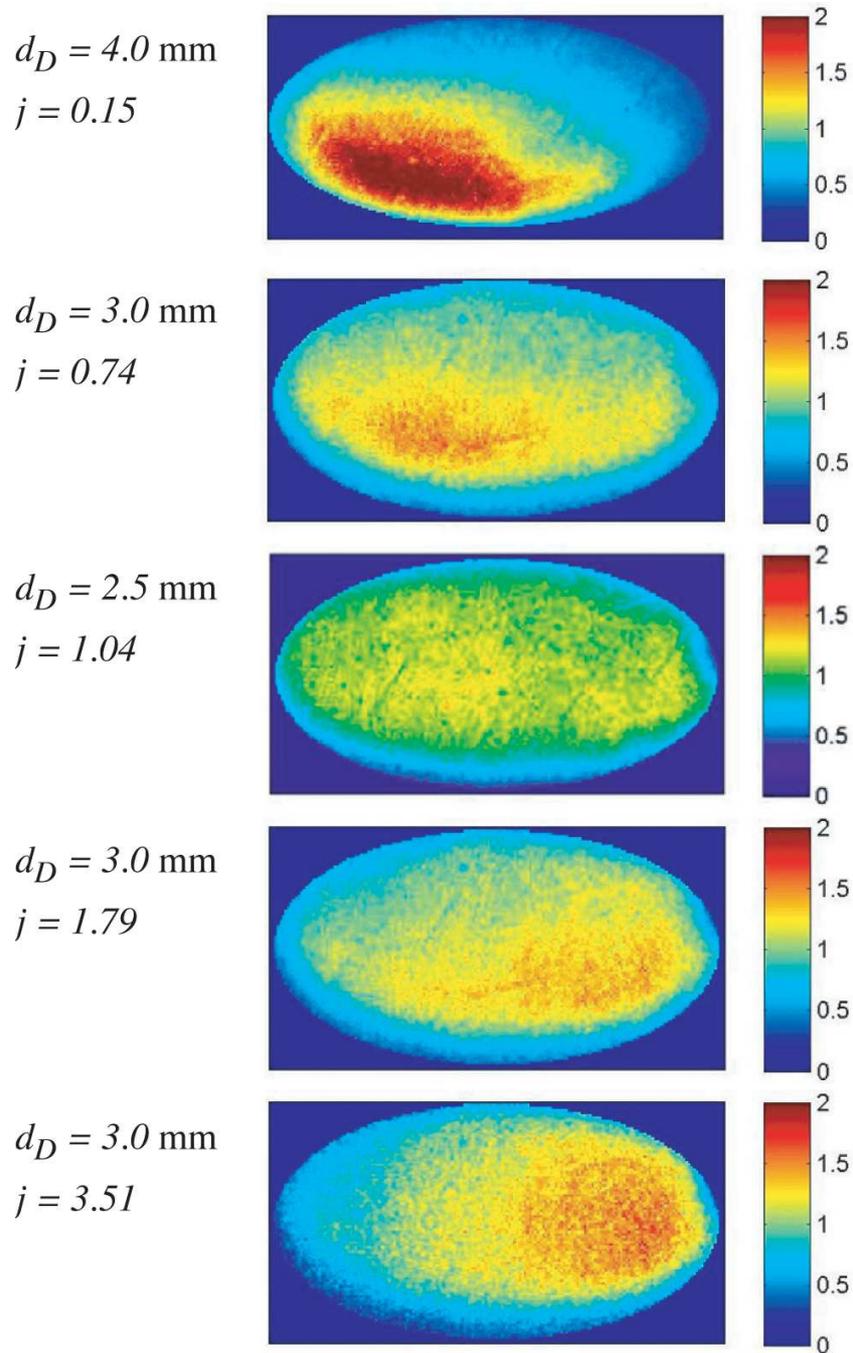


Abbildung 4.6: Zeitgemittelte Verteilungen des Farbstofflösungs-Mischungsbruchs am WVMI-Austritt, jeweils auf ihren Mittelwert normiert und dargestellt für verschiedene Impulsstromdichten-Verhältnisse j

verwendete Ausdruck berechnet:

$$\sigma_{x,\max}^2 = \frac{1}{\bar{f}} - 1. \quad (4.10)$$

Um sicher zu gehen, dass durch die zeitliche Mittelung der Mischungsbruch-Verteilungen keine relevante Information über die Ungemischtheiten verloren geht, sind ebenfalls die Standardabweichungen des zeitlichen Verlaufs von $f(x)/\bar{f}$ berechnet und mit den $\sigma_{x,\text{norm}}$ verglichen worden. Dabei hat sich gezeigt, dass diese zwei Größen gut miteinander korrelieren, so dass niedrige Werte von $\sigma_{x,\text{norm}}$ tatsächlich auch eine hohe Mischungsqualität zu jedem Zeitpunkt implizieren [88]. Daher wird hier auf eine weitere Betrachtung der zeitlichen Ungemischtheit verzichtet und $\sigma_{x,\text{norm}}$ als die signifikante Größe zum Vergleich der WVMI-Mischungsqualitäten für verschiedene Betriebspunkte des Vormischers verwendet.

In Abbildung 4.7 sind die experimentell für unterschiedliche Düsendurchmesser d_D gefundenen Werte von $\sigma_{x,\text{norm}}$ über dem Impulsstromdichten-Verhältnis j aufgetragen. Diese Ergebnisse lassen sich zunächst auf zweierlei Weise interpretieren:

1. Die Daten in Abbildung 4.7, (a), zeigen, konsistent zu Abbildung 4.6, klar den Trend zu einem Minimum der Ungemischtheit bei $j \approx 1$, wie durch die gestrichelten Trendlinien angedeutet. Besonders die Tests mit $d_D = 2,3$ mm, die für j den Bereich von unter 1 bis fast 3 abdecken, unterstützen diese These. Trotz einer gewissen Streuung der Werte bei anderen Düsendurchmessern, ist in der Essenz der gleiche Trend über den untersuchten Bereich der Impulsstromdichten-Verhältnisse festzustellen. Dabei scheint der Düsendurchmesser nur indirekt über seinen Einfluss auf die Werte von j für die Ungemischtheit relevant zu sein.
2. Es kann jedoch auch eine direkte Signifikanz des Düsendurchmessers für die Ungemischtheit angenommen werden, da dieser von $d_D = 2,0$ mm bis $d_D = 4,0$ mm variiert wird, was immerhin 10% bis 20% des WVMI-Mischrohrdurchmessers ausmacht. Somit hat neben der geeigneten Strahleindringtiefe in die Hauptströmung, welche durch j bestimmt

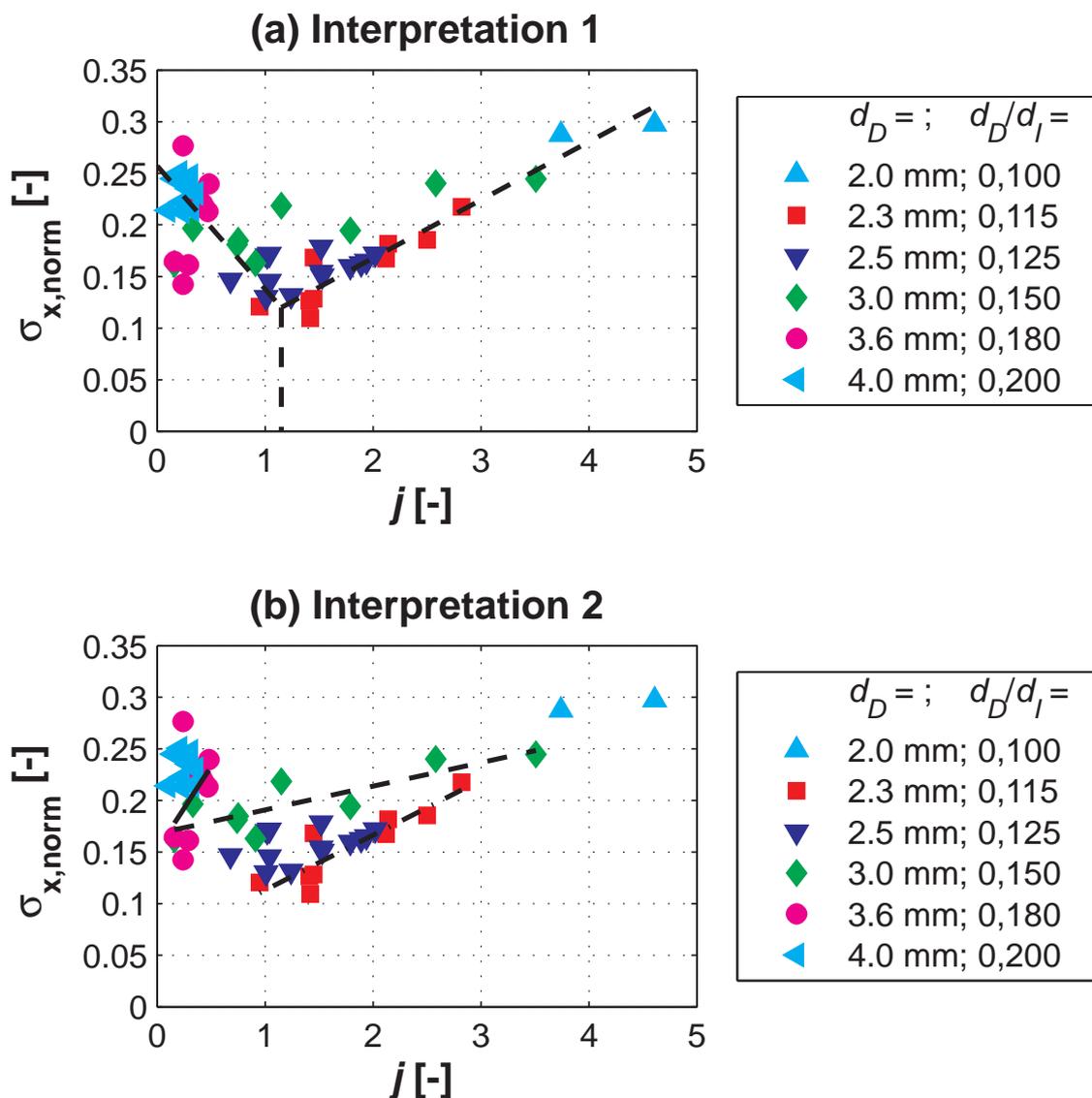


Abbildung 4.7: Variation der normierten räumlichen Ungemischtheit $\sigma_{x,\text{norm}}$ am WVMI-Austritt mit dem Impulsstromdichte-Verhältnis j bei unterschiedlichen Düsendurchmessern d_D . Die Trendlinien in den jeweiligen Grafiken entsprechen den beiden unterschiedlichen, im Text beschriebenen Interpretationen.

wird, auch der Strahldurchmesser Einfluss darauf, wie gut der Strahl in die Scherzone zwischen den beiden gegenläufigen Wirbeln aufgenommen wird. Denn, da sich das Wirbelpaar in seiner Ausdehnung auf den durch $d_I = 20$ mm gegebenen Querschnitt beschränken muss, umfasst

die Dicke der Scherschicht natürlich nur einen Bruchteil von d_I , so dass d_D/d_I auch ein relevanter Parameter für die Performance des WVMi sein muss. Trotz der sichtbaren Messwertstreuung könnte ein Indiz für diese These sein, dass bei konstantem j für größere Düsendurchmesser ab etwa 3 mm die Ungemischtheiten eine Tendenz zu höheren Werten zeigen. Dies gilt beispielsweise für die Werte zu $d_D = 3,0$ mm ($d_D/d_I = 0,150$) im Vergleich zu denen mit $d_D = 2,5$ mm ($d_D/d_I = 0,125$) oder $d_D = 2,3$ mm ($d_D/d_I = 0,115$), die in einem gewissen gemeinsamen Bereich von j vorliegen. Die in Abbildung 4.7, (b), eingezeichneten Ausgleichsgeraden sollen dies andeuten (für $d_D = 2,3$ mm: strich-punktierte Linie; für $d_D = 3,0$ mm: gestrichelte Linie). Für einen noch größeren Durchmesser $d_D = 3,6$ mm scheint bereits eine viel stärkere (zur obigen ersten Interpretation gegenläufige) Abhängigkeit von j gegeben zu sein, die ebenfalls eingezeichnet ist (Abb. 4.7, (b), durchgezogene Linie). Diese These scheint allein auf Grund der in Abbildung 4.7 präsentierten Daten gewagt, jedoch unterstützen die in Abschnitt 5.3 besprochenen Messungen diese Interpretation: Dort wird gezeigt werden, dass bei technischer Vormischung der Reaktanden mit $d_D = 2,5$ mm geringere NO_x -Emissionen erzielt werden – also geringere Ungemischtheiten in der Reaktandenströmung vorliegen – als mit dem größeren Düsendurchmesser $d_D = 3,2$ mm.

Die Brennstoffdüsendurchmesser von 2,5 mm und 3,2 mm sind für die Experimente an der Testbrennkammer auf Grund der folgenden Überlegung ausgewählt worden: Durch den Vergleich zweier möglichst unterschiedlicher Durchmesser, die aber beide im für Gasturbinen interessanten Betriebsbereich mit hoher Reaktanden-Vorheiztemperatur bei den entsprechenden Verhältnissen von Brennstoff- und Luftmassenströmen für das Impulsstromdichte-Verhältnis Werte in der Nähe von eins ergeben, kann der tatsächliche Einfluss von d_D/d_I auf die Qualität der Vormischung festgestellt werden. Durch $j \approx 1$ bleibt dabei gewährleistet, dass die Eindringtiefe des Brennstoffstrahles in der Nähe des Optimums liegt.

4.3 Die Abgasanalyseanlage

Die Bestimmung der Luftzahl und die Messung der toxischen Schadstoff-Emissionen ist mit Hilfe einer stationären Abgasanalyseanlage durchgeführt worden. Dazu wird aus der Nachbrennkammer ein konstanter Abgasmassenstrom über die in Abschnitt 4.1 beschriebene Absaugsonde und die beheizte Probenentnahmeleitung entnommen. Die Analyseeinrichtung kann die im Abgas vorliegenden NO_x -Molenbrüche durch einen in Abschnitt 4.3.2 näher beschriebenen Chemilumineszenzdetektor, den Sauerstoffgehalt durch einen die paramagnetischen Eigenschaften des O_2 -Moleküls ausnutzenden Detektor, und die Molenbrüche der Spezies CO , CO_2 , N_2O und H_2 über Infrarot-Absorptionsdetektoren bestimmen.

Der NO_x -Chemilumineszenzdetektor und der Flammenionisationsdetektor für UHC werden mit Messgas direkt aus der beheizten Probenleitung versorgt. Dies bedeutet, dass diese Messungen Emissionswerte für das feuchte Abgas ergeben, und eine Umrechnung für die Angabe für trockenes Abgas nötig ist. Alle anderen Detektoren werden mit trockenem Abgas versorgt. Dazu wird das Probengas zunächst auf etwa 2°C abgekühlt, so dass das in ihm enthaltene Wasser auskondensiert und sein Wasserdampfgehalt bei der Messung deutlich weniger als 1% beträgt.

4.3.1 Bestimmung der Luftzahl

Die Messung der Luftzahl λ ist von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur, die nur von der Frischgaszusammensetzung, also von der Art des Brennstoffes und dem durch λ festgelegten Luftüberschuss sowie der Frischgas-Vorheiztemperatur abhängt. Die adiabate Flammentemperatur ist die zentrale Kenngröße zur Darstellung der mageren Verlöschgrenzen und zur Analyse der NO_x -Emissionen des untersuchten Verbrennungsprozesses.

Die Luftzahl λ ist eine indirekte Messgröße, da ihr Wert aus den gemessenen Stoffmengenanteilen von Sauerstoff O_2 und Kohlendioxid CO_2 im Abgas der

Verbrennung berechnet wird.

Für einen Brennstoff, der sich allgemein als eine Mischung von Kohlenwasserstoffmolekülen C_nH_m und Wasserstoffmolekülen H_2 mit den jeweiligen Molenbrüchen $\chi_{C_nH_m}$ und χ_{H_2} beschreiben lässt, sind zur Berechnung der Luftzahl aus der Abgaszusammensetzung noch weitere vom Brennstoff abhängige Kenngrößen aus der Verbrennungsrechnung nötig. Das ist zum einen der theoretische minimale Bedarf an trockener Verbrennungsluft

$$l_{min,tr} = \frac{n + \frac{m}{4}}{\chi_{O_2,Luft}} \cdot \chi_{C_nH_m} + \frac{1}{2 \cdot \chi_{O_2,Luft}} \cdot \chi_{H_2}, \quad (4.11)$$

angegeben in $[\text{kmol}_{\text{Luft}}/\text{kmol}_{\text{Brennstoff}}]$, und zum anderen die theoretische minimale (bezogene) Stoffmenge an trockenen Verbrennungsgasen

$$v_{min,tr} = \left(\frac{1}{\chi_{O_2,Luft}} - 1 \right) \cdot \left[\left(2n + \frac{m}{4} \right) \cdot \chi_{C_nH_m} + \frac{1}{2} \cdot \chi_{H_2} \right], \quad (4.12)$$

angegeben in $[\text{kmol}_{\text{Abgas}}/\text{kmol}_{\text{Brennstoff}}]$. Dabei ist $\chi_{O_2,Luft} = 0,21$ der Molenbruch des Sauerstoffs in der Verbrennungsluft. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Erdgas besteht zu 98% aus Methan (CH_4) und lässt sich durch die Summenformel $C_{1,02}H_{4,03}$ darstellen [127].

Für die Berechnung der Luftzahl λ aus dem im Verbrennungsabgas gemessenen Molenbruch $\chi_{O_2,Abgas}$ des Restsauerstoffes wird nun folgende Formel verwendet:

$$\lambda = 1 + \frac{\chi_{O_2,Abgas}}{\chi_{O_2,Luft} - \chi_{O_2,Abgas}} \cdot \frac{v_{min,tr}}{l_{min,tr}}. \quad (4.13)$$

Für die Berechnung der Luftzahl aus dem CO_2 -Gehalt des Abgases ist eine weitere vom Brennstoff abhängige Hilfsgröße notwendig. Es ist dies der maximal mögliche Molenbruch des CO_2 im Abgas

$$\chi_{\text{CO}_2, \text{max}} = \frac{n \cdot \chi_{\text{C}_n\text{H}_m}}{v_{\text{min}, \text{tr}}}, \quad (4.14)$$

der bei der Verbrennung des CO₂-freien Brennstoffs ohne Luftüberschuss auftritt, und in [kmol_{CO₂}/kmol_{Abgas}] angegeben wird. Somit lässt sich λ aus dem im Verbrennungsabgas gemessenen Molenbruch $\chi_{\text{CO}_2, \text{Abgas}}$ des in der Verbrennung entstandenen Kohlendioxids mit der folgenden Formel berechnen:

$$\lambda = 1 + \left(\frac{\chi_{\text{CO}_2, \text{max}}}{\chi_{\text{O}_2, \text{Abgas}}} - 1 \right) \cdot \frac{v_{\text{min}, \text{tr}}}{l_{\text{min}, \text{tr}}}. \quad (4.15)$$

Bei der Durchführung der Versuche wurden stets beide Möglichkeiten der Luftzahl-Bestimmung gleichzeitig verwendet, um etwaige, zum Beispiel bei der Kalibration aufgetretene, Fehler durch die Diskrepanz der beiden aus unterschiedlichen Messgeräten stammenden Messwerte sofort zu entdecken. Eine grundsätzliche Genauigkeit der Luftzahl-Bestimmung mit dieser Methode von $\pm 2\%$ im Vergleich zur Bestimmung aus der mit einem Gaschromatographen gemessenen Frischgaszusammensetzung hat bereits eine frühere Arbeit ergeben [69].

4.3.2 Der NO_x-Analysator

Nachdem das Hauptziel der vorliegenden Arbeit die Demonstration eines „Sub-1-ppm-NO_x-Brenners“ ist, ist die korrekte Messung der NO_x-Emissionen von zentraler Bedeutung. Daher soll in diesem Abschnitt das Funktionsprinzip und die prinzipielle Leistungsfähigkeit des verwendeten Chemilumineszenzdetektors (Eco Physics CLD 700 EL ht.) sowie die in Abhängigkeit von der Messgaszusammensetzung notwendige Korrektur der Rohdaten erläutert werden.

Darüber hinaus ist für eine korrekte Messung der NO₂-Emissionen eine Beheizung der Probenentnahmeleitung und auch der Probenleitungen in der Analyseeinrichtung auf eine Temperatur über dem Taupunkt des im Messgas enthaltenen Wasserdampfes notwendig. Andernfalls würde sich das sehr gut

wasserlösliche NO_2 in Feuchtigkeitströpfchen lösen und somit die Messung verfälschen. Die Leitungen werden thermostatisch auf eine Temperatur von 105°C beheizt.

4.3.2.1 Funktionsprinzip

Das NO_x -Messgerät bietet die Möglichkeit der gleichzeitigen Messung der Spezies NO und NO_2 . Dazu wird der Messgasstrom in zwei gleiche Teilströme aufgespalten, wovon einer durch eine so genannte Konverterpatrone geführt wird, an deren aktiver Molybdän-Oberfläche das im Teilstrom vorliegende NO_2 mit einem zu bestimmenden Konvertierungswirkungsgrad zu NO reduziert wird. Da das Messprinzip nur die Detektion von NO erlaubt, kann auf diese Weise in zwei parallel geschalteten Messzellen einerseits der NO - und andererseits der NO_x -Gehalt bestimmt werden. Die Differenz der Messwerte ergibt den NO_2 -Gehalt.

Vor dem Eintritt in die Messzellen werden die beiden Messgasströme mit im Gerät generiertem Ozon O_3 versetzt, wodurch das enthaltene NO zu NO_2 oxidiert wird:



Über Reaktion (4.16) wird dabei ein Fünftel der vorliegenden NO -Moleküle zu NO_2^* -Molekülen in einem angeregten Energiezustand umgesetzt [34]. Diese können dann einerseits durch Abgabe elektromagnetischer Strahlung, der Chemilumineszenz, oder durch strahlungslose Energieabgabe in einem Stoßprozess mit einem weiteren Molekül in ihren energetischen Grundzustand übergehen. Der chemilumineszente Übergang



liefert dabei das im Wellenlängenbereich von 600...3000 nm liegende Photon

$h\nu$, das über den photoelektrischen Effekt und Verstärkung im Photomultiplier nachgewiesen wird. Dies ist das Messsignal. Allerdings wird ein erheblicher Teil der NO_2^* durch die strahlungslosen Übergänge



im Stoßprozess mit anderen Abgas-Molekülen M deaktiviert und liefert somit kein Messsignal. Dies wird als Quenching bezeichnet. Da die volumetrische Konzentration von M in die Quenching-Rate eingeht, ist der Absolutdruck in den Messkammern auf unter 60 mbar reduziert, um diesen Effekt zu minimieren. Das Quenching tritt schon bei der Kalibration des NO_x -Analysators auf und ist damit implizit berücksichtigt. Allerdings zeigen unterschiedliche Moleküle M verschiedene Quenching-Effizienzen. Gerade die Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O zeigen diesen Effekt besonders stark [34], sind aber in den Kalibriergasen nicht enthalten. Daher wird die im folgenden Abschnitt behandelte Korrektur der Rohdaten notwendig.

Prinzipiell können mit Photomultipliern einzelne Photonen detektiert werden und damit auch einzelne strahlende Übergänge der NO_2^* . Der limitierende Faktor ist jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis der verwendeten Messelektronik. Somit liegt beim verwendeten NO_x -Analysator im Messbereich (0...10) ppm(v) die Nachweisgrenze bei 0,1 ppm(v) und die Messunsicherheit bei $\pm 0,1$ ppm(v) [34].

4.3.2.2 Korrektur der Rohdaten

Um zu den tatsächlichen NO_x -Emissionen zu kommen, muss zunächst der oben angesprochene Konvertierungswirkungsgrad ($\approx 90\%$) berücksichtigt werden, da dieser einen zu geringen Rohmesswert für NO_2 bedingt.

Um den bereits oben erläuterten Effekt des Quenching zu berücksichtigen, muss eine Korrektur bezüglich der verschiedenen Quenching-Effizienzen der chemischen Spezies im Abgas im Vergleich zu derjenigen des molekularen Stickstoffs, der zur Verdünnung des NO in den Prüfgasen verwendet wird,

durchgeführt werden. Dazu ist ein Korrekturfaktor K vorgeschlagen worden [45], der über die Gleichung (4.20)

$$\chi_{NO_x,eff} = \chi_{NO_x,Messung} \cdot K \quad (4.20)$$

die Berechnung des effektiven, „tatsächlichen“ Molenbruchs $\chi_{NO_x,eff}$ aus dem Messwert $\chi_{NO_x,Messung}$ erlaubt. Dabei wird K über die Gleichung (4.21) bestimmt:

$$K = 1 + \sum_i \chi_i g_i, \quad (4.21)$$

wobei die χ_i die Molenbrüche der zu berücksichtigenden Spezies im Proben-gas sind. Die g_i sind die Stoßkorrekturfaktoren, die die Quenching-Effizienz der Moleküle i mit der des N_2 in Relation setzt. Ihre Werte [45] sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Gaskomponente i	Stoßkorrekturfaktor g_i [45]
Ar	-0,218
CO	-0,054
O ₂	0,052
H ₂	0,153
CO ₂	0,476
H ₂ O	1,560

Zusätzlich zu diesen, im Messprinzip begründeten, Korrekturen der Rohmesswerte sind alle in der vorliegenden Arbeit präsentierten Emissionswerte auf ihren Wert im trockenen Abgas bei einem Restsauerstoffgehalt von 15% korrigiert worden. Dies hat sich im Bereich der Gasturbinen so durchgesetzt und erleichtert den Vergleich verschiedener Maschinentypen.

5 Betriebscharakteristika der Experimentalbrennkammer

Das Betriebsverhalten des in der bereits in Abschnitt 4.1 beschriebenen Experimentalbrennkammer implementierten Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) von Frischgas und lokal in der Brennkammer vorliegenden heißen Verbrennungsprodukten soll in diesem Kapitel unter den folgenden Aspekten beschrieben werden: Da die zentrale Maßnahme zur Senkung der NO_x -Emissionen die Erweiterung des Betriebskennfeldes hin zu niedrigeren adiabaten Flammentemperaturen ist, wird zuerst die erreichte magere Verlöschgrenze im Betrieb mit Erdgas dargestellt und der das magere Verlösch (*lean blowout*, LBO) dominierende Mechanismus analysiert. Dann wird auf die unter der Randbedingung einer perfekten Vormischung der Reaktanden erzielten Schadstoffemissionen eingegangen. Da sich diese in technischen Verbrennungssystemen wie Gasturbinen aus sicherheitstechnischen Gründen nicht vollständig erreichen lässt, wird schließlich das Emissionsverhalten des Verbrennungsprozesses bei Einsatz der in Abschnitt 4.2 vorgestellten Wirbel-Vormischinjektoren (WVMI) – und damit nur unvollständiger Vormischung der Reaktanden – dargestellt. Mit diesen ist nun auch der Test unter Verwendung wasserstoffhaltigen Brennstoffes möglich, womit unter anderem die Güte der durch die WVMI erzielten Vormischung bewertet werden kann.

Zunächst soll zum besseren Verständnis auf die Charakteristika des Zündens und Verlöschens und, damit zusammenhängend, die Durchführung der Versuche zur Untersuchung der Eigenschaften des VZPM nahe seiner Verlöschgrenze eingegangen werden.

Zum Betriebsstart der Brennkammer wird ein Frischgasmassenstrom von etwa 40 g/s eingestellt, der dann von einem Zündbrenner von 1,5 kW Leis-

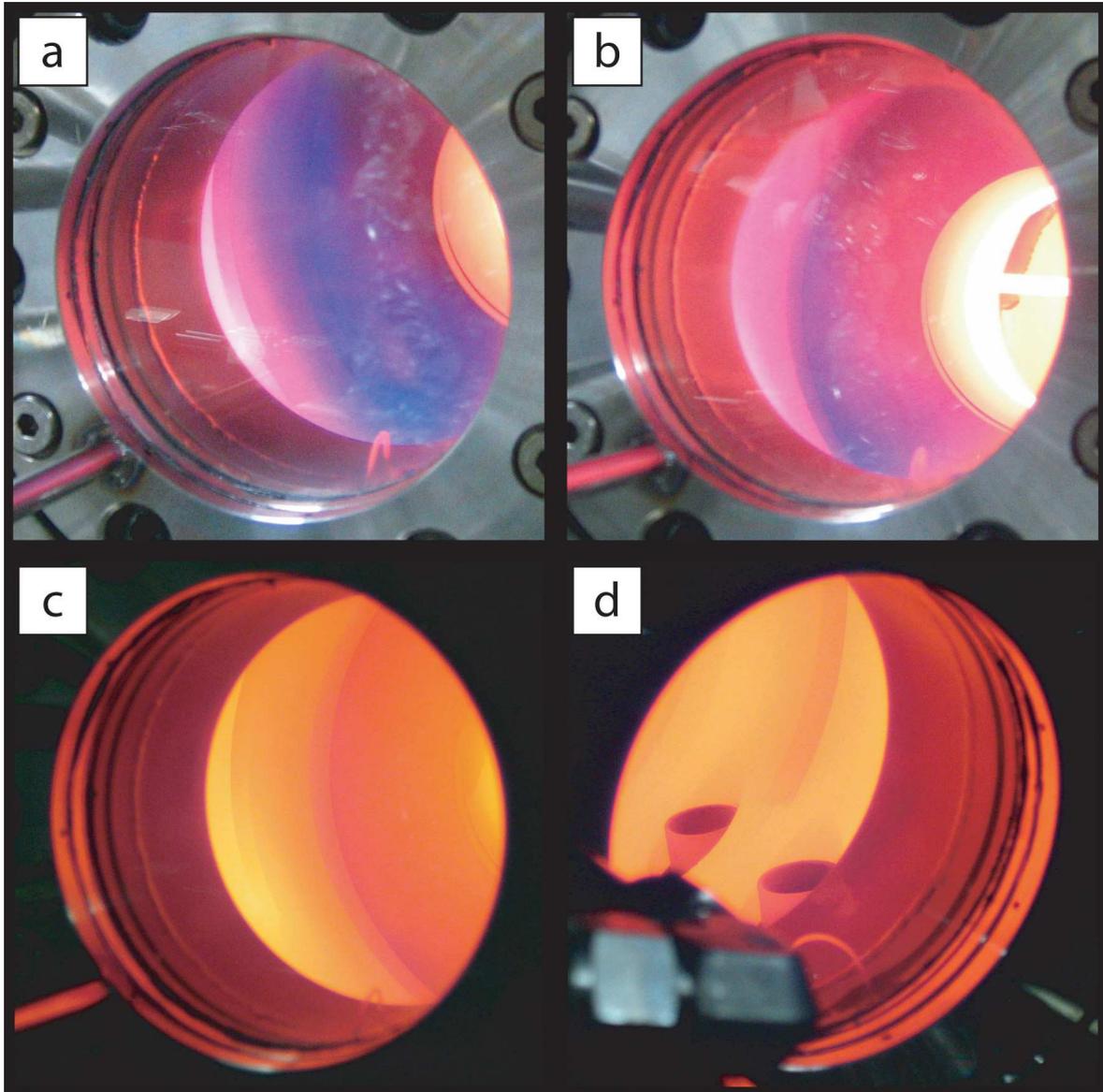


Abbildung 5.1: Blick in die Vorbrennkammer während des Startvorgangs (a, b) und während des Betriebs (c, d)

tion am stromauf gelegenen Ende der Vorbrennkammer gezündet wird. In Abbildung 5.1 sind Blicke ins Innere der Vorbrennkammer während der Aufwärmphase gezeigt. In Bild 5.1 (a), das kurz nach der Zündung aufgenommen worden ist, ist zu sehen, dass sich die keramische Brennkammerwandung im Bereich des Zündbrenners (links im Blickfeld) schnell erwärmt, was darauf hindeutet, dass die Verbrennung zunächst durch die Zündflamme sta-

bilisiert wird. Durch die noch geringe Liner-Temperatur weiter stromab ist die Chemilumineszenz der Verbrennungsreaktion in bläulicher Farbe noch klar zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur der Wandung (Bild 5.1 (b)) nimmt auch deren thermische Strahlung zu und beginnt im sichtbaren Bereich über die Strahlung der Flamme zu dominieren. Bedingt durch die unterschiedlichen thermischen und optischen Eigenschaften des Brennkammer-Liners und des in der CO-Ausbrandkammer verwendeten thermischen Isoliermaterials ist die Strahlung von letzterer während des Aufwärmvorganges im Vergleich von größerer Intensität. Während des stationären Betriebs glüht die Brennkammerwand dann fast homogen in gelblicher Farbe (Bild 5.1 (c)), was einer Oberflächentemperatur der keramischen Komponenten von etwa 1300 K entspricht. In Bild 5.1 (d) sind zwei Frischgas-Injektoren zu sehen, die auf Grund der konvektiven Kühlung durch den Reaktandenstrom eine substantiell niedrigere Temperatur als der keramische Liner annehmen. Der segmentierte Aufbau der Vorbrennkammer erlaubt ein Aufheizen des Liners aus SiC auf Betriebstemperatur innerhalb von weniger als 20 Minuten, ohne dass dadurch seine Lebensdauer wesentlich negativ beeinträchtigt würde.

Da das experimentelle Hauptaugenmerk zunächst auf den niedrigsten im stabilen Betrieb des Brenners erreichbaren adiabaten Verbrennungstemperaturen und den dabei erzielten Emissionen gelegen hat, ist eine geeignete Prozedur des Findens gerade noch stabiler Betriebszustände nahe der mageren Verlöschgrenze essentiell. Bei aerodynamisch stabilisierten Vormischflammen ist die Detektion des LBO einfach, weil, wenn zum Beispiel der Brennstoffmassenstrom kontinuierlich verringert wird, zuerst thermoakustische Instabilitäten und CO-Emissionen massiv zunehmen und schließlich das Verlöschen schlagartig stattfindet. Die VZPM-Experimentalbrennkammer zeigt jedoch ein fundamental anderes LBO-Verhalten als aerodynamisch stabilisierte Flammen, weil die Wandungen sowohl der Vor- als auch der Ausbrand-Brennkammer Temperaturen deutlich oberhalb der Selbstzündgrenze des Frischgasgemisches annehmen. Noch wichtiger für die LBO-Charakteristik im transienten Betrieb ist die ausgeprägte thermische Trägheit des SiC-Wandmaterials der Vorbrennkammer, welche noch zu einer (zeitlich begrenzten) Stabilisierung der Verbrennung führt, während die Luftzahl λ_{LBO} an der mageren Verlöschgrenze eigentlich schon überschritten ist. Das Verlöschen

tritt dann ein, wenn die Wandtemperatur der Vorbrennkammer so weit abgekühlt ist, dass die Verbrennungsreaktion nicht mehr unterhalten wird. Dann verschiebt sich der Ort der Wärmefreisetzung in Richtung Nachbrennkammer und die Flamme verlöscht schließlich.

Somit erlaubt es die hohe thermische Trägheit des Systems, den Brennstoffmassenstrom zeitweise so weit zu reduzieren, dass die thermische Leistung unter den zur dauerhaften Stabilisierung notwendigen abfällt, solange die Dauer dieses Vorganges kürzer als die charakteristische Abkühlzeit der Wände bleibt. Im Kontext der durchgeführten Studie ist das Verhalten im transienten Betrieb nur von beschränktem Interesse, macht aber eine subtilere Testprozedur zur Detektion der Verlöschgrenze als normalerweise bei aerodynamisch stabilisierten Flammen verwendet notwendig.

Die in Abschnitt 5.1 präsentierten Ergebnisse zum stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze wurden für jeden einzelnen Betriebspunkt mit Hilfe der folgenden Versuchsprozedur, die zur Steigerung der Genauigkeit mehrmals wiederholt wurde, gewonnen:

1. Zunächst wurde ein stabiler Betriebspunkt beim gewünschten Frischgas-Injektionswinkel, Vorheiztemperatur und Luftmassenstrom eingestellt. Dieser wurde solange unverändert beibehalten, bis sich ein stationärer Wert der Liner-Temperatur eingestellt hatte.
2. Dann wurde der Brennstoffmassenstrom schrittweise reduziert. Nach jedem Reduktionsschritt sinkt die Liner-Temperatur, erreicht aber wieder einen stationären Wert, wenn die magere Verlöschgrenze noch nicht überschritten worden ist. Ist die Grenze dann überschritten, wird der fortgesetzte Abfall der Liner-Temperatur zum empfindlichen Indikator des schleichend auftretenden Verlöschens, noch bevor ein signifikanter Abfall der Verbrennungstemperatur gemessen werden kann.
3. Sobald ein kontinuierliches Absinken der Liner-Temperatur festgestellt wurde, wurde der Brennstoffmassenstrom soweit wieder leicht erhöht, bis ein Zustand stabiler Verbrennung nahe der mageren Verlöschgrenze erreicht war.

4. Sollte der letzte Brennstoff-Reduktionsschritt zu groß gewesen sein und das Verlöschen begonnen haben, so ist das Wiedierzünden einfach durch eine entsprechende Erhöhung des Brennstoffmassenstromes und ohne eine externe Zündquelle möglich, da der keramische Liner wegen seiner thermischen Trägheit noch oberhalb der Selbstzündgrenze des frischen Gemisches liegt.

Wenn schließlich auf diese Weise der gewünschte, gerade noch stabile Betriebspunkt erreicht und auch einige Minuten stabil geblieben war, wurden mit einer jeweiligen Dauer von drei Minuten die Abgasmessungen durchgeführt, aus denen jeweils das Zeitmittel berechnet wurde. Alle in den folgenden Abschnitten präsentierten Ergebnisse nahe der mageren Verlöschgrenze wurden an durch diese Prozedur festgelegten Betriebspunkten gewonnen.

5.1 Betriebsverhalten an der mageren Verlöschgrenze im Betrieb mit Erdgas

Für die Experimente zur Untersuchung der mageren Verlöschgrenze wurde nur das zur Verfügung stehende, zu 98% aus Methan bestehende Erdgas [127] verwendet, was im Vergleich zu Erdgasen mit größeren Anteilen an höheren Kohlenwasserstoffen oder gar Erdgas-Wasserstoff-Mischungen eine Art von *worst case* hinsichtlich der Zündfähigkeit darstellt. Die Vorheiztemperaturen des Frischgases wurden auf 390, 490, 590, 690 und 790 K eingestellt und sein Massenstrom zwischen 48 und 120 g/s variiert. Damit liegen die entsprechenden Eindüsungsgeschwindigkeiten der Frischgasstrahlen in die Vorbrennkammer zwischen circa 30 m/s (geringe Vorheizung, geringer Massenstrom) und 115 m/s (hohe Vorheizung, hoher Massenstrom). Außerdem sind die Tests für die Frischgas-Injektionsrichtungen 40°, 30° und 20° (siehe Abschnitt 4.1.1) durchgeführt worden.

5.1.1 Charakterisierung der mageren Verlöschgrenze

Die Versuchsergebnisse charakterisieren die magere Verlöschgrenze der VZPM-Experimentalbrennkammer über die feuerungstechnischen Kennwerte der maximalen Luftzahl λ_{LBO} nahe dem mageren Verlöschen (*lean blow-out*, LBO) und der entsprechenden minimalen adiabaten Flammentemperatur $T_{ad,\text{LBO}}$. Dabei ist letztere aus der Frischgas-Vorheiztemperatur T_V und λ_{LBO} mit EQUIL [77] zur Berechnung chemischer Gleichgewichte aus dem CHEMKIN-II Softwarepaket [67] bestimmt worden, wobei als Reaktionsmechanismus GRI-MECH 3.0 [117] verwendet worden ist.

Wird nun die Luftzahl λ_{LBO} zur Charakterisierung der mageren Verlöschgrenzen herangezogen, so zeigt sich eine klare Skalierung von λ_{LBO} mit der Vorheiztemperatur (siehe Abbildung 5.2). Für jede der drei Frischgas-Injektionsrichtungen nimmt λ_{LBO} mit zunehmenden Werten von T_V zu. Dieses Verhalten ist auch für aerodynamisch stabilisierte Flammen typisch und wurde auf Basis der reaktionskinetischen Simulationen (Abschnitt 3.2) auch für den VZPM erwartet. Für niedrige Vorheiztemperaturen zeigt λ_{LBO} praktisch keine Abhängigkeit vom Frischgas-Massenstrom. Allerdings ist für $T_V = 790$ K bei den 30°- und 40°-Injektionsrichtungen und zusätzlich für $T_V = 690$ K bei 40° eine moderate Abnahme von λ_{LBO} mit dem Massenstrom zu verzeichnen. Das bedeutet, dass dort bei einer Zunahme des Frischgasmassestromes die thermische Leistung leicht überproportional erhöht werden muss, um die Verbrennung in der Vorbrennkammer noch stabil zu erhalten.

Wird dagegen die unter der Annahme vollständigen Ausbrandes berechnete adiabate Flammentemperatur $T_{ad,\text{LBO}}$ verwendet, um die LBO-Grenzen zu charakterisieren, lässt sich leichter ein tieferer Einblick in die Kinetik der Mischungs- und Zündungsprozesse in der Vorbrennkammer gewinnen. Zunächst ist aber das wichtigste Ergebnis, dass mit der VZPM-Experimentalbrennkammer für alle drei Injektionswinkel eine stabile Verbrennung nahe der mageren Verlöschgrenze im Bereich der adiabaten Flammentemperaturen zwischen 1525 K und 1600 K erreicht wird (Abbildung 5.3). Diese Werte von $T_{ad,\text{LBO}}$ liegen näherungsweise um 150 K unterhalb des Betriebsbereiches von aerodynamisch stabilisierten Vormischflammen. In allen

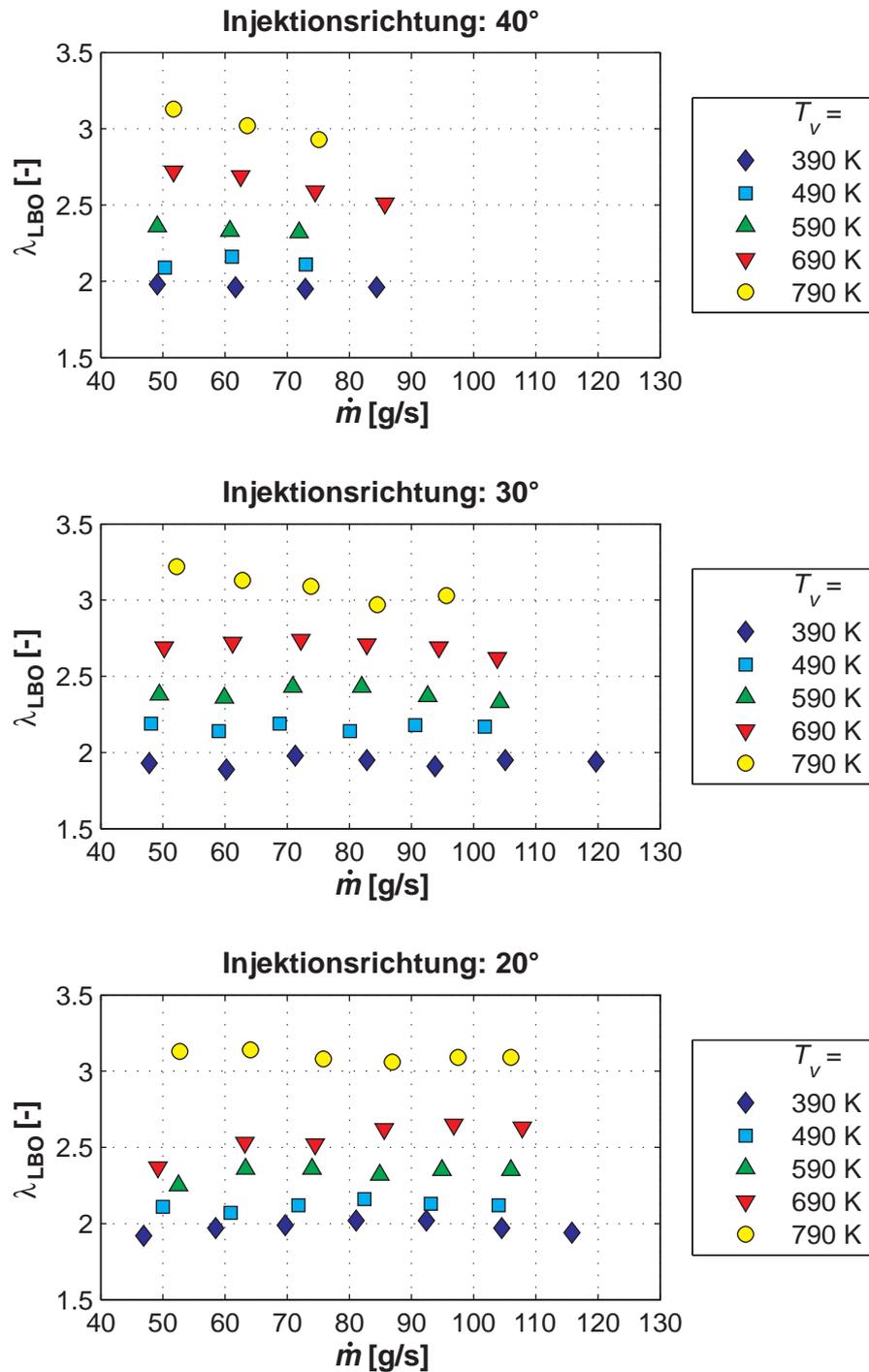


Abbildung 5.2: Luftzahl λ_{LBO} im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_v und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

drei Konfigurationen werden die niedrigsten Werte von $T_{ad,LBO}$ für die höchste Vorheizung mit $T_V = 790$ K erreicht.

Der Grund, warum die Konfiguration mit 40° -Winkel der Frischgaseindüsung es nicht erlaubt, Messungen bei höheren Massenströmen durchzuführen, ist die durch den größeren Winkel bedingt höhere Drallzahl der Strömung, wodurch eine intensivere axiale Rückströmzone in der Brennkammer ausgebildet wird. Dieser stärkere Fluss heißer Verbrennungsprodukte zur stromaufgelegenen Rückwand der Vorbrennkammer führt zu einer höheren thermischen Belastung der metallischen Bauteile um den hinteren optischen Zugang und des Pilotbrenners. Diese kann durch die integrierte Luftkühlung nicht mehr kompensiert werden und würde schließlich zur Überhitzung führen.

Bei 40° - und 30° -Injektionsrichtung und niedriger Vorheiztemperatur zeigen die adiabaten Flammentemperaturen $T_{ad,LBO}$ keine klare Abhängigkeit vom Frischgasmassenstrom (Abbildung 5.3). Aber für $T_V = 790$ K bei der 30° -Injektion und für 40° bei 690 K und 790 K Vorheiztemperatur ist ein moderates Ansteigen von $T_{ad,LBO}$ mit dem Massenstrom zu verzeichnen. Bei der 20° -Ausrichtung der Injektorrohre sind die Frischgasstrahlen wesentlich mehr auf das Zentrum der Vorbrennkammer ausgerichtet als bei den beiden anderen Konfigurationen mit 30° oder 40° . Dies scheint der Grund für die qualitativen Unterschiede der 20° -Einstellung gegenüber den beiden anderen zu sein (Abbildung 5.3). Des Weiteren ist es zum Teil schwierig gewesen, bei der 20° -Injektionsrichtung stabile Betriebspunkte nahe der mageren Verlöschgrenze zu finden, so dass die zugehörigen Ergebnisse auch durch eine ungenauere Auswahl der Betriebspunkte beeinflusst sein könnten. Die Ursache dieser Schwierigkeit der 20° -Konfiguration liegt darin, dass bei ihr in den Experimenten die Verlagerung der Wärmefreisetzung in Richtung CO-Ausbrandzone beim mageren Verlöschen gradueller, in einem weniger „scharf“ definierten Übergang vonstatten geht, als es bei den beiden anderen Konfigurationen der Fall ist. Dieses Verhalten wiederum liegt wahrscheinlich darin begründet, dass bei der 20° -Konfiguration die im Vergleich geringsten Drallzahlen der Strömung in der Vorbrennkammer auftreten und sie deshalb die am wenigsten ausgeprägte axiale Rückströmzone aufweist. Daher besitzt die Rückströmzone im Verbindungstrakt zwischen Vor- und Nachbrenn-

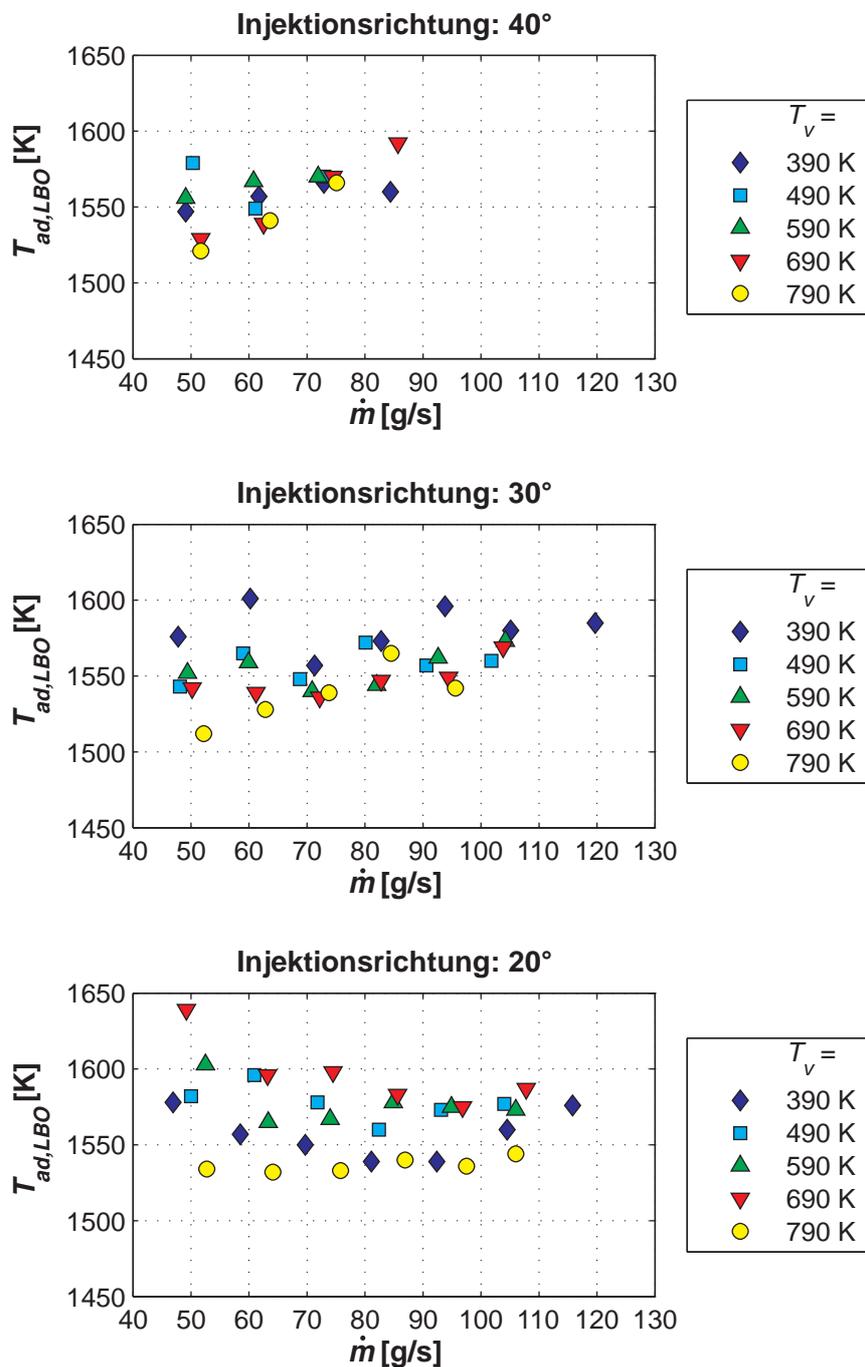


Abbildung 5.3: Adiabate Flammentemperatur $T_{ad,LBO}$ (für das chemische Gleichgewicht) im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_v und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

kammer wohl den kleinsten Durchmesser der drei Konfigurationen, so dass in diesem Fall der Strömungsquerschnitt im Verbindungsstrakt in Vorwärtsrichtung maximal ist, was den angesprochenen graduelleren Übergang begünstigen mag.

Der Anstieg von $T_{ad,LBO}$, der mit zunehmendem Frischgasmassenstrom bei den Konfigurationen mit 30°– und 40°–Injektionswinkel zur Stabilisierung der Verbrennung notwendig ist, kann mit der bei erhöhter Vorheiztemperatur zunehmenden Injektionsgeschwindigkeit des Frischgases erklärt werden. Denn mit dieser nimmt auch die mittlere Geschwindigkeit der rotierenden Strömung in der Vorbrennkammer wesentlich zu. Somit führen hohe Vorheiztemperaturen zu geringeren Zeitabständen zwischen zwei Mischungsprozessen im zyklischen Ablauf des VZPM. Das bedeutet, dass in der Folge weniger Zeit für die Prozesse der Mischung von Frischgas mit heißen Produkten, der Zündung und der Reaktion mit Wärmefreisetzung zur Verfügung steht, bevor am nächsten Injektor weiteres Frischgas in die rotierende Strömung eingemischt wird. Offensichtlich kann der reaktionskinetische Effekt der höheren Vorheiztemperatur den Effekt der verringerten charakteristischen Zeiten für die chemische Reaktion nicht voll kompensieren, so dass die Brennstoffkonzentration im Frischgas leicht erhöht werden muss, um den stationären Zustand des Verbrennungsprozesses nahe seiner mageren Verlöschgrenze aufrecht erhalten zu können. Dieses „Anfetten“ des Gemisches bewirkt dann die Steigerung von $T_{ad,LBO}$.

Die thermische Leistung $P_{th,LBO}$ der Verbrennung an der mageren Verlöschgrenze lag in den Tests bei atmosphärischem Druck zwischen 47 kW und 175 kW. Die Werte sind für alle Betriebspunkte in Abbildung 5.4 dargestellt. Da die adiabaten Flammentemperaturen $T_{ad,LBO}$ für fast alle Betriebspunkte im relativ engen Bereich von 1525 K bis 1600 K liegen (Abbildung 5.3), nehmen die Werte von $P_{th,LBO}$ mit zunehmendem T_V ab. Zum Frischgasmassenstrom sind sie annähernd direkt proportional. Für die Leistungsdichte der atmosphärisch betriebenen Vorbrennkammer ergibt sich somit ein Bereich von etwa 6,2 MW/m³ bis zu 23,0 MW/m³.

Während der Experimente sind auch die sich bei den verschiedenen Betriebspunkten einstellenden mittleren Temperaturen des Vorbrennkammer–Liners

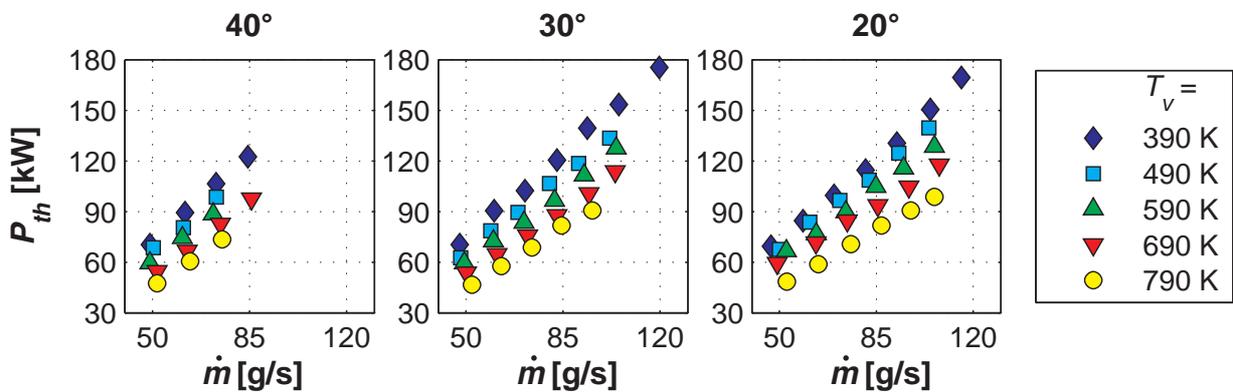


Abbildung 5.4: Thermische Leistung $P_{th,LBO}$ im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_V und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

aus SiC-Keramik gemessen worden. Diese werden nicht durch eine geregelte Kühlung oder Ähnliches beeinflusst, sondern ergeben sich durch das Zusammenspiel der Wärmeüber- und -durchgangsprozesse zwischen der reaktiven Strömung im Innern der Brennkammer und der äußeren Umgebung im Laborraum. Trotz der starken thermischen Isolierung des Liners nach außen liegen die Liner-Temperaturen $T_{L,LBO}$ deutlich unterhalb der adiabaten

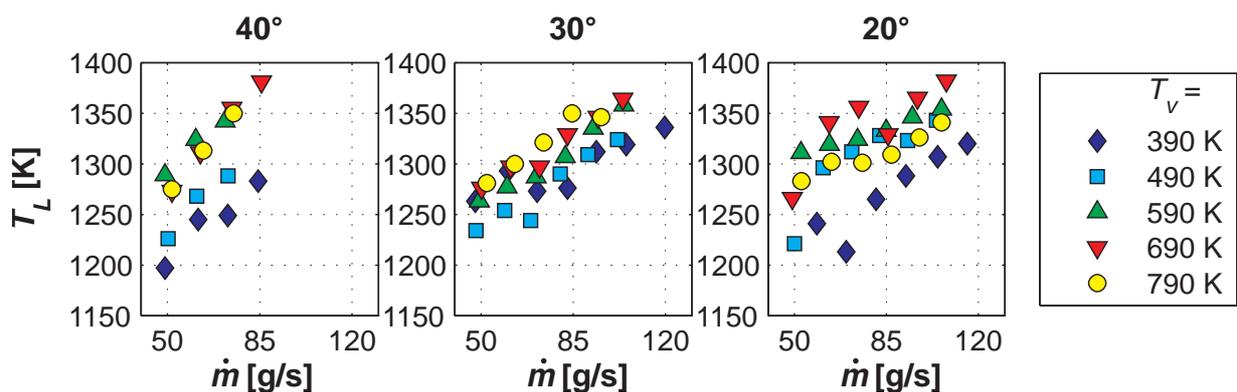


Abbildung 5.5: Liner-Temperatur $T_{L,LBO}$ im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_V und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

Flammentemperaturen $T_{ad,LBO}$ (Abbildung 5.5) bei Werten zwischen 1200 K und 1400 K. Dieser Befund deutet, wie auch zu erwarten, auf einen gewissen Grad der Temperaturschichtung in der rotierenden Strömung, welche sich auf Grund des noch unvollständigen Ausbrandes der reagierenden Gas-mischung stromab der Injektormündungen entlang der zylindrischen Wandung in Strömungsrichtung ausbildet. $T_{L,LBO}$ korreliert mit dem Frischgas-massenstrom, da größere mittlere Strömungsgeschwindigkeiten den konvek-tiven Wärmeübergang zur Brennkammerwand erhöhen. Eine ähnliche Korre-lation besteht zur Vorheiztemperatur, da diese einerseits über die Frischgas-Injektionsgeschwindigkeit auch einen Einfluss auf die mittlere Strömungsgeschwindigkeit hat, und andererseits durch eine gewisse Ungemischtheit von Frischgas und Produktstrom im Bereich direkt stromab der Injektoren dort größeren Einfluss auf die lokalen Gastemperaturen in Wandnähe besitzt. Die-se Befunde deuten auch die in Abschnitt 3.1 präsentierten Ergebnisse der CFD-Machbarkeitsstudie tendenziell an bzw. zeigen die Sondenmessungen des Temperaturfeldes in Abschnitt 6.2.1.

5.1.2 Mechanismus des mageren Verlöschens

Es wird üblicherweise davon ausgegangen, dass die magere Verlöschgrenze eines Verbrennungsprozesses mit starker Verdünnung der Reaktanden durch eine Limitierung der Reaktionskinetik und nicht durch eine Limitierung der turbulenten Vermischung des Frischgases mit rezirkulierten Produkten gegeben ist. Um einen Hinweis auf den im untersuchten Verbrennungsprozess mit zyklisch periodischer Mischung (VZPM) nahe der mageren Verlöschgrenze maßgeblichen Mechanismus zu erhalten, soll die in Gleichung 5.1 eingeführte Damköhler-Zahl Da betrachtet werden. Diese stellt ein Maß für die relativen Beiträge der Effekte der Reaktionskinetik bzw. der turbulenten Mischung zum mageren Verlöschen dar. Dabei ist Da definiert als das Verhältnis einer cha-rakteristischen Strömungs- oder Mischungszeit τ_{mix} zu einem charakteristi-schen chemischen Zeitmaß τ_{chem} [135]:

$$Da = \frac{\tau_{mix}}{\tau_{chem}}. \quad (5.1)$$

Somit werden alle Betriebspunkte nahe der mageren Verlöschgrenze, an denen die Limitierung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten einen im Verhältnis gleich großen Anteil am nahen mageren Verlöschen besitzt, den gleichen Wert der Damköhler-Zahl aufweisen. Eine Abnahme von Da bedeutet dann eine zunehmende Wichtigkeit der chemischen Limitierung des Verbrennungsprozesses.

Im VZPM ist eine geringe charakteristische Mischungszeit von Frischgas und Reaktionsprodukten von großem Interesse. Diese hängt von der Länge l_{mix} der Mischungszone entlang der Frischgasstrahlen und von einem charakteristischen Maß des Turbulenzgrades der Strömung ab, so dass für τ_{mix} die Abhängigkeit

$$\tau_{mix} \sim \frac{l_{mix}}{u'} \quad (5.2)$$

formuliert werden kann [54]. Dabei ist die charakteristische Mischungslänge l_{mix} proportional zum inneren Injektordurchmesser d_I , der konstant bleibt, und die turbulente Geschwindigkeitsfluktuation u' ist proportional zur Frischgas-Eindüsungsgeschwindigkeit, welche ihrerseits zum Frischgas-Massenstrom \dot{m} und der Vorheiztemperatur T_V proportional ist¹ [54]. Somit wird aus dem Ausdruck 5.2 die folgende Abhängigkeit von τ_{mix} gewonnen:

$$\tau_{mix} \sim \frac{1}{\dot{m} \cdot T_V}. \quad (5.3)$$

Im nächsten Schritt ist ein geeignetes chemisches Zeitmaß τ_{chem} zu spezifizieren. Auch hier wird zunächst nur auf die prinzipiellen Abhängigkeiten von anderen Betriebskenngrößen des Verbrennungsprozesses geachtet, so dass auch für diese charakteristische Zeit keine absoluten Gleichungen angegeben werden. Das chemische Zeitmaß steht in direkter Relation zur initialen Brennstoffkonzentration $[B]_0$ im Frischgas und zur globalen Reaktionsrate $\dot{\omega}$ mit der

¹Aus den CFD-Simulationen in Abschnitt 3.1 ist ersichtlich, dass mit steigender Injektionsgeschwindigkeit die turbulenz erzeugenden Geschwindigkeitsgradienten in den Scherschichten zunehmen. Bei der Erhöhung des Massenstromes nimmt zusätzlich die Turbulenz der Frischgasstrahlen zu, was bei der Erhöhung der Vorheiztemperatur durch die überproportional zunehmende kinematische Viskosität allerdings nicht gegeben ist.

diese in der Verbrennung abgebaut wird:

$$\tau_{chem} \sim \frac{[B]_0}{\dot{\omega}}. \quad (5.4)$$

Die globale Reaktionsrate $\dot{\omega} = d[B]/dt = d[CH_4]/dt$ der Methanoxidation wird gemäß [135] und [139] für den globalen Ein-Schritt-Reaktionsmechanismus



über die entsprechende Arrhenius-Gleichung

$$\begin{aligned} \dot{\omega} &= A \cdot \exp\left(-\frac{T_a}{T_{ad}}\right) \cdot [B]_0^{-0.3} [O_2]^{1.3} = \\ &= A \cdot \exp\left(-\frac{T_a}{T_{ad}}\right) \cdot \chi_{B,0}^{-0.3} \cdot \chi_{O_2}^{1.3} \cdot \frac{p}{R_u T_m} \end{aligned} \quad (5.6)$$

berechnet, wobei die Parameter wie die Aktivierungstemperatur $T_a = 15098$ K und die Exponenten der molaren Reaktandenkonzentrationen gemäß [139] gewählt worden sind.

Für die Auswertung von $\dot{\omega}$ wurden die adiabate Flammentemperatur T_{ad} und die initiale Brennstoffkonzentration $[B]_0$ als charakteristische Parameter verwendet. Um in der Folge $\dot{\omega}$ durch Betriebsparameter des VZPM wie T_{ad} und die Luftzahl λ ausdrücken zu können, wird die Beziehung

$$[B]_0 = \chi_{B,0} \cdot \frac{p}{R_u T_m} = \frac{1}{(1 + 9.5 \cdot \lambda)} \cdot \frac{p}{R_u T_m} \approx \frac{1}{9.5 \cdot \lambda} \cdot \frac{p}{R_u T_m} \quad (5.7)$$

zwischen λ und $[B]_0$ verwendet, die für die Verbrennung von Methan gilt. Die angegebene Näherung ist für sehr magere Mischungen, wie sie nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM vorliegen, gut.

Die Temperatur T_m , die in den Gleichungen (5.6) und (5.7) zur Umrechnung von molaren Konzentrationen zu Molenbrüchen der Reaktandenspezies verwendet worden ist, stellt die mittlere Temperatur der Reaktionszone dar. Diese ist nicht direkt bekannt, wird aber im nächsten Schritt sowieso eliminiert.

Da im Regime der sehr mageren Verbrennung der Molenbruch χ_{O_2} des Sauerstoffs in – im Rahmen dieser Abschätzung – ausreichend guter Näherung konstant bleibt, kann der Effekt seiner Änderung auf den Wert von τ_{chem} vernachlässigt werden.

Damit folgt schließlich für das chemische Zeitmaß:

$$\tau_{chem} \sim \frac{[B]_0}{\dot{\omega}} \sim \chi_{B,0}^{1.3} \cdot \exp\left(\frac{T_a}{T_{ad}}\right) \sim \lambda^{-1.3} \cdot \exp\left(\frac{T_a}{T_{ad}}\right). \quad (5.8)$$

Mit den so gewonnenen Beziehungen für die charakteristische Mischungszeit τ_{mix} (Gleichung (5.3)) und für die charakteristische Zeit der chemischen Reaktion τ_{chem} (Gleichung (5.8)) erhält man nun folgenden Ausdruck für die Damköhler-Zahl:

$$Da = \frac{\tau_{mix}}{\tau_{chem}} \sim \frac{\lambda^{1.3}}{\dot{m} \cdot T_V} \cdot \exp\left(-\frac{T_a}{T_{ad}}\right). \quad (5.9)$$

Da der absolute Wert der Damköhler-Zahl Da von den spezifischen Definitionen der beiden charakteristischen Zeiten abhängt, besitzt dieser keine direkte physikalische Signifikanz für die Verhältnisse im VZPM. Werden jedoch die Damköhler-Zahlen aller vermessenen Betriebspunkte nahe der mageren Verlöschgrenze miteinander verglichen, so ergibt dieser Vergleich durchaus einen Hinweis darauf, ob der VZPM im Betrieb bei minimal möglichen adiabaten Flammentemperaturen reaktionskinetisch kontrolliert abläuft. Dafür werden die Damköhler-Zahlen Da mit einer Referenz-Damköhler-Zahl Da_{ref} normiert, die für einen willkürlich gewählten Referenz-Betriebspunkt bestimmt wird. Durch diese Normierung wird auch die Definition spezifischer Proportionalitätskonstanten in den Gleichungen (5.3) und (5.8) überflüssig. Als Referenz-Betriebspunkt wird derjenige mit dem größten erreichten Frischgasmassenstrom bei höchster Vorheiztemperatur gewählt. Dieser wird als Referenzpunkt für die Betrachtung aller drei Konfigurationen der Frischgas-Injektion verwendet.

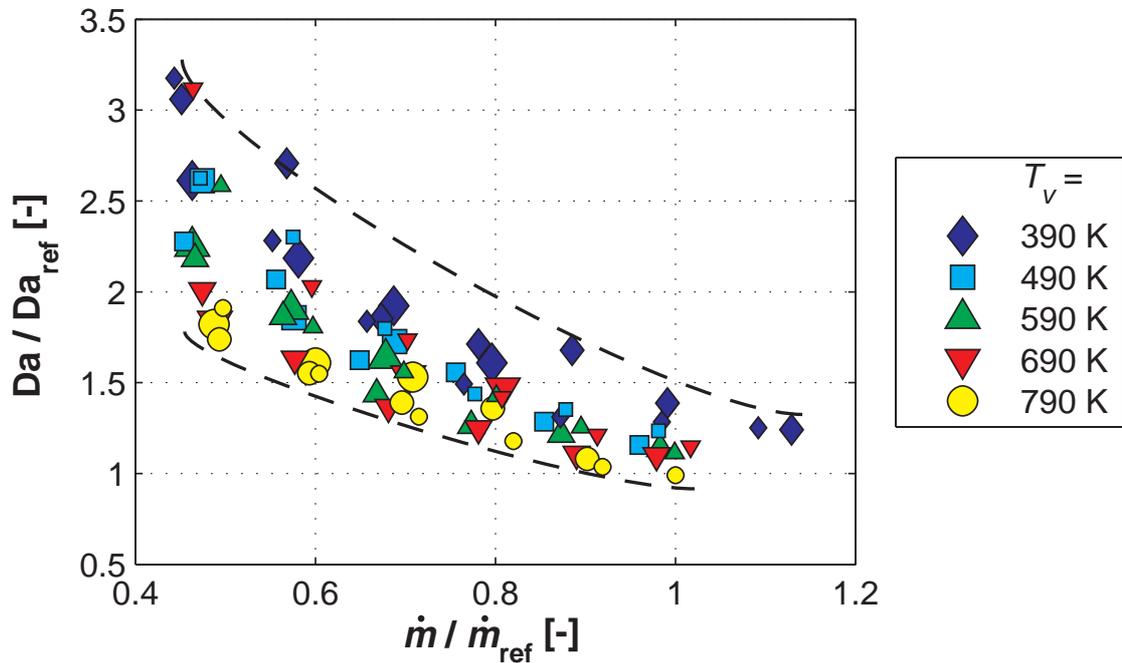


Abbildung 5.6: Normierte Damköhler-Zahl Da/Da_{ref} im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_v . Die Frischgas-Injektionsrichtungen sind über die Größe der Datenmarker unterschieden (40°: groß, 30°: mittel, 20°: klein).

Somit ergeben sich die in Abbildung 5.6 dargestellten Ergebnisse für die normierten Damköhler-Zahlen durch folgenden Ausdruck:

$$\frac{Da}{Da_{ref}} = \frac{\lambda^{1.3} \cdot \dot{m}_{ref} \cdot T_{V,ref}}{\lambda_{ref}^{1.3} \cdot \dot{m} \cdot T_V} \cdot \exp\left(-\left[\frac{T_a}{T_{ad}} - \frac{T_a}{T_{ad,ref}}\right]\right). \quad (5.10)$$

Abbildung 5.6, in der die normierten Damköhler-Zahlen aller drei untersuchten Konfigurationen aufgetragen sind, zeigt, dass für alle Betriebspunkte nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM die Werte von Da/Da_{ref} innerhalb einer Spanne von 1 bis knapp über 3 liegen. Die normierten Damköhler-Zahlen werden mit zunehmendem Frischgasmassenstrom geringer, wobei die Werte zusätzlich mit steigender Vorheiztemperatur abnehmen. Dabei verliert die Abhängigkeit vom Massenstrom mit zunehmender Vorheiztempe-

ratur an Intensität. Somit verringern sich die Unterschiede zwischen den Da/Da_{ref} -Werten bei niedriger bzw. hoher Vorheiztemperatur mit zunehmendem Massenstrom, und die Werte scheinen für alle drei Konfigurationen bei höheren Massenströmen auf einen Minimalwert zu konvergieren, der für alle Frischgas-Injektionsrichtungen näherungsweise der gleiche zu sein scheint. Dieses Verhalten wird in Abbildung 5.6 durch die als gestrichelte Linien eingezeichnete Einhüllende der Datenpunkte angedeutet. Deren oberer Teil wird fast ausschließlich durch Betriebspunkte geringer Vorheiztemperatur charakterisiert, während der untere Teil durch Betriebspunkte hoher Vorheiztemperatur gegeben ist.

Für die hohe Frischgas-Vorheizung sind deshalb die niedrigsten Werte von Da/Da_{ref} mit der am wenigsten ausgeprägten Abhängigkeit vom Massenstrom zu finden, weil hohe Vorheiztemperaturen bereits bei geringeren Massenströmen zu hohen Frischgas-Injektionsgeschwindigkeiten führen. Daher sind dann die Mischungszeiten τ_{mix} vergleichsweise kurz und die kinetische Limitierung der chemischen Verbrennungsreaktionen, die τ_{chem} gerade nahe der mageren Verlöschgrenze nicht beliebig klein werden lässt, wird maßgeblich. Bei niedriger Vorheizung sind die Eindüsungsgeschwindigkeiten im Vergleich wesentlich geringer, so dass der Massenstrom hier einen größeren Einfluss auf die Mischungszeiten und damit auf die normierten Damköhler-Zahlen besitzt. Dies zeigt sich auch in der gegenüber dem unteren Zweig der Einhüllenden größeren Neigung des oberen Zweiges in Abbildung 5.6.

Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass der Verbrennungsprozess mit zyklisch periodischer Mischung nur für hohe Vorheiztemperaturen und/oder große Frischgasmassenströme nahe seiner mageren Verlöschgrenze reaktionskinetisch kontrolliert ist. Denn dann sind die normierten Damköhler-Zahlen in der Nähe ihres Minimums, was bedeutet, dass die Limitierung des Verbrennungsprozesses durch die endlichen chemischen Reaktionsraten dann die im Verhältnis größte Wichtigkeit besitzt. Daher beschreiben die in Abschnitt 3.2 präsentierten reaktionskinetischen Simulationen im idealisierten Reaktornetzwerk den tatsächlichen Verbrennungsprozess für diese Bedingungen am besten. Aus diesen Überlegungen kann gefolgert werden, dass der VZPM – zumindest in der Nähe seiner mageren Verlöschgrenze – als Ver-

brennungsprozess im Regime des gut gerührten („*well stirred*“) Reaktors im so genannten Borghi–Diagramm (siehe dazu z.B. [138]), das der Klassifizierung turbulenter Vormischflammen dient, einzuordnen ist. Dieses Regime ist durch eine turbulente Damköhler–Zahl $Da < 1$ charakterisiert. Dieser Schluss ist konsistent zu den aus laser–optischen Messungen und CFD–Simulationen abgeleiteten Befunden in Arbeiten zur flammenlosen Verbrennung bei atmosphärischem Druck [20, 99] bzw. einem Druck von 2,0 MPa [115].

Die vorangehenden Betrachtungen zur normierten Damköhler–Zahl des VZPM sind allerdings mit folgender Einschränkung zu sehen: Da in Gleichung 5.6 zur Berechnung der chemischen Reaktionsrate die Globalreaktion aus Gleichung 5.5 verwendet worden ist, werden keinerlei durch wesentlich erhöhte Radikalkonzentrationen erzielte Effekte berücksichtigt. Deshalb gilt die Argumentation nur für Betriebspunkte des VZPM, bei denen die Verbrennungsprodukte schon relativ weit ausgebrannt sind, bevor sie auf das Frischgas treffen. Auch auf Grund der reaktionskinetischen Analyse des zyklischen Reaktornetzwerkes in Abschnitt 3.2.2 liegt die Vermutung nahe, dass der VZPM in der Testbrennkammer im zugänglichen Betriebsbereich keine Betriebszustände annimmt, die „allein“ durch den Effekt der Radikale stabilisiert sind. Daher steht zu erwarten, dass das mit dem oben beschriebenen Modell gefundene Verhalten der normierten Damköhler–Zahl zumindest den richtigen Trend für den VZPM in der Testbrennkammer ergibt.

Die anscheinende Existenz eines Minimums von Da/Da_{ref} , das für die drei untersuchten Frischgas–Injektionsrichtungen praktisch identisch ist, könnte in der zukünftigen weiteren Entwicklung eines VZPM–Brenners zur Skalierung von Vorbrennkammer–Größen und –Konfigurationen von Nutzen sein. Ein solches gemeinsames Minimum bedeutete auch, dass sich für die drei betrachteten Injektionsrichtungen der Mechanismus des mageren Verlöschens nicht unterscheidet. Somit ist für die Identifikation der optimalen Konfiguration neben den bereits weiter vorn geschilderten Betriebscharakteristika das unterschiedliche Emissionsverhalten, das im folgenden Abschnitt präsentiert wird, wesentlich.

5.2 Emissionsverhalten bei perfekter Vormischung

Um die prinzipiell mit dem Verbrennungsprozess mit zyklisch periodischer Mischung (VZPM) erreichbaren minimalen Stickoxid-Emissionen bestimmen zu können, ist zunächst die perfekte, externe Vormischung der Reaktanden verwendet worden. Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt worden ist, kann der VZPM unterhalb der mageren Verlöschgrenze von aerodynamisch stabilisierten Flammen stabil betrieben werden. Daher dürfen auch vorteilhaft geringe NO_x -Emissionen erwartet werden. Alle Emissionswerte werden, wie immer in dieser Arbeit, korrigiert auf 15% Sauerstoff im trockenen Abgas angegeben.

5.2.1 Emissionen nahe der mageren Verlöschgrenze

Im Folgenden werden zunächst die toxischen Emissionen der VZPM-Experimentalbrennkammer im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze betrachtet. Dies geschieht an genau den selben Betriebspunkten, die in Abschnitt 5.1 präsentiert worden sind.

Abbildung 5.7 bestätigt, dass die in Abschnitt 3.2 durch die reaktionskinetischen Simulationen vorhergesagten niedrigen NO_x -Emissionen auch in Realität erreicht werden. Alle drei Konfigurationen unterschiedlicher Frischgas-Injektionsrichtung ermöglichen den Betrieb des VZPM mit NO_x -Emissionswerten von weniger als 1 ppm(v) (15% O_2 , trocken) im gesamten Bereich der Vorheiztemperaturen. Die Verläufe der Emissionswerte in Abbildung 5.7 korrelieren gut mit der in Abbildung 5.3 gezeigten adiabaten Flammentemperatur $T_{ad,LBO}$ nahe der mageren Verlöschgrenze, solange konstante Vorheiztemperaturen betrachtet werden. Ohne die Korrektur auf einen definierten Sauerstoffgehalt zeigt sich diese Korrelation auch im Vergleich von Betriebspunkten mit unterschiedlichen Vorheiztemperaturen. Durch die Korrektur der NO_x -Emissionen liegen jedoch beispielsweise bei der 30° -Injektionsrichtung nun die Werte für $T_V = 590$ K niedriger als die für $T_V = 690$ K, während die adiabaten Flammentemperaturen das gegenteilige Verhalten zeigen.

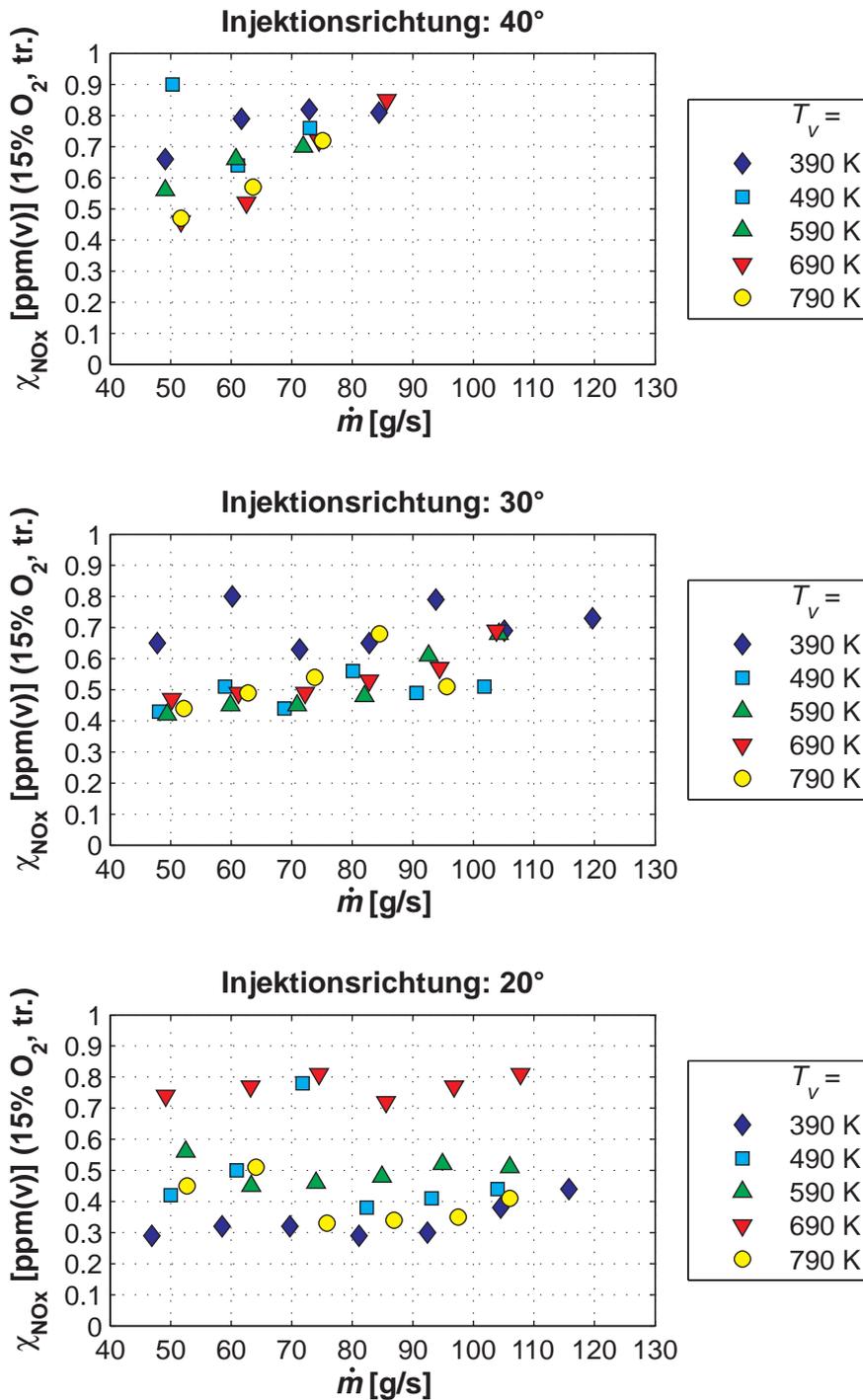


Abbildung 5.7: NO_x-Emissionen im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_v und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

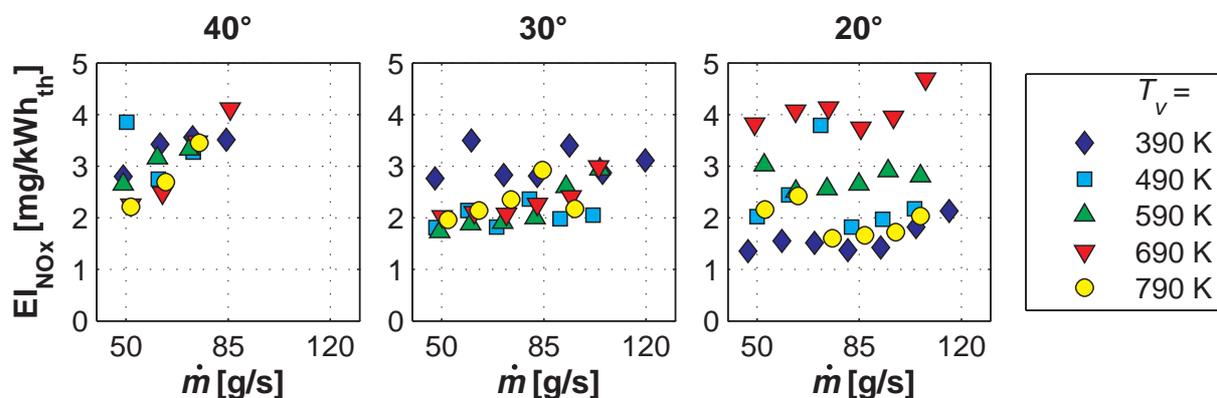


Abbildung 5.8: Emissionsindex EI_{NO_x} der NO_x -Emissionen im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_v und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

Sinnvollerweise wird in der internationalen Gesetzgebung zur Beschränkung von Schadstoffemissionen häufig eine maximal erlaubte Menge emittierten Schadstoffes pro Einheit erzeugter Nutzenergie spezifiziert. Dazu lässt sich für den Schadstoff X ein so genannter Emissionsindex EI_X angeben, der sich für die Verbrennung von Methan durch

$$EI_X = \frac{\Delta m_X}{\Delta E_{chem}} = \chi_{X,tr} \cdot (9,52 \cdot \lambda - 1) \cdot \frac{M_X}{M_{CH_4} \cdot \Delta H_{CH_4}} \quad (5.11)$$

berechnet und in mg/kWh angegeben wird. Als Bezugswert ist hierbei die durch den Brennstoff der Verbrennung zugeführte chemische Energie ΔE_{chem} gewählt worden, womit die Berücksichtigung des Wirkungsgrades des Arbeitsprozesses, in dem der untersuchte Verbrennungsprozess einmal eingesetzt werden mag, umgangen werden kann. Δm_X bezeichnet die freigesetzte Masse, $\chi_{X,tr}$ den Molenbruch im trockenen Abgas (ohne Korrektur auf einen bestimmten Sauerstoffanteil) und M_X die molare Masse des emittierten Schadstoffes X. M_{CH_4} ist die Molmasse und ΔH_{CH_4} der untere Heizwert von Methan. λ steht für die Luftzahl. Wird der Emissionsindex für eine Stoffklasse wie die Stickoxide (NO und NO_2) bestimmt, so ist in Gleichung 5.11 der gemeinsame Molenbruch und die entsprechende mittlere molare Masse ein-

zusetzen.

In Abbildung 5.8 sind für die drei Konfigurationen der Frischgaseindüsung die erzielten Emissionsindizes EI_{NO_x} angegeben. Diese liegen in allen Fällen für (fast) alle Betriebspunkte im Bereich zwischen 1 und 4 mg_{NO_x}/kWh_{th} . Im Wesentlichen verhalten sich die EI_{NO_x} wie die bereits als Molenbrüche χ_{NO_x} präsentierten Emissionswerte. Allerdings wird hier die relative Lage der Emissionswerte von Betriebspunkten unterschiedlicher Vorheiztemperatur nicht durch die Korrektur auf einen festen Sauerstoffanteil im Abgas bestimmt (wie in Abbildung 5.7), sondern durch den Effekt, dass im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze bei höheren Vorheiztemperaturen niedrigere thermische Leistungen, auf die der Emissionsmassenstrom aber bezogen wird, benötigt werden (Abbildung 5.4). Somit korrelieren auch hier beim Vergleich von Betriebspunkten mit unterschiedlichen Vorheiztemperaturen deren EI_{NO_x} -Werte nicht notwendigerweise mit der adiabaten Flammentemperatur.

Für die NO_x -Emissionen ist es also möglich, die angestrebten sehr niedrigen Emissionswerte mit dem in der Experimentalbrennkammer umgesetzten Verbrennungsprozess mit zyklisch periodischer Mischung zu erreichen. Gleichzeitig besteht aber, wie schon dargelegt, die zusätzliche Anforderung, dass auch die Emissionen an Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (UHC) auf niedrigem Niveau bleiben. Letztere konnten in den Experimenten nicht gemessen werden, es ist aber anzunehmen, dass diese extrem niedrig sind. Die CO-Emissionen bleiben beim Großteil der Betriebspunkte für alle drei Frischgas-Eindüsungsrichtungen im Bereich einstelliger ppm-Werte (15% O_2 , trockenes Abgas).

Für die 40° -Injektoreinstellung sind die gemessenen CO-Emissionen die niedrigsten der drei Injektorkonfigurationen (Abbildung 5.9). Sie sind im Rahmen der Messunsicherheit von etwa ± 1 ppm(v) praktisch identisch mit dem CO-Molenbruch im chemischen Gleichgewicht (GGW).

Dieser ist bei $p = 0,1013$ MPa für $T_{ad} = 1550$ K in Abhängigkeit von der Vorheiztemperatur T_V (und damit auch von der Stöchiometrie) mit EQUIL [77] und GRI-Mech 3.0 [117], ebenfalls korrigiert auf 15% Restsauerstoff im trockenen

Abgas, berechnet worden:

Vorheiztemperatur T_V :	390 K	690 K	790 K
$\chi_{\text{CO,GGW}}(T_V)$:	0,74 ppm(v)	0,67 ppm(v)	0,64 ppm(v)

Weder die Wahl der Vorheiztemperatur noch die des Frischgasmassenstromes zeigen im für diese Konfiguration experimentell zugänglichen Bereich einen wesentlichen Einfluss auf die CO-Emissionen. Somit bleiben hier die Aufenthaltszeiten in den heißen Bereichen der Reaktionszone durchwegs lange genug, um einen vollständigen Ausbrand zu erreichen.

Bei der 30°-Konfiguration ist ebenfalls praktisch kein Einfluss der Vorheiztemperatur festzustellen, jedoch steigen hier die CO-Emissionen mit zunehmendem Frischgasmassenstrom deutlich an (Abbildung 5.9). Somit ist in diesem Fall der CO-Gleichgewichtswert nur für geringe Frischgasmassenströme in Annäherung erreichbar. Offensichtlich ist hierbei die mittlere Aufenthaltszeit des reagierenden Gemisches in der heißen Reaktionszone stärker vom Massendurchsatz abhängig, als dies bei einer mehr entlang der Brennkammerwandung geführten Frischgasinjektion der Fall ist. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass bei der letztgenannten Konfiguration durch die höhere Drallzahl die axiale Rezirkulationsströmung von der Nach- in die Vorbrennkammer stärker ausgeprägt ist. Für die 20°-Konfiguration ist ein qualitativ ähnliches Verhalten festzustellen, allerdings ist die Stärke des Anstiegs dort von der Vorheiztemperatur abhängig. Dies scheint aber auf Grund ihrer scheinbaren Unregelmäßigkeit nur eine indirekte Abhängigkeit zu sein. Eine direkte, inverse Abhängigkeit scheint zur sich für die jeweilige Vorheiztemperatur einstellende adiabate Flammentemperatur zu bestehen, so dass sich für geringere T_{ad} höhere CO-Emissionen ergeben und umgekehrt. Dies ist allerdings ein Effekt, der bei den beiden anderen Konfigurationen nicht auftritt.

Auch für die CO-Emissionen der VZPM-Experimentalbrennkammer ist mit Hilfe von Gleichung (5.11) der entsprechende Emissionsindex EI_{CO} berechnet worden (Abbildung 5.10). Für alle drei Konfigurationen der Frischgasinjektion liegen dessen Werte komplett oder zumindest zum überwiegenden Teil im Bereich von Null bis 30 mg/kWh_{th}. Die Abhängigkeiten vom Frischgasmassenstrom entsprechen jenen der in Abbildung 5.9 dargestellten Stoffmengenan-

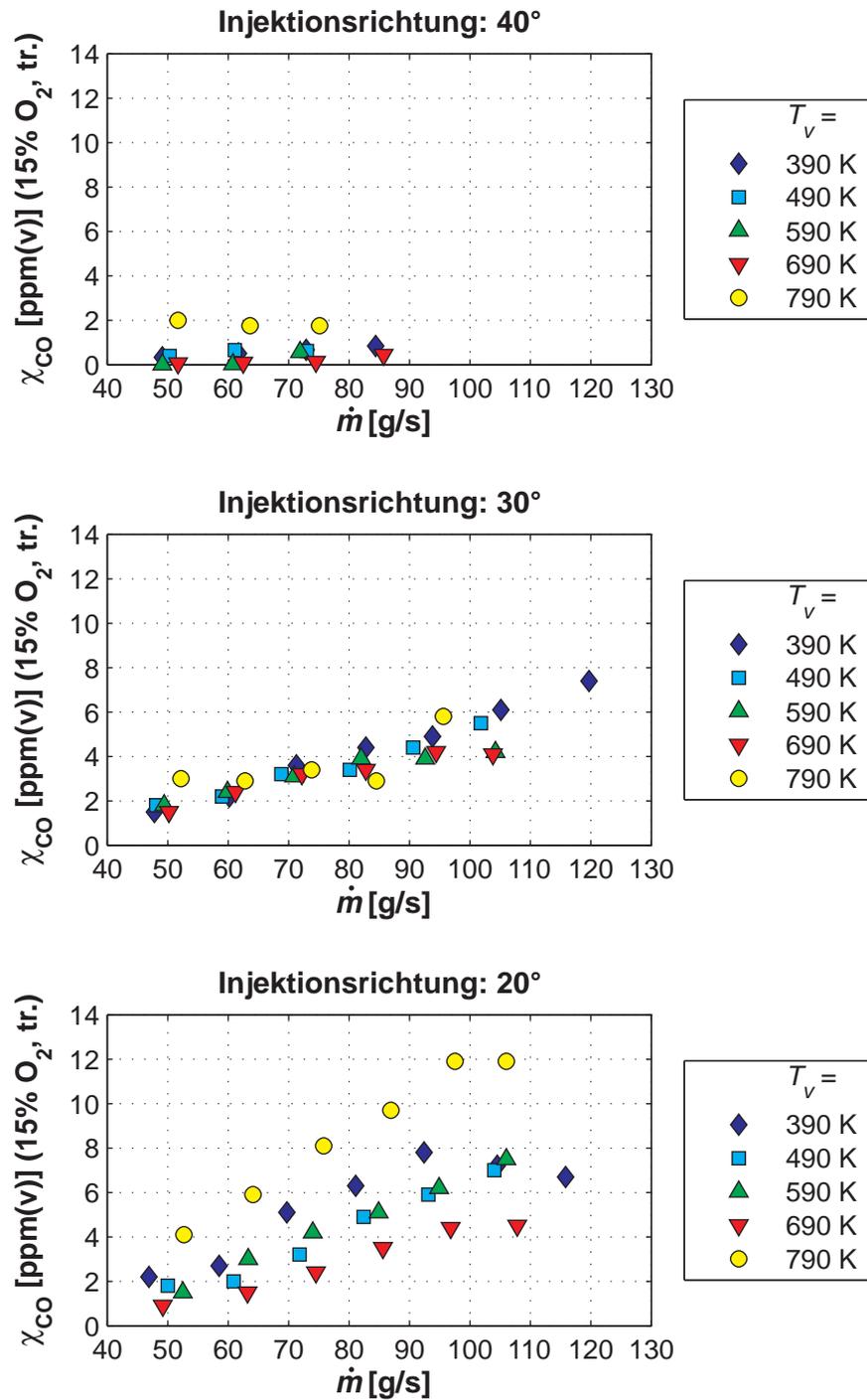


Abbildung 5.9: CO-Emissionen im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_v und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

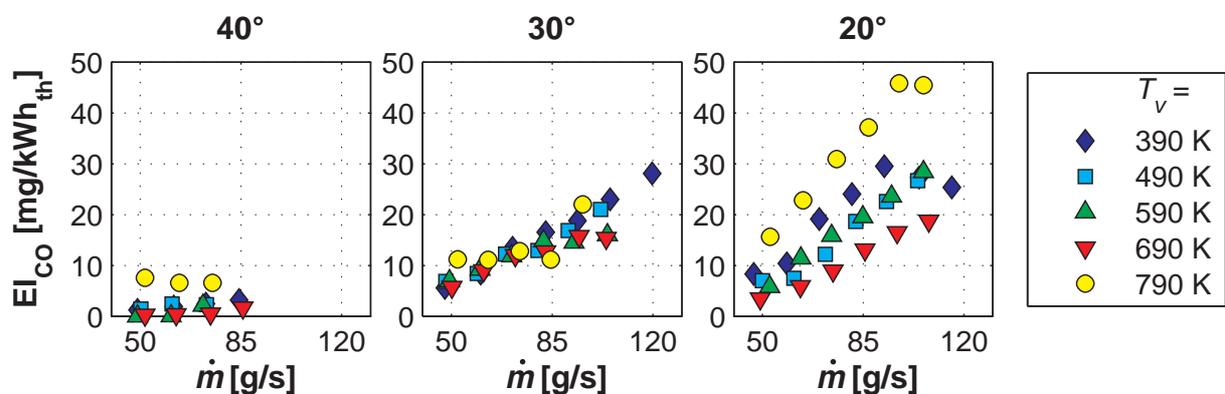


Abbildung 5.10: Emissionsindex EI_{CO} der CO-Emissionen im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze des VZPM für verschiedene Vorheiztemperaturen T_V und unterschiedliche Frischgas-Injektionsrichtungen

teile im Abgas. Ansonsten gelten auch hier die zum Emissionsindex EI_{NO_x} gemachten Anmerkungen bezüglich der relativen Lage der Werte unterschiedlicher Betriebspunkte.

5.2.2 Optimale Frischgas-Injektionsrichtung

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen über das Betriebs- und Emissionsverhalten der VZPM-Experimentalbrennkammer in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Frischgasinjektoren relativ zur radialen Richtung der Vorbrennkammer (siehe Abbildung 4.1) soll nun die für eine weitere Anwendung am besten geeignete Konfiguration abgeleitet werden:

- **40°-Injektionsrichtung:** Mit dieser Konfiguration werden die niedrigsten CO-Emissionen erreicht (Abb. 5.9), es besteht jedoch eine Tendenz zu etwas höheren NO_x -Emissionen als bei den anderen Injektoreinstellungen (Abb. 5.7). Darüber hinaus ist das Wiederezünden durch alleinige Erhöhung der Brennstoffzufuhr nach einem Verlöschen der Verbrennung gegenüber den anderen beiden Konfigurationen schwieriger zu erreichen, da in diesem Fall die Brennkammerwandung durch das verhältnismäßig kalte Frischgas am stärksten abgekühlt wird. Zudem besteht hier

durch die ausgeprägteste axiale Rückströmzone die höchste thermische Belastung der Einbauten an der stromauf gelegenen Wand der Vorbrennkammer, weswegen in den Experimenten der Frischgasmassenstrom hat begrenzt werden müssen.

- **20°–Injektionsrichtung:** Bei dieser Konfiguration zeigen die Frischgasinjektoren am weitesten in Richtung Zentrum der Vorbrennkammer. Daher wird in diesem Fall nach einem Verlöschen der Verbrennung die Brennkammerwandung durch das verhältnismäßig kalte Frischgas am geringsten abgekühlt, so dass das Wiederzünden durch alleinige Erhöhung der Brennstoffzufuhr relativ zu den anderen beiden Konfigurationen am effizientesten abläuft. Allerdings ist die Ausprägung der axialen Rezirkulation minimal, da die kleinste Drallzahl vorliegt. Dadurch ergeben sich für einige Betriebspunkte die im Vergleich der drei Konfigurationen höchsten CO–Emissionen (Abb. 5.9); und das Betriebsverhalten ist durch die geringste Stabilität gekennzeichnet. Allerdings konnten hiermit die im Vergleich geringsten NO_x–Emissionen erzielt werden (Abb. 5.7).
- **30°–Injektionsrichtung:** Diese Konfiguration erscheint als guter Kompromiss, der keinen der Nachteile der beiden anderen Konfigurationen in ausgeprägter Weise besitzt und dabei zumindest annähernd auch deren Vorteile aufweist.

Daher ist die 30°–Konfiguration den anderen beiden Einstellungen vorzuziehen. Die in den folgenden Abschnitten über das Emissionsverhalten der VZPM–Brennkammer bei perfekter oder technischer Vormischung dargestellten Untersuchungen sind deshalb nur mit der 30°–Injektionsrichtung durchgeführt worden.

5.2.3 Emissionen bei höheren adiabaten Flammentemperaturen

Dass der Verbrennungsprozess mit zyklisch periodischer Mischung (VZPM) in der experimentellen Vorbrennkammer nahe seiner mageren Verlöschgrenze, welche bei wesentlich niedrigeren adiabaten Verbrennungstemperaturen als bei aerodynamisch stabilisierten Vormischflammen möglich liegt, stabil

betrieben werden kann und dabei sehr geringe NO_x - und gleichzeitig geringe CO-Emissionen erreicht, ist bereits in den vorangehenden Abschnitten gezeigt worden. Obwohl der Verbrennungsprozess auch auf Vollastbetrieb nahe der mageren Verlöschgrenze ausgelegt werden kann, erlaubt die Festlegung des Volllastpunktes auf eine höhere Flammentemperatur jedoch eine deutlich größere Flexibilität im Betrieb. So kann ein bestimmter Betriebsbereich, in dem die toxischen Emissionen immer noch gering bleiben, für einen flexiblen Betrieb mit variabler Leistung genutzt werden, ohne dass einzelne Brenner bzw. Vorbrennkammern abgeschaltet werden müssten („Brennerstufung“ bei größeren Gasturbinen) oder es notwendig wäre, unvorgemischte Pilot-Flammen mit erhöhten Emissionen zur Stabilisierung der Verbrennung zuzuschalten. Aus diesem Grunde ist das Emissionsverhalten der VZPM-Brennkammer auch für den Bereich adiabater Flammentemperaturen von 1500 K bis 1850 K vermessen worden. Dazu wurden Frischgas-Vorheiztemperaturen von 380 K, 680 K und 780 K bei Massenströmen zwischen 39 g/s und 94 g/s eingestellt.

Die dazu in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind mit externer, perfekter Vormischung der Reaktanden (siehe Abschnitt 4.1.2) erzielt worden. Sie werden dann in Abschnitt 5.3 verwendet werden, um im Vergleich mit den dort dargestellten Daten der NO_x -Emissionen die Qualität der technischen Vormischung zu bewerten. Dies ist auf diese Weise sehr gut möglich, da die NO_x -Emissionen extrem sensitiv auf das Auftreten von durch Ungemischtheiten der Reaktanden verursachte besonders heiße Stellen reagieren.

5.2.3.1 Stickoxidemissionen

In Abbildung 5.11 sind die NO_x -Emissionen der Experimentalbrennkammer in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für die verschiedenen Frischgasmassenströme und Vorheiztemperaturen aufgetragen. Erwartungsgemäß zeigen die einzelnen Datenreihen einen näherungsweise exponentiellen Verlauf. Die Streuung der Datenpunkte liegt jeweils im Bereich der Messunsicherheiten, die für den NO_x -Molenbruch $\Delta\chi_{\text{NO}_x} \approx \pm 0,1 \text{ ppm(v)}$ [34] und für die adiabate Flammentemperatur typischerweise $\Delta T_{ad} \approx \pm 15 \text{ K}$ be-

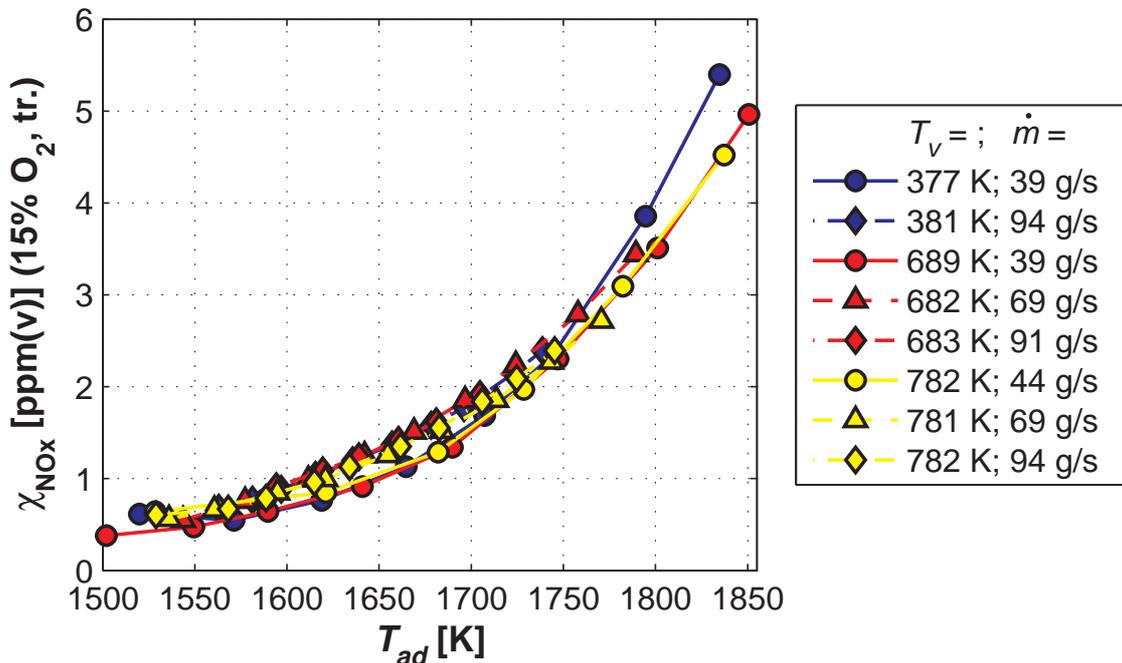


Abbildung 5.11: NO_x -Emissionen des VZPM in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für verschiedene Vorheiztemperaturen und Frischgasmassenströme bei der 30° -Injektionsrichtung

tragen (Betrachtung von Messunsicherheiten nach [123]). Daher kann gefolgert werden, dass unter der Randbedingung einer perfekten Vormischung der Reaktanden im experimentell zugänglichen Bereich der Betriebsparameter und der sich damit einstellenden mittleren Aufenthaltszeiten in der Reaktionszone die adiabate Flammentemperatur der einzige relevante Einflussparameter auf die NO_x -Entstehung ist, was bereits früher für die magere, perfekt vorgemischte Verbrennung von Erdgas festgestellt wurde [72]. Unter diesen Bedingungen ist ein Betrieb mit Sub-ppm- NO_x -Emissionen (15% O_2 , trocken) im Bereich der adiabaten Flammentemperaturen von der mageren Löschgrenze bei ungefähr 1550 K bis zu einer oberen Grenze bei etwa 1630 K möglich. Gemäß [122] ist eine Arrhenius-Fitfunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus allen bei perfekter Vormischung an der VZPM-Testbrennkammer gemessenen NO_x -Emissionswerten in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur berechnet worden. Mit dieser lassen sich

die χ_{NO_x} (in ppm(v) bei 15% O₂, trocken) als

$$\frac{\chi_{\text{NO}_x}}{\text{ppm(v)}} = 3,184 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{20486 \text{ K}}{T_{ad}}\right) \quad (5.12)$$

darstellen. Daraus lässt sich für die NO_x-Bildung im VZPM bei atmosphärischem Druck eine globale Aktivierungsenergie von 170 kJ/mol ableiten. Steele et al. [122] haben für die Methan-Verbrennung in einem *Jet Stirred Reactor* den ähnlichen Wert von 197 kJ/mol für die Aktivierungsenergie erhalten ($p = 1 \dots 7,1$ atm), während weitere Studien einen Bereich von 147 kJ/mol bis 293 kJ/mol für unterschiedliche Brennkammerkonfigurationen abdecken [122]. Der hier gefundene Wert bestätigt die Erwartung, dass der thermische NO_x-Bildungsmechanismus im VZPM bei den betrachteten niedrigen Flammentemperaturen keine wesentliche Rolle spielt [122].

Dass in Abbildung 5.11 auch einzelne Datenpunkte enthalten sind, die bei Flammentemperaturen unterhalb der in Abbildung 5.3 dargestellten mageren Verlöschgrenzen liegen, ist kein Widerspruch zu den LBO-Messungen. Die Daten „nahe der Verlöschgrenze“ sind für Betriebspunkte gewonnen worden, die als über längere Zeit stabil verifiziert wurden. Für kürzere Zeiten, die aber noch lange genug für Messungen der Abgaszusammensetzung sind, kann die Vorbrennkammer zur Erweiterung der Emissions-Datenbasis unterhalb der Löschgrenze betrieben werden.

VERGLEICH MIT REAKTIONSKINETISCHEN SIMULATIONSERGEBNISSEN

Zur Validierung der in Abschnitt 3.2.3 präsentierten, durch Simulationen in chemischen Reaktornetzwerken mit GRI-Mech 3.0 [117] vorhergesagten NO_x-Emissionen werden diese in Abbildung 5.12 mit den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 5.11 verglichen. Hierfür sind Ergebnisse aus den Simulationen im Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerk herangezogen worden: einerseits die Emissionen der hypothetischen Referenzflamme mit erweiterter Löschgrenze (1. Stufe) und andererseits die Emissionen aus der verdünnten Verbrennung nach einem Mischungsprozess von Reaktanden und Produkten (2. Stufe), wobei der Produktausbrand gewählt worden ist, mit dem die höchsten χ_{NO_x} berechnet worden waren. Abbildung 5.12 zeigt be-

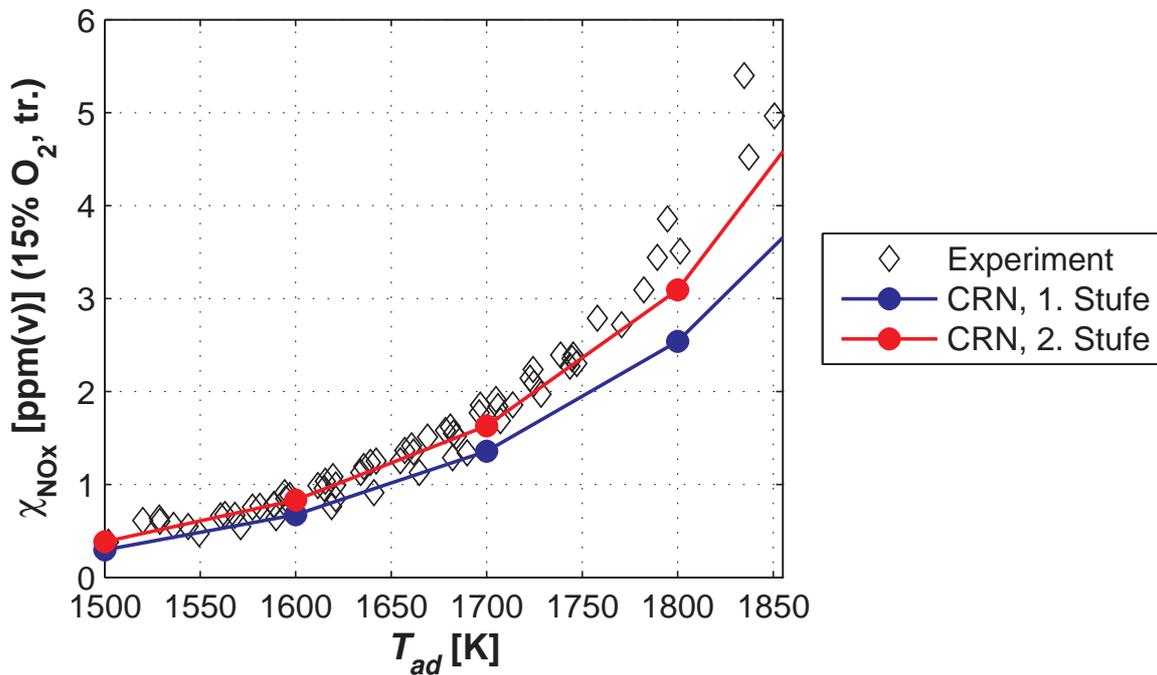


Abbildung 5.12: Vergleich der im Experiment gefundenen NO_x -Emissionen des VZPM (s. Abb. 5.11) mit den durch Simulation in der ersten und zweiten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes unter Verwendung von GRI-Mech 3.0 [117] vorhergesagten Emissionswerten

sonders für niedrigere adiabate Flammentemperaturen eine sehr gute Übereinstimmung der Simulation der 2. Stufe mit dem Experiment. Wie in Abschnitt 3.2.3 dargelegt, werden durch die Simulation einer ganzen Kette von Mischungs- und Verbrennungsprozessen etwas höhere NO_x -Emissionen vorausgesagt. Dies ist insbesondere bei höheren Flammentemperaturen, wo die Gesamtaufenthaltszeit in der heißen Zone für die NO_x -Bildung immer wichtiger wird, für die Nachbildung der experimentellen Werte durch Simulationen relevant. Mit dem Reaktionsmechanismus von Miller und Bowman [83] ist die gezeigte gute Übereinstimmung nicht gegeben.

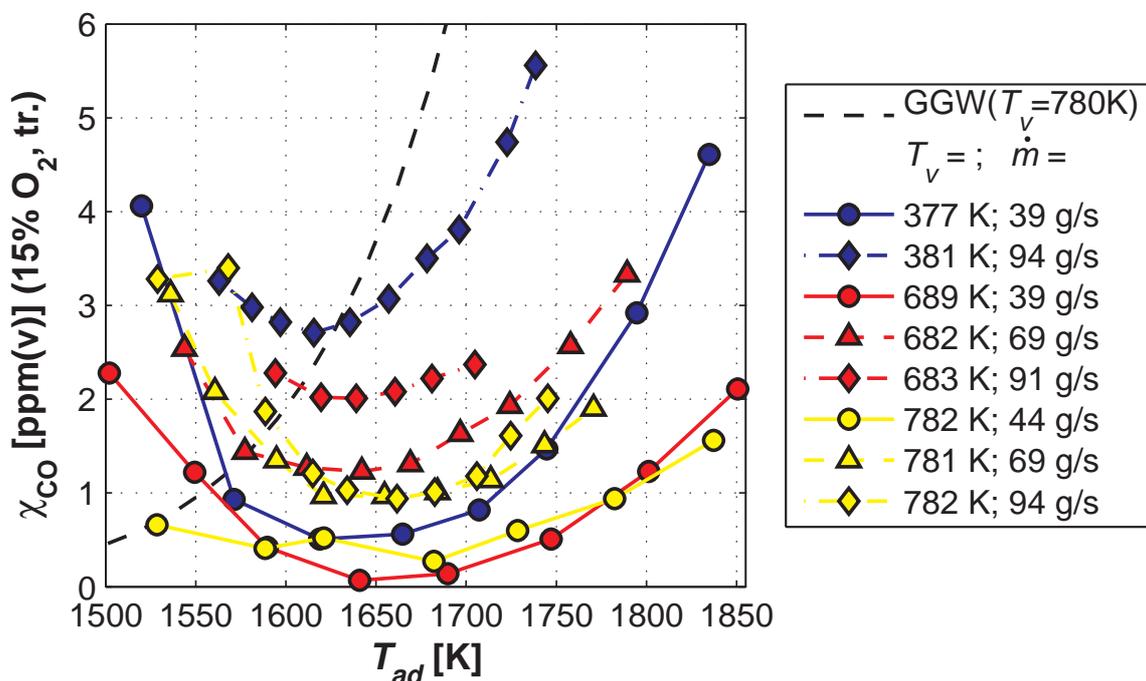


Abbildung 5.13: CO-Emissionen des VZPM in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für verschiedene Vorheiztemperaturen und Frischgasmassenströme bei der 30°-Injektionsrichtung

5.2.3.2 Kohlenmonoxidemissionen

In Abbildung 5.13 sind die CO-Emissionen der Experimentalbrennkammer für die den Daten in Abbildung 5.11 entsprechenden Betriebspunkte in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für ebenfalls die unterschiedlichen Frischgasmassenströme und Vorheiztemperaturen aufgetragen. Es ist auch hier die deutliche Skalierung der CO-Emissionen mit dem Masendurchsatz durch die Brennkammer, die schon in Abbildung 5.9 ersichtlich gewesen ist (bei 30°-Injektoreinstellung), offensichtlich. Darüber hinaus zeigt sich ein ausgeprägter Einfluss der Vorheiztemperatur: steigende T_v bedingen (mit größerer Ausprägung bei hohen Massenströmen) sinkende CO-Emissionen bei gleicher adiabater Flammentemperatur. Ein solcher Effekt ist in Abbildung 5.9 jedoch auf den ersten Blick nicht sichtbar. Dort ist allerdings T_{ad} nicht konstant, sondern durch das Kriterium „nahe der Verlöschgrenze“

gegeben und somit auch von T_V beeinflusst, während letztere auch die mittlere Temperatur der Reaktionszone beeinflusst. Solche Änderungen der Verbrennungstemperatur wirken sich aber deutlich auf die CO-Emissionen aus, wie gleich gezeigt werden wird.

VERGLEICH MIT DEM CO-GLEICHGEWICHTSWERT

Dazu ist in Abbildung 5.13 der CO-Molenbruch $\chi_{\text{CO,GGW}}$ im chemischen Gleichgewicht bei atmosphärischem Druck für die Vorheiztemperatur $T_V = 780$ K in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur (und somit auch vom Luftüberschuss) eingezeichnet. Für geringere Vorheiztemperaturen lägen die entsprechenden Werte etwas höher. Auffällig ist nun, dass für die Mehrzahl der dargestellten Betriebspunkte CO-Emissionen unter dem Gleichgewichtswert, der aber für den maximalen Ausbrand nach (im Prinzip unendlich) langer Reaktionszeit steht, gefunden werden (Analoges wird in [115] berichtet). Dabei ist die Differenz meist größer als die Messunsicherheit $\Delta\chi_{\text{CO}} \approx 1$ ppm(v). Eine Erklärung hierfür ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtsmolenbruches $\chi_{\text{CO,GGW}}(T_{\text{GGW}})$ von der Temperatur T_{GGW} , bei der sich das Gleichgewicht einstellt. Diese wird im Allgemeinen geringer als die adiabate Flammentemperatur sein, da sich eine Brennkammer niemals perfekt isolieren lässt, und insbesondere die Nachbrennkammer im Teststand im Vergleich zur Vorbrennkammer wassergekühlt und nach innen hin nur mäßig thermisch isoliert ist. Daher kühlen die Produktgase dort in einem begrenzten Maße ab, bevor ein Teil davon in die Vorbrennkammer rezirkuliert wird und somit auch dort lokal zu merklich geringeren Mischungstemperaturen führt (siehe dazu auch Kapitel 6).

In Abbildung 5.14 ist $\chi_{\text{CO,GGW}}(T_{\text{GGW}})$ gegen die Gleichgewichtstemperatur T_{GGW} aufgetragen. Diese Berechnung ist für drei unterschiedliche stöchiometrische Frischgas-Zusammensetzungen durchgeführt worden, denen bei $T_V = 780$ K die adiabaten Flammentemperaturen 1675 K, 1650 K und 1625 K entsprechen (gekennzeichnet durch die Symbole \circ , ∇ und \diamond bei hohen Temperaturen). Bei gleichbleibender Stöchiometrie bewirkt eine Abkühlung unter T_{ad} eine ausgeprägte Verschiebung des Gleichgewichtes zu niedrigeren CO-Molenbrüchen. So bewirkt zum Beispiel für $\lambda = 2,51$ eine Abkühlung auf $T_{\text{GGW}} = T_{ad} - 175$ K eine Reduzierung von $\chi_{\text{CO,GGW}}$ um eine Größenord-

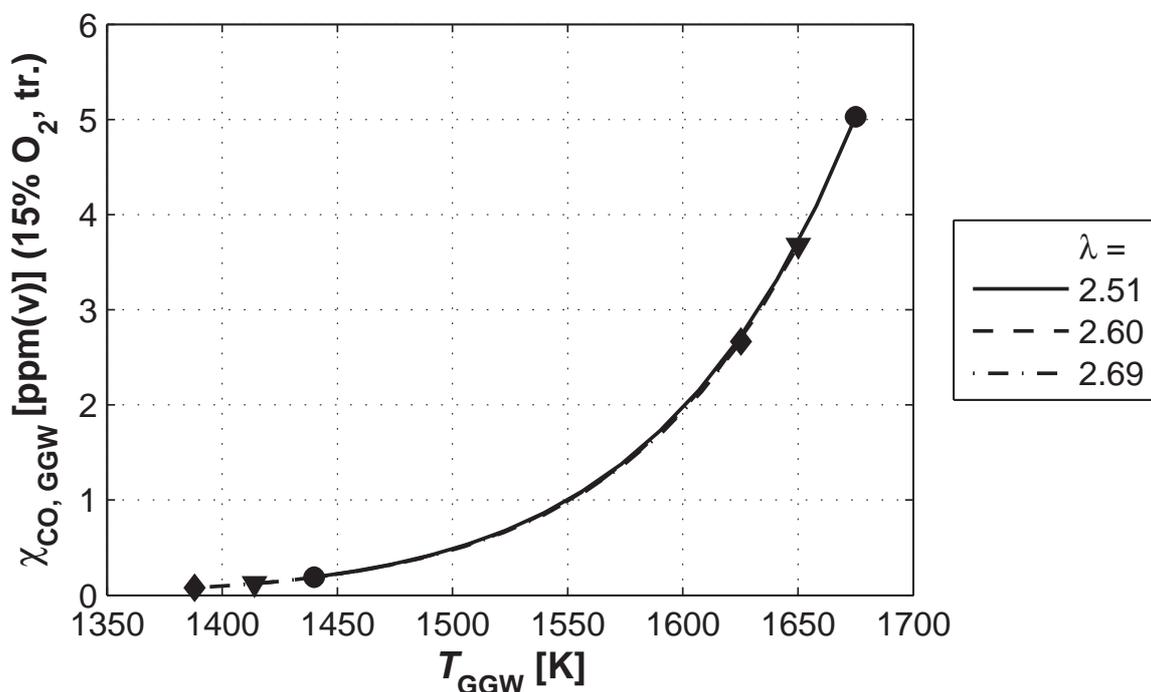


Abbildung 5.14: CO–Molenbruch im chemischen Gleichgewicht der Methanverbrennung bei der Temperatur T_{GGW} für drei unterschiedliche Luftzahlen, denen bei $T_V = 780$ K die adiabaten Flammentemperaturen 1675 K, 1650 K und 1625 K entsprechen; Anfangs– und Endpunkte der Graphen sind durch die Symbole \circ , ∇ und \diamond gekennzeichnet (EQUIL [77], GRI–Mech 3.0 [117])

nung gegenüber dem Wert bei adiabater Prozessführung (Abbildung 5.14). Dies entspricht dem Prinzip von Le Châtelier (Prinzip vom kleinsten Zwang), das besagt, dass bei einer Reduktion der Systemtemperatur das chemische Gleichgewicht in Richtung der exothermen Reaktion, hier also der Oxidation von CO zu CO_2 , verschoben wird. Interessanterweise liegen die Verläufe von $\chi_{CO,GGW}(T_{GGW})$ für die drei Werte von λ praktisch aufeinander. Sie sind mit dem Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117] und der Applikation EQUIL [77] aus dem CHEMKIN–II–Softwarepaket [67] durch Variation der Eintrittstemperatur von 500 K bis 780 K für atmosphärischen Systemdruck berechnet worden.

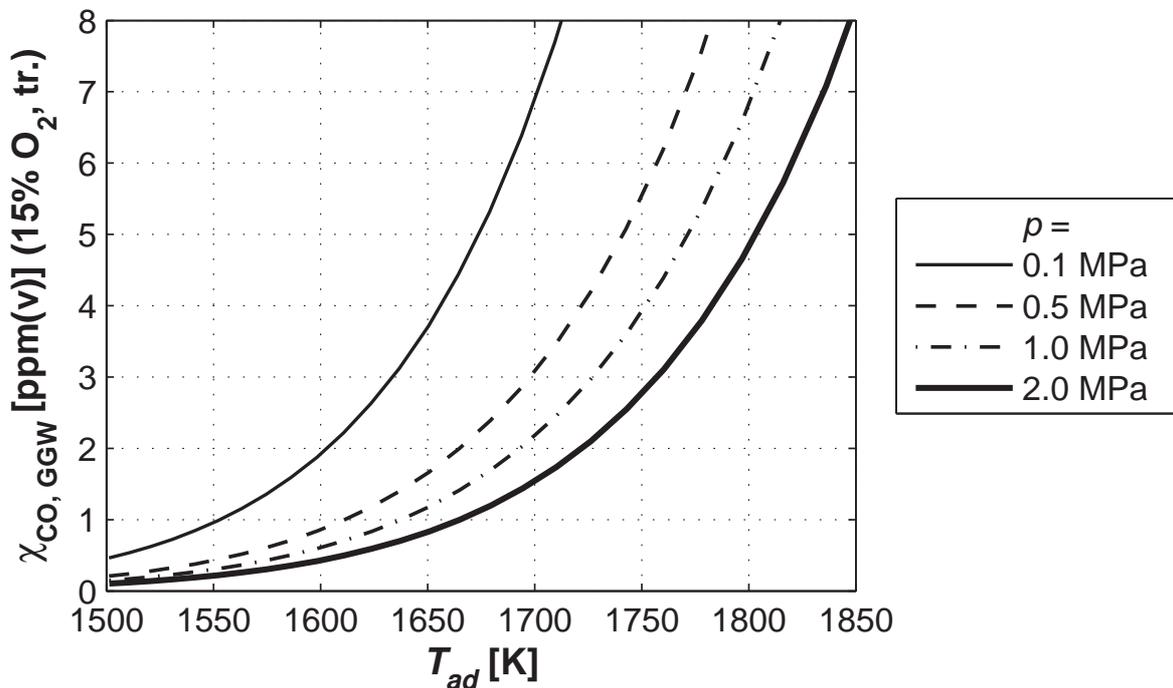


Abbildung 5.15: CO–Molenbruch im chemischen Gleichgewicht der adiabaten Verbrennungsreaktion von Methan in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für unterschiedliche Systemdrücke und $T_V = 780$ K (EQUIL [77], GRI–Mech 3.0 [117])

Folgt man dieser Argumentation, ließen sich die geringen CO–Emissionen in Abbildung 5.13 dadurch erklären, dass die „effektive“ Temperatur der gesamten Reaktionszone bis zur Position der Abgassonde in der Nachbrennkammer um circa 100 K bis 200 K unter der adiabaten Flammentemperatur liegt, wenn gleichzeitig die Annahme getroffen wird, dass das Gleichgewicht annähernd erreicht wird. Dies gilt jedoch so nur für höhere Werte von T_{ad} , wo die CO–Emissionen durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt werden, während bei Annäherung an die magere Verlöschgrenze der CO–Ausbrand reaktionskinetisch kontrolliert ist, und die CO–Emissionen dann deutlich den Gleichgewichtswert übersteigen.

Ebenfalls Ausdruck des Prinzips von Le Châtelier ist die Abnahme von CO–Emissionen mit zunehmendem Systemdruck der Verbrennung. Dies ist in Abbildung 5.15 für $\chi_{\text{CO,GGW}}$ exemplarisch dargestellt. Darin ist zu erkennen,

dass schon bei der Anwendung des VZPM in Kleingasturbinen mit relativ geringem Druckverhältnis auch nahe der mageren Verlöschgrenze nochmals deutlich geringere CO-Emissionen erwartet werden dürfen, weil sowohl der Gleichgewichtswert niedriger liegt, als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten auf Grund der erhöhten volumetrischen Teilchenzahldichte der Reaktanden ansteigt (was die verringerten Radikalkonzentrationen kompensiert, siehe Abschnitt 3.2.2). Somit kann sich die Auslegung des Prozesses für Gasturbinen zum großen Teil auf die NO_x-Vermeidung und Betriebsflexibilität konzentrieren.

5.3 Emissionsverhalten bei technischer Vormischung

Wie schon früher dargelegt, ist es aus Gründen der Betriebssicherheit in Gasturbinen nicht möglich, lange Vormischstrecken mit relativ großen, mit brennbarem Gemisch gefüllten Volumina zur perfekten Vormischung der Reaktanden zu verwenden. Somit ist die Entwicklung eines technischen Vormischers mit relativ kurzer Mischlänge ein wichtiger Schritt hin zur Anwendung. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Tests mit den Wirbel-Vormischinjektoren (WVMI, bereits in Abschnitt 4.2 vorgestellt) an der VZPM-Experimentalbrennkammer präsentiert. Dabei sind die Auswirkungen der nur begrenzten Vormischungsqualität, die mit den WVMI erreichbar ist, auf das Emissions- und auch Betriebsverhalten untersucht worden. Alle Tests sind mit der 30°-Frischgas-Injektionsrichtung durchgeführt worden. Als Einflussparameter wird im Folgenden neben dem Impulsstromdichtenverhältnis j von Brennstoff- und Luftströmung der Durchmesser d_D der Brennstoffdüse im WVMI betrachtet.

Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf den Tests mit Erdgas als Brennstoff (Abschnitt 5.3.1). Zum weiteren Vergleich und noch sensitiveren Test der WVMI-Vormischqualität sind auch Erdgas-Wasserstoff-Mischungen, die in Relation zum Erdgas deutlich reaktiver sind und daher bei imperfekter Vormischung höhere NO_x-Emissionen erwarten lassen, verwendet worden (Abschnitt 5.3.2). Diese dienen als Modellbrennstoff für wasserstoffhaltige Synthesegase wie sie z.B. bei der Vergasung von Biomasse entstehen und erlauben

somit eine Aussage über das Emissionsverhalten des VZPM bei Verwendung solcher Brennstoffe. Im Übrigen ist es nicht notwendig, für den für die Nutzung von Biomasse in Gasturbinen naheliegenden Brennstoff Biogas gesondert die Emissionscharakteristika zu untersuchen, da es sich bei diesem im Wesentlichen um „verdünntes Erdgas“ handelt (40...75% CH₄, 25...60% CO₂, molar) [15]. Und aus früheren Studien [22, 108] ist bekannt, dass entsprechend verdünnte Brennstoffe das Erreichen des flammenlosen, verdünnten Verbrennungsregimes begünstigen und insbesondere zu geringeren NO_x-Emissionen führen. Dies gilt analog für andere niederkalorige Brenngase ähnlicher Zusammensetzung wie Klär- und Deponiegase. Somit stellen für diese Brennstoffe die mit Erdgas erzielten Emissionen in gewisser Weise die Obergrenze dar.

5.3.1 Betrieb mit Erdgas

5.3.1.1 Optimale Brennstoffdüse: $d_D = 2,5$ mm

Abbildung 5.16 zeigt, dass mit dem Brennstoffdüsendurchmesser $d_D = 2,5$ mm bei den Vorheiztemperaturen 680 K und 780 K, auf die hin die WVMi optimiert worden waren, die NO_x-Emissionen gegenüber dem Fall der perfekten Vormischung (Abb. 5.11) nicht ansteigen. Bei diesen Vorheiztemperaturen liegen die jeweiligen $T_{ad}-\chi_{NO_x}$ -Kurven für technische bzw. perfekte Vormischung relativ zueinander innerhalb des Bereiches der Messunsicherheit von $\Delta T_{ad} \approx (15...20)$ K und $\Delta \chi_{NO_x} \approx 0,1$ ppm(v). Das bedeutet, dass die Verwendung eines gasturbinentauglichen Vormischungssystems – bei korrekter Auslegung – die Möglichkeit der VZPM-Testbrennkammer, sub-1-ppm(v) NO_x-Emissionen zu erreichen, nicht negativ beeinflussen muss.

Nur für den Fall geringer Vorheiztemperatur und geringen Frischgasmassenstromes (380 K; 39 g/s) finden sich im Vergleich zur perfekten Vormischung deutlich erhöhte NO_x-Emissionen bei adiabaten Flammentemperaturen über 1650 K. Dies wird auch durch Abbildung 5.17 gut illustriert. Dort sind die in Abbildung 5.16 schon gezeigten Messpunkte zum Vergleich mit allen bei perfekter Vormischung jemals gewonnenen Messergebnissen unterlegt wor-

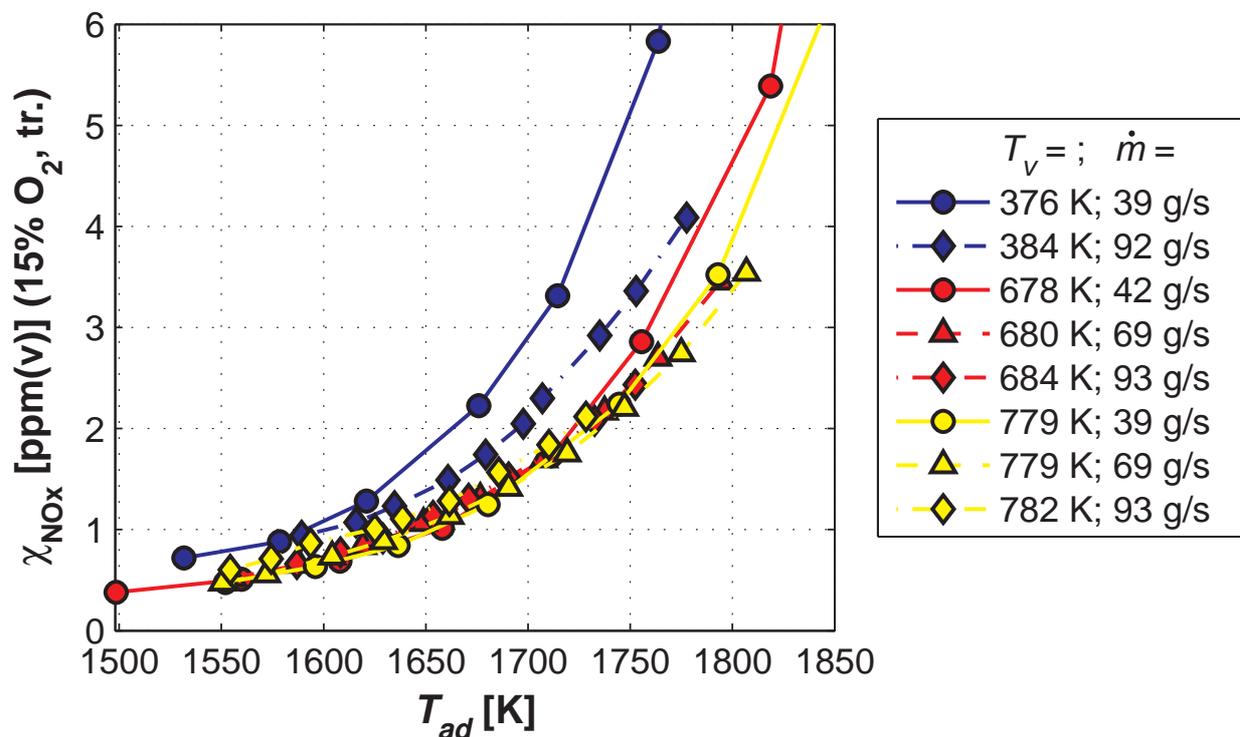


Abbildung 5.16: NO_x -Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für verschiedene Vorheiztemperaturen und Frischgasmassenströme bei der 30° -Injektionsrichtung

den. Wird nun bei $T_V = 380$ K der Frischgasmassenstrom auf 92 g/s erhöht, so werden die Unterschiede zwischen den NO_x -Emissionen bei technischer und perfekter Vormischung merklich geringer. In Abbildung 5.16 bleibt aber eine Differenz sichtbar. In Abbildung 5.17 wird dies jedoch relativiert, da diese Messpunkte hier gerade am Rand des Streubereiches der Emissionen mit perfekter Vormischung liegen. Allerdings ist hinzuzufügen, dass dieser obere Rand des Streubereiches durch Messungen gegeben ist, die im Gegensatz zu allen anderen an einem einzigen Tag durchgeführt worden sind, so dass eine möglicherweise erhöhte Unsicherheit in der Bestimmung von T_{ad} im Nachhinein nicht ausgeschlossen werden kann. Alles in allem ist aber festzustellen, dass auch bei niedriger Vorheiztemperatur, für die die WMI gar nicht ausgelegt worden waren, NO_x -Emissionen unter 1 ppm(v) erzielbar sind, wenn die

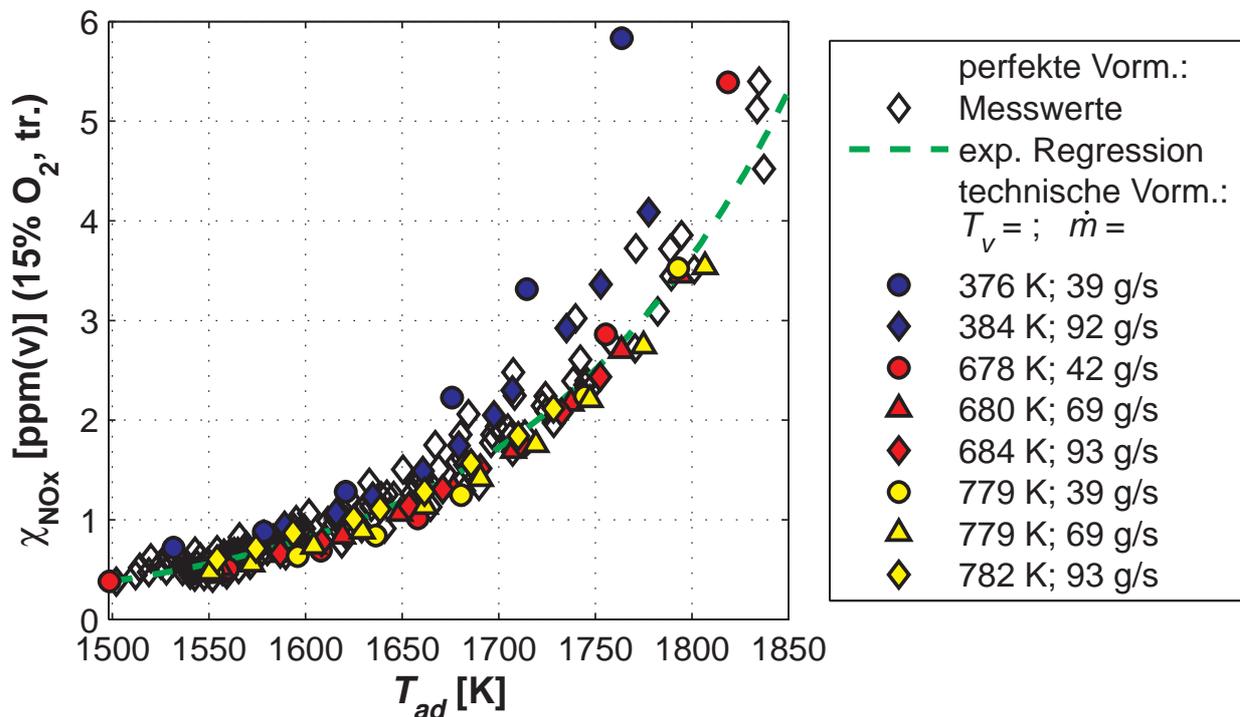


Abbildung 5.17: NO_x-Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm, im Vergleich zu einigen Messungen bei perfekter Vormischung, für die auch die exponentielle Regressionsfunktion eingezeichnet ist (30°-Injektionsrichtung)

adiabate Flammentemperatur unter 1600 K (anstatt 1630 K bei hoher Vorheizung) gehalten wird.

In Abbildung 5.17 ist als gestrichelte Linie auch die exponentielle Regressionsfunktion der T_{ad} - χ_{NO_x} -Messdatenpaare bei perfekter Vormischung eingezeichnet (siehe Gleichung (5.12)). Diese Funktion kann nun verwendet werden, um aus den NO_x-Emissionen bei technischer Vormischung mit den WVMi auf die für die jeweilige NO_x-Bildung effektiv auftretende Verbrennungstemperatur T_{eff, NO_x} zu schließen. Diese entspricht sozusagen einer höheren adiabaten Flammentemperatur, die die aufgrund von Brennstoff-Luft-Ungemischtheiten auftretenden Temperaturspitzen in der Reaktionszone fassbar macht. T_{eff, NO_x} ist in Abbildung 5.18 für die Ergebnisse bei Verwendung des Brennstoffdüsendurchmessers $d_D = 2,5$ mm gegen die adiabate Flammentemperatur aufgetragen. Für die hohen Vorheiztemperaturen sind

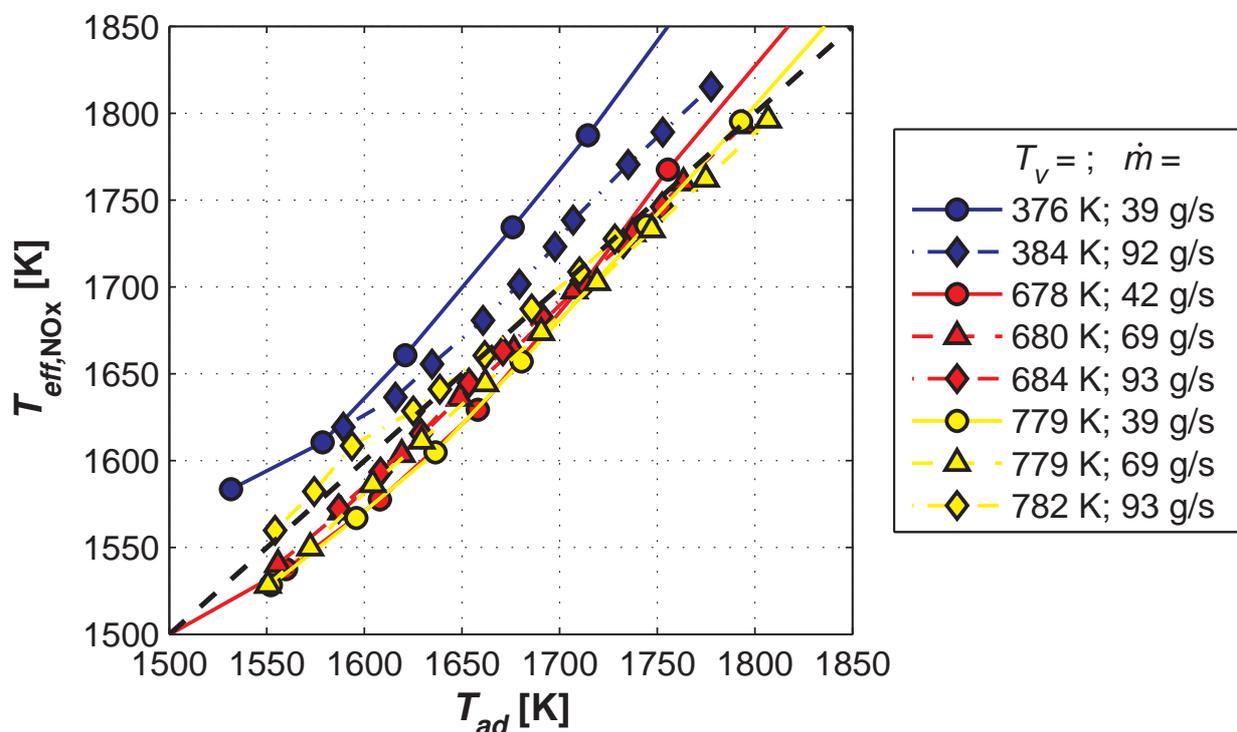


Abbildung 5.18: Mit Hilfe der Regressionsfunktion aus Abbildung 5.17 aus den NO_x-Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm berechnete, für die NO_x-Bildung effektive Temperatur (30°-Injektionsrichtung)

die Abweichungen von T_{ad} gering. Für den Fall geringer Vorheizung (380 K) und geringen Frischgasmassenstromes zeigen sich, entsprechend seiner gegenüber der perfekten Vormischung deutlich erhöhten NO_x-Emissionen, auch merklich über T_{ad} liegende Werte von $T_{eff,NOx}$. Bei höheren Flammentemperaturen steigt die Differenz auf etwa 100 K an, was für die NO_x-Bildung wesentlich ist. Entsprechend der bei gleicher Vorheiztemperatur von 380 K und hohem Massenstrom vom 92 g/s gefundenen niedrigeren NO_x-Emissionen liegt auch die effektive Verbrennungstemperatur deutlich näher an T_{ad} . Die Differenzen bleiben dabei unter 50 K.

EINFLUSSPARAMETER AUF DEN PROZESS DER VORMISCHUNG

Dass sich die Befunde bei nicht-optimiertem Brennstoffdüsendurchmesser anders darstellen, wird später noch gezeigt werden. Zunächst soll noch auf

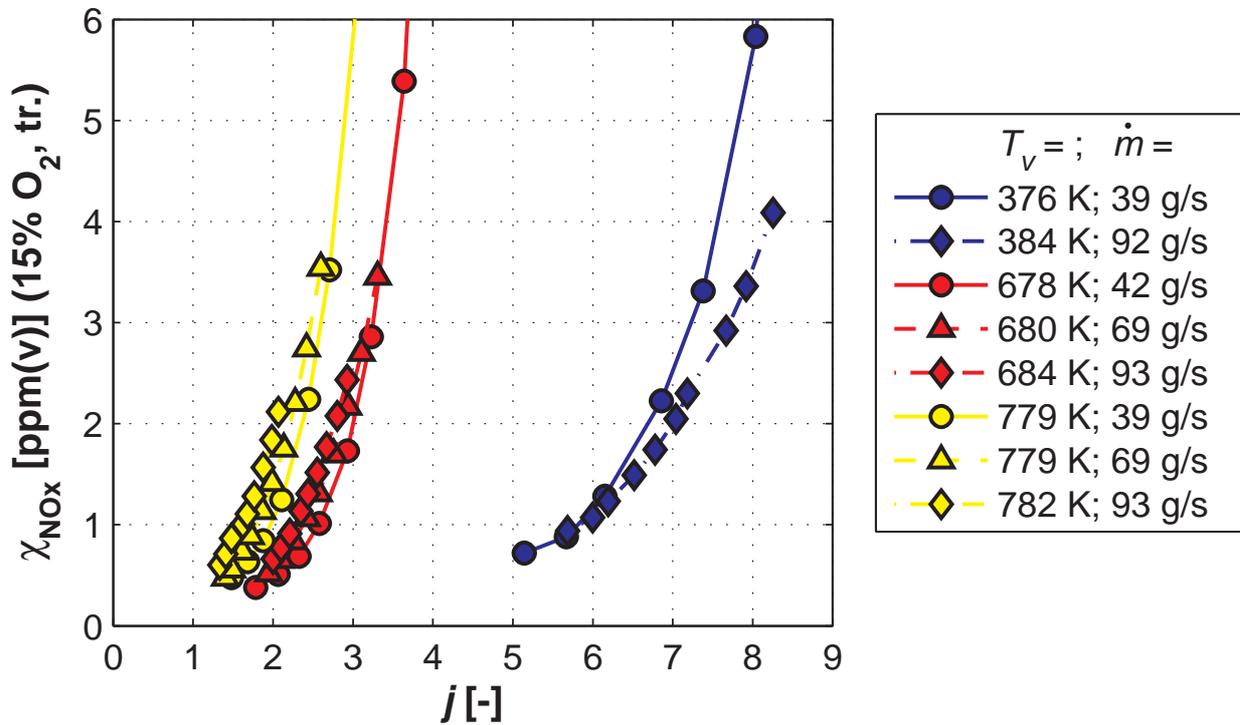


Abbildung 5.19: NO_x -Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm in Abhängigkeit vom WVM I-Impulsstromdichteverhältnis (und damit implizit auch von der adiabaten Flammentemperatur) für verschiedene Vorheiztemperaturen und Frischgasmassenströme bei der 30° -Injektionsrichtung

die Mechanismen, die die Qualität der Vormischung und damit die NO_x -Emissionen beeinflussen eingegangen werden.

In der bisherigen Analyse der NO_x -Emissionscharakteristik des VZPM mit technischer Vormischung durch die WVM I ist der Einfluss des Impulsstromdichteverhältnisses j der Brennstoff- und Luftströme im WVM I (siehe Abschnitt 4.2 und Gleichung (4.6)) noch nicht betrachtet worden. Zu diesem Zweck sind nun in Abbildung 5.19 die NO_x -Emissionen gegen j aufgetragen. Um die Werte von j präzise zu bestimmen, sind die Geschwindigkeiten und Massendichten des Brennstoffstrahls und der Luftströmung an jedem Betriebspunkt unter Berücksichtigung der Wärmeübertragung vom aufgeheiz-

ten Luftversorgungsstrang zu den Brennstoffleitungen und der Druckverluste in den Leitungen berechnet worden [56, 70, 88].

Abbildung 5.19 zeigt, dass für die hohen Werte der Luftvorheizung, bei denen die NO_x -Emissionen praktisch nicht vom perfekt vorgemischtem Fall abweichen, die meisten Betriebspunkte Impulsstromdichteverhältnisse im Intervall $1 < j < 3$ aufweisen, wo auch die Ungemischtheiten in den Wasserkanal-Tests (siehe Abb. 4.7) nicht sehr vom Optimum bei $j \approx 1$ abweichen.

Die Betriebspunkte mit niedriger Luftvorheizung liegen jedoch bei wesentlich zu großen Impulsstromdichteverhältnissen von $j > 5$ (Abb. 5.19) – und die NO_x -Emissionen sind höher als bei perfekter Vormischung der Reaktanden. Interessanterweise weichen die Impulsstromdichteverhältnisse des Falles „niedrige Vorheiztemperatur/hohes Massenstrom“ etwas mehr vom Optimum ab als die j des „niedrige Vorheiztemperatur/niedriger Massenstrom“-Falles. Dies sollte auf den ersten Blick in höheren NO_x -Emissionen resultieren, aber das genaue Gegenteil ist beobachtet worden (Abb. 5.16). Für die Erklärung dieses Verhaltens müssen zusätzlich weitere Effekte stromab der WVM betrachten werden, die zumindest eine teilweise Kompensation der auf Grund ungünstiger j schlechteren WVM-Performance ermöglichen:

1. In den in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Berechnungen zur Reaktionskinetik war gefunden worden, dass die Zündverzugszeiten gut mit der lokalen Temperatur der Reaktanden-Produkte-Mischung in der Brennkammer korrelieren. Daher bedeutet eine geringere Eintrittstemperatur der Reaktanden in die Brennkammer, dass eine größere Menge heißer Reaktionsprodukte zugemischt werden muss, bevor das Temperaturniveau für die Selbstzündung erreicht ist. Werden sonst alle relevanten Einflüsse konstant gehalten, führt eine verringerte Luftvorheiztemperatur T_V also zum Einsetzen der Verbrennungsreaktionen erst nach einer vergrößerten Strömungslänge in der Brennkammer, was einer zusätzlichen virtuellen Vormischungsstrecke und damit besserer Vormischung gleichkommt.
2. In Abschnitt 3.1.2 war in CFD-Simulationen festgestellt worden, dass für $T_V = 700 \text{ K}$ bei Variation des Frischgasmassenstroms von 44 g/s bis 132 g/s sich das Strömungsfeld in der Vorbrennkammer nur we-

nig ändert. Der Grund hierfür ist, dass die Reynolds-Zahlen durchweg über dem kritischen Wert liegen, ab dem die Strömungsfelder für die unterschiedlichen Massendurchsätze in erster Näherung selbstähnlich sind [104]. Dies bedeutet, dass die turbulenten Mischungsprozesse mit dem Durchsatz skalieren. Damit nimmt die Intensität der turbulenten Mischung zwischen Reaktanden und Produkten in gleichem Maße wie der Massenstrom zu und die Strömungslängen bis zum Erreichen eines selbstzündfähigen Reaktanden-Produkte-Gemisches bleiben annähernd konstant (sofern die Aufenthaltszeit zwischen zwei Mischungsprozessen nicht so weit verringert wird, dass der dazwischen erzielte Ausbrand wesentlich abnimmt). Allerdings bleibt die chemische Reaktionskinetik von Änderungen des Durchsatzes unbeeinflusst – und damit auch die von ihr bestimmte Größe der Zündverzugszeit vom Erreichen des reaktiven Gemisches bis zur tatsächlichen Zündung. Daher nimmt die Strömungslänge, die ein Fluidballen bei ansteigendem Massenstrom und damit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Selbstzündzeit zurücklegt, zu, was bedeutet, dass sich die Zünd- und Reaktionszone mit steigendem Massendurchsatz vom WVMi-Austritt weiter stromab verlagert. Innerhalb dieser zusätzlichen Strömungslänge können dann noch bestehende Ungemischtheiten vor der Zündung durch turbulente Prozesse weiter ausgeglichen werden.

Dass für das Strömungsfeld der Frischgasstrahlen die Selbstähnlichkeit auch bei geringerer Vorheizung gilt, zeigt sich durch folgende Überlegung: Wird T_V reduziert, so nimmt die kinematische Viskosität des Frischgases im Vergleich zur Zunahme seiner Massendichte überproportional ab, so dass die auf den WVMi-Austrittsdurchmesser bezogene Reynolds-Zahl des Frischgasstrahls trotz der reduzierten Injektionsgeschwindigkeit zunimmt. Somit liegt auch bei niedriger Luftvorheizung besagte Reynoldszahl über dem kritischen Wert für das Auftreten der Selbstähnlichkeit [104, 138].

In der Konsequenz führen diese beiden Effekte dazu, dass, noch bevor die Verbrennungsreaktionen so weit fortgeschritten sind, dass die NO_x -Bildung einsetzt, die lokalen Luftzahlfluktuationen nach dem WVMi-Austritt noch in

der Brennkammer so weit ausgemischt werden können, dass es überhaupt möglich ist, mit der geringen Luftvorheizung auf 380 K $\chi_{\text{NO}_x} < 1$ ppm(v) zu erreichen. Sie kompensieren zu einem gewissen Grad die wegen der hohen Werte von $j > 5$ schlechtere WVMI-Mischungsqualität. Offensichtlich ist es der durch den zweiten der beiden aufgeführten Effekte verringerte Wert der Damköhler-Zahl (vergl. Gleichung (5.1)), der dafür verantwortlich ist, dass die NO_x -Emissionen im Fall des größeren Massenstromes trotz etwas schlechteren Werten von j besser sind (vergl. Abb. 5.19).

Der generelle Trend, dass sich die nur begrenzte Qualität der Vormischung durch die WVMI besonders bei hohen adiabaten Flammentemperaturen durch erhöhte NO_x -Emissionen bemerkbar macht, kommt durch den ersten der oben beschriebenen Effekte zustande. In den in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Untersuchungen zur Reaktionskinetik war gezeigt worden, dass der Anteil an heißen Produkten in einer initialen Reaktanden-Produkte-Mischung, der zum Erreichen einer vorgegebenen Zündverzugszeit notwendig ist, erheblich abnimmt, wenn die adiabate Flammentemperatur angehoben wird (Abb. 3.12). Damit findet die Zündung des Frischgases früher statt, die Zündzone rückt sozusagen näher an den WVMI-Austritt heran und damit in einen Bereich größerer Ungemischtheiten. Somit reduziert die zunehmende Reaktivität der Mischung die effektive Vormischlänge der Reaktanden mit dem Resultat stark zunehmender NO_x -Emissionen. Dadurch ist auch zu erklären, dass, wie in den Abbildungen 5.17 und 5.19 zu erkennen, die NO_x -Emissionen der VZPM-Testbrennkammer keine ausgeprägte Sensitivität auf die begrenzte Vormischungsqualität der WVMI zeigen, solange die adiabate Flammentemperatur gering bleibt und die Abweichung des Impulsstromdichteverhältnisses vom Optimum bei $j \approx 1$ nicht zu groß wird.

Dies gilt unter Verwendung des Durchmessers $d_D = 2,5$ mm der Brennstoffdüse im Wirbel-Vormischinjektor. Wie in Abschnitt 4.2 schon angesprochen, ist der Brennstoffdüsendurchmesser aber – auch unabhängig von seinem Einfluss auf das Impulsstromdichtenverhältnis – ein wesentlicher Einflussparameter auf die WVMI-Performance. Daher ist es interessant, zusätzlich die mit einem Düsendurchmesser $d_D = 3,2$ mm erzielte NO_x -Emissionscharakteristik der Testbrennkammer zu betrachten, da somit sowohl die Sensitivität der Vor-

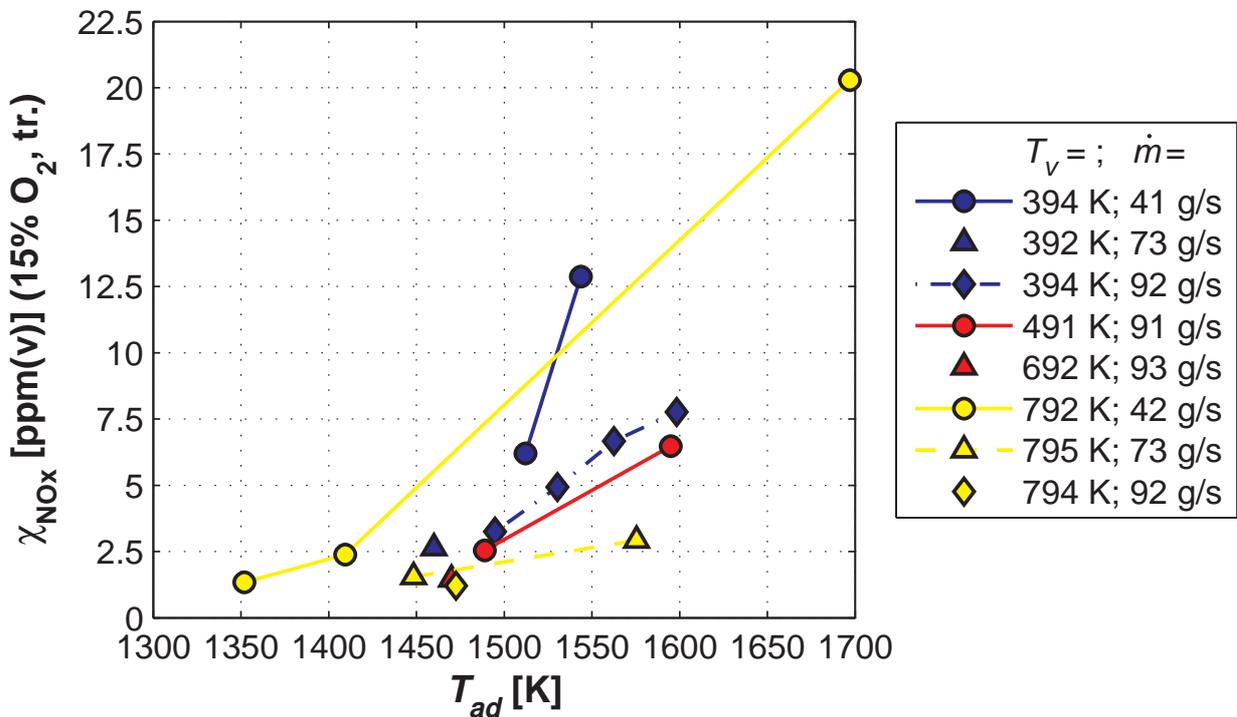


Abbildung 5.20: NO_x-Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 3,2$ mm in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur für verschiedene Vorheiztemperaturen und Frischgasmassenströme bei der 30°-Injektionsrichtung

mischqualität auf j als auch auf d_D getestet werden kann.

5.3.1.2 Vergleichsfall: $d_D = 3,2$ mm

In Abbildung 5.20 sind die mit $d_D = 3,2$ mm erzielten NO_x-Emissionen gegen T_{ad} aufgetragen. Zwei Sachverhalte sind auffällig: Mit diesem Brennstoffdüsendurchmesser sind im untersuchten Betriebsbereich keine NO_x-Emissionen unter 1 ppm(v) (15% O₂, trocken) mehr erzielbar; bei $T_{ad} = 1600$ K sind gar im Vergleich zum kleineren Düsendurchmesser etwa siebenfach höhere NO_x-Emissionen zu verzeichnen. Und es wurden mittlere adiabate Flammentemperaturen bis hinab zu 1350 K erreicht. Offensichtlich hat durch die Vergrößerung des Düsendurchmessers die Qualität der Vormischung wesentlich abgenommen – die Versuche im Wasserkanal lassen eine Zunahme

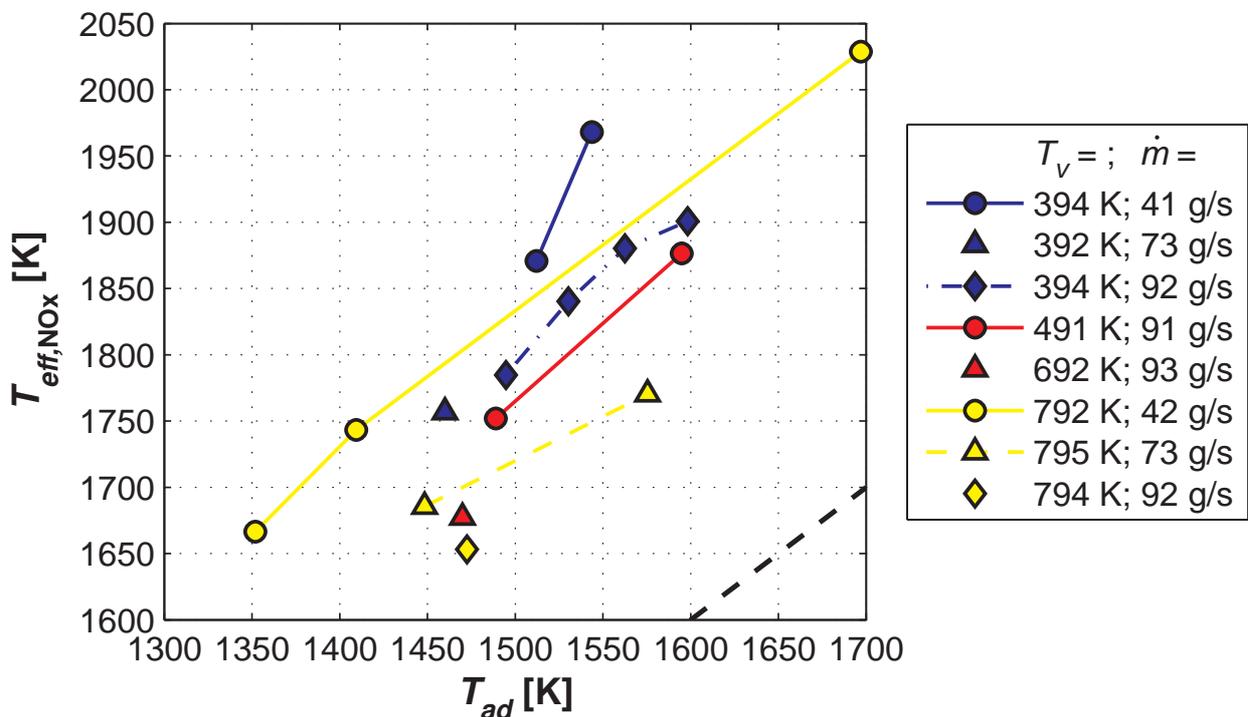


Abbildung 5.21: Mit Hilfe der Regressionsfunktion aus Abbildung 5.17 aus den NO_x -Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 3,2$ mm berechnete, für die NO_x -Bildung effektive Temperatur (30° -Injektionsrichtung)

der normierten Ungemischtheit am WVMI-Austritt um etwa 50% erwarten (vergleiche Abschnitt 4.2) –, so dass im Vergleich zur mittleren Luftzahl noch deutlich fettere Bereiche bis zum Erreichen der Selbstzündung erhalten bleiben. Der Grund hierfür ist wohl, dass ein fetteres Gemisch der Beimischung von wesentlich weniger heißen Reaktionsprodukten bedarf, um zur schnellen Selbstzündung zu gelangen (vergleiche Abschnitt 3.2.2), und somit bereits nach einer kürzeren Strömungslänge zündet, was die effektive Vormischstrecke verringert.

Damit ist auch die scheinbare Erweiterung der mageren Verlöschgrenze zu erklären, denn die lokalen Flammentemperaturen liegen noch deutlich über der mittleren adiabaten Flammentemperatur. Um diese Hypothese zu beweisen, ist wieder aus den gemessenen χ_{NO_x} durch den Vergleich mit dem Fall der perfekten Vormischung der Reaktanden auf die (für die NO_x -Bildung) effekti-

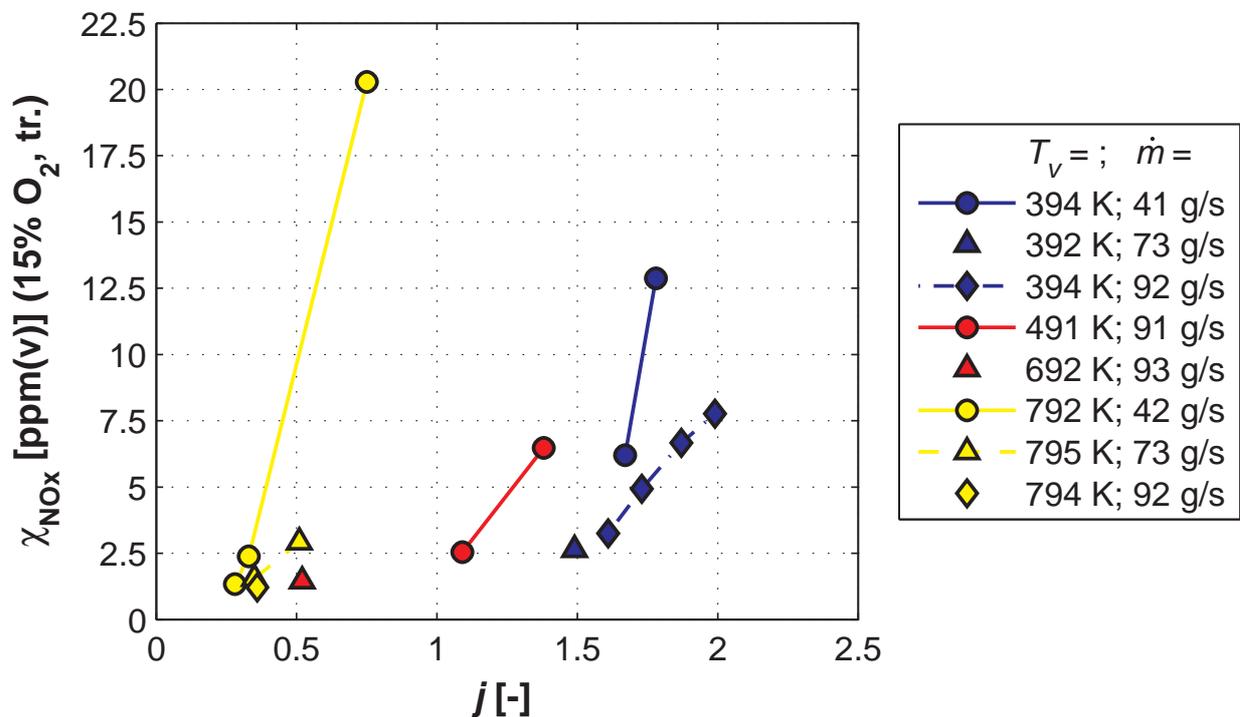


Abbildung 5.22: NO_x-Emissionen des VZPM bei technischer Vormischung mit $d_D = 3,2$ mm in Abhängigkeit vom WVMI-Impulsstromdichteverhältnis (und damit implizit auch von der adiabaten Flammentemperatur) für verschiedene Vorheiztemperaturen und Frischgasmassenströme bei der 30°-Injektionsrichtung

ven Temperaturen T_{eff,NO_x} geschlossen worden. Diese sind in Abbildung 5.21 aufgetragen. Im besten Fall, bei höchster Luftvorheizung und hohem Frischgasmassenstrom, liegt die effektive Temperatur noch um circa 200 K über der mittleren adiabaten Flammentemperatur T_{ad} .

Auch für $d_D = 3,2$ mm ist in den Abbildungen 5.20 und 5.21, wenn Betriebspunkte mit ähnlichem T_{ad} betrachtet werden, der positive Einfluss höherer Frischgasmassenströme auf die Qualität der Vormischung zu erkennen. Bei gleichbleibender Vorheiztemperatur und adiabater Flammentemperatur (und damit auch gleichbleibender Luftzahl) ändert sich das Impulsstromdichteverhältnis j mit dem Frischgasmassenstrom nicht, so dass die Effekte von \dot{m} und j auf die Vormischungsqualität und somit auf χ_{NO_x} getrennt be-

trachtet werden können. In Abbildung 5.22 sind die NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von j gezeigt. Sie zeigt, dass es für eine gute WVMI-Performance nicht ausreicht, Impulsstromdichteverhältnisse von $j \approx 1$ einzustellen – offensichtlich darf der Brennstoffdüsendurchmesser im Verhältnis zum WVMI-Innendurchmesser nicht zu groß werden. Mit $d_D = 2,5$ mm und damit $d_D/d_I = 0,125$ konnten schließlich sehr gute Ergebnisse erzielt werden, während sich hier mit $d_D/d_I = 0,160$ bereits wesentlich schlechtere Vormischqualitäten ergeben. Des weiteren zeigt Abbildung 5.22, dass man den im Verhältnis zur Größe des Wirbelpaares im WVMI zu groß gewählten Querschnitt des Brennstoffstrahles nicht durch kleine Werte von j kompensieren kann. Dass hier bei $j < 0,5$ die kleinsten Werte von χ_{NO_x} gemessen worden sind, liegt nur am äußerst niedrigen Wert der globalen adiabaten Flammentemperatur T_{ad} . Dazu zeigt Abbildung 5.21, dass auch bei diesen Betriebspunkten die effektive Temperatur noch sehr deutlich erhöht ist. Diese effektive Temperaturerhöhung bleibt z.B. für „ $T_V = 792$ K; $\dot{m} = 42$ g/s“ von $j = 0,28$ bis $j = 0,75$ praktisch konstant.

Der Effekt des Frischgasmassenstromes ist anhand der Betriebspunkte mit $T_V = 390$ K beim Vergleich von niedrigen mit hohen Frischgasmassenströmen gut zu sehen (vergleiche Abbildungen 5.20 und 5.22). Während χ_{NO_x} beim niedrigen Massenstrom recht kräftig mit T_{ad} ansteigt, fällt dieser Anstieg bei hohem Massenstrom merklich geringer aus, und die Werte liegen auch insgesamt unter denen bei kleinem Massenstrom. Dabei steigt zwar mit T_{ad} auch j an, bleibt aber im Bereich $j < 2$, wo sein Einfluss auf die Ungemischtheit am WVMI-Austritt noch relativ klein bleibt.

5.3.1.3 Folgerungen und Bemerkungen

Einerseits konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zum Brennstoffdüsendurchmesser $d_D = 2,5$ mm ($d_D/d_I = 0,125$) der Durchmesser $d_D = 3,2$ mm ($d_D/d_I = 0,160$) für die bestehenden Wirbel-Vormischinjektoren an der VZPM-Experimentalbrennkammer nicht gut geeignet ist. Andererseits ist dennoch für den größeren Düsendurchmesser eine technische Nutzung denkbar. Denn durch die auf Grund der zunehmenden Ungemischtheit und

der daraus resultierenden „heißen Strahlen“ in der Reaktionszone um über 150 K zur mageren Seite verschobene magere Verlöschgrenze ist eine wesentlich höhere Flexibilität des Gasturbinen-Betriebes im Teillastbereich möglich. Dazu könnte um die Brennstoffdüse mit optimalem Durchmesser eine Art zuschaltbarer konzentrischer Ringspalt zur Erweiterung des Düsenquerschnitts vorgesehen werden. Dieses Zuschalten könnte nahe der bei perfekter Vormischung gegebenen mageren Verlöschgrenze geschehen, so dass dann ein noch magerer Betrieb bei kleinerer thermischer Leistung möglich wird. Somit könnte der Pilotbrenner ersetzt und auch im Teillastbetrieb relativ geringe NO_x -Emissionen ermöglicht werden (einstellbar durch den effektiven Brennstoffdüsendurchmesser).

Im Rahmen der Analyse der toxischen Emissionen, die unter der Randbedingung der technischen Vormischung mit der VZPM-Testbrennkammer erzielt worden waren, ist auf die detaillierte Darstellung der CO-Emissionen verzichtet worden. Der Grund dafür ist, dass sich mit dem Brennstoffdüsendurchmesser von 2,5 mm im Rahmen der Messunsicherheiten gegenüber dem perfekt vorgemischten Fall praktisch keine Änderungen ergeben. Das ist einsichtig, da sich selbst für die äußerst temperatursensitive NO_x -Entstehung an den meisten Betriebspunkten nichts oder vergleichsweise wenig ändert. Für den Düsendurchmesser von 3,2 mm unterscheiden sich die Ergebnisse insofern, als einerseits durch die Erweiterung der Löschgrenze der reaktionskinetisch bedingte Anstieg der CO-Emissionen ebenfalls zu deutlich niedrigeren Werten von T_{ad} verschoben ist. Andererseits steigen auf Grund der höheren effektiven Flammentemperatur die CO-Emissionen bei geringer Luftvorheizung und hohem Massenstrom merklich auf etwas über 10 ppm(v) (15% O_2 , trocken) an, wobei sie im Allgemeinen weiterhin bei niedrigen einstelligen Werten liegen (siehe auch [70]).

Es stellt sich noch die Frage nach der Aussagekraft der Experimente mit der atmosphärischen Brennkammer, wenn doch für die technische Anwendung in der Gasturbine der Betrieb unter erhöhtem Druck relevant ist. Denn nehmen nicht mit steigendem Druck auch die Reaktionsgeschwindigkeiten zu, so dass die Zündung der nicht perfekt gemischten Reaktanden früher, also bei noch größerer Ungemischtheit stattfindet und somit die NO_x -Emissionen eben-

falls zunehmen? Die bereits besprochenen Ergebnisse aus der Untersuchung zur Reaktionskinetik des VZPM stehen dem entgegen: Wie Abbildung 3.15 zeigt, variiert die Gemischtemperatur, die für eine schnelle Zündung nötig ist, nur wenig mit dem Druck, wenn der VZPM im „Radikalen–stabilisierten“ Modus betrieben wird². Das bedeutet, dass praktisch unabhängig vom Druck der gleiche Anteil heißer Verbrennungsprodukte (die bei höherem Druck kleinere Radikalen–Konzentrationen aufweisen) zu den Reaktanden beigemischt werden muss, bevor das Gemisch zündet. Somit wird auch der Bereich der Zündung durch erhöhten Druck nicht wesentlich verschoben. Derartige Verschiebungen können aber durchaus durch eine Variation der Reaktivität des Brennstoffes bewirkt werden, wie der folgende Abschnitt zeigt.

5.3.2 Betrieb mit Erdgas–Wasserstoff–Mischungen

Die Emissionsmessungen mit Erdgas–Wasserstoff–Mischungen als Brennstoff sind nicht nur durchgeführt worden, um die Performance der Wirbel–Vormischinjektoren (WVMI) noch besser beurteilen zu können, sondern vor allem um festzustellen, wie sauber in der VZPM–Testbrennkammer „schwierige“, das heißt reaktivere Brenngase verbrannt werden können. Die höhere Reaktivität dieser Gemische im Vergleich zu Erdgas resultiert zum einen aus der größeren Reaktivität des Wasserstoffs an sich, die sich (abhängig von Druck und Temperatur) in um bis zu mehreren Größenordnungen kleineren Zündverzugszeiten [130] oder um eine Größenordnung höheren Flammengeschwindigkeiten [138] zeigt. Zum anderen werden zusätzlich für den Kohlenwasserstoff–Anteil der Mischung der Zündverzug verringert bzw. die Oxidationsrate erhöht, da durch die Reaktionen des Wasserstoffes deutlich höhere Konzentrationen an Radikalen wie OH oder H im reagierenden Gemisch vorliegen [26, 87, 112]. Daher können auch schon relativ kleine H₂–Anteile die Reaktivität merklich erhöhen [112], so dass schließlich auch die magere Löschgrenze verschoben wird [8, 49].

Diese Veränderungen der Reaktionskinetik zeigen sich auch in der Struktur

²In Betriebszuständen, wo die Verbrennungsprodukte gut ausbrennen, bevor sie auf den nächsten Frischgasstrahl treffen, reduziert sich der durch die Produkte–Beimischung zu erzielende Temperaturhub um ca. 14% (Abb. 3.15).

der Reaktionszonen: Im Vergleich zu reinen Erdgasflammen werden die Flammen mit zunehmender H₂-Zugabe immer kompakter und kürzer [49, 131] und in Prozessen der flammenlosen Verbrennung rückt die Reaktionszone näher an die Frischgasdüsen heran [75] (siehe hierzu auch Anhang A). Das bedeutet insbesondere im Fall der nicht perfekt vorgemischten Reaktanden, dass die Zündung und Reaktion in Gebieten größerer Ungemischtheiten stattfindet. Somit entstehen auch mehr Stickoxide durch den thermischen Mechanismus, da die Verbrennung in fetteren Gebieten mit lokalen Temperaturspitzen abläuft. Dies überkompensiert dann die Reduktion des Fenimore-NO_x, die durch den geringeren Anteil an Kohlenwasserstoffen und damit auch Kohlenwasserstoff-Radikalen zu Stande kommt [87]. Im Übrigen scheint es – zumindest bei erhöhtem Systemdruck (siehe hierzu Anhang B) – nur einen geringen chemischen Effekt der H₂-Zugabe auf die NO_x-Bildung zu geben, solange die adiabate Flammentemperatur niedrig gehalten wird [49]. Insgesamt ist also zu erwarten, dass mit zunehmendem H₂-Anteil in der Mischung die adiabate Flammentemperatur reduziert werden muss, um die NO_x-Emissionen konstant zu halten, was sich mit experimentellen Beobachtungen deckt [75]. Dabei sind dann aber auch bei niedrigen adiabaten Flammentemperaturen auf Grund der höheren Radikalkonzentration und der deshalb schnelleren Oxidation, wie auch des geringeren Kohlenstoff-Elementanteils in der Mischung, die CO-Emissionen besonders niedrig.

Um dies in der VZPM-Experimentalbrennkammer im Betrieb mit Erdgas-Wasserstoff-Mischungen zu untersuchen, ist zum großen Teil die Mischung von 30% Erdgas (davon 98% Methan) und 70% Wasserstoff (volumenanteilig) verwendet worden. Die Tests mit dieser Modellbrennstoffmischung besitzen auch eine Aussagekraft für den Betrieb mit anderen, technisch relevanten Brennstoffmischungen, wenn sich diese Mischungen aus feuerungstechnischer Sicht entsprechen. Nach Burmberger [15] gilt das zum Beispiel für Synthesegase aus Kohle oder Raffinerierückständen mit der Zusammensetzung „35%_{Vol} CO – 45%_{Vol} H₂ – 20%_{Vol} CO₂“ oder für etwas weniger reaktive Synthesegase aus Biomasse wie „20%_{Vol} CO – 20%_{Vol} H₂ – 5%_{Vol} CH₄ – 55%_{Vol} N₂“ oder „35%_{Vol} CO – 27%_{Vol} H₂ – 13%_{Vol} CH₄ – 19%_{Vol} CO₂ – 6%_{Vol} C₃H₈“. Die Zusammensetzungen dieser Synthesegase sind als repräsentative Beispiele zu verstehen, denn im Allgemeinen hängen sie stark von der Prozessführung der

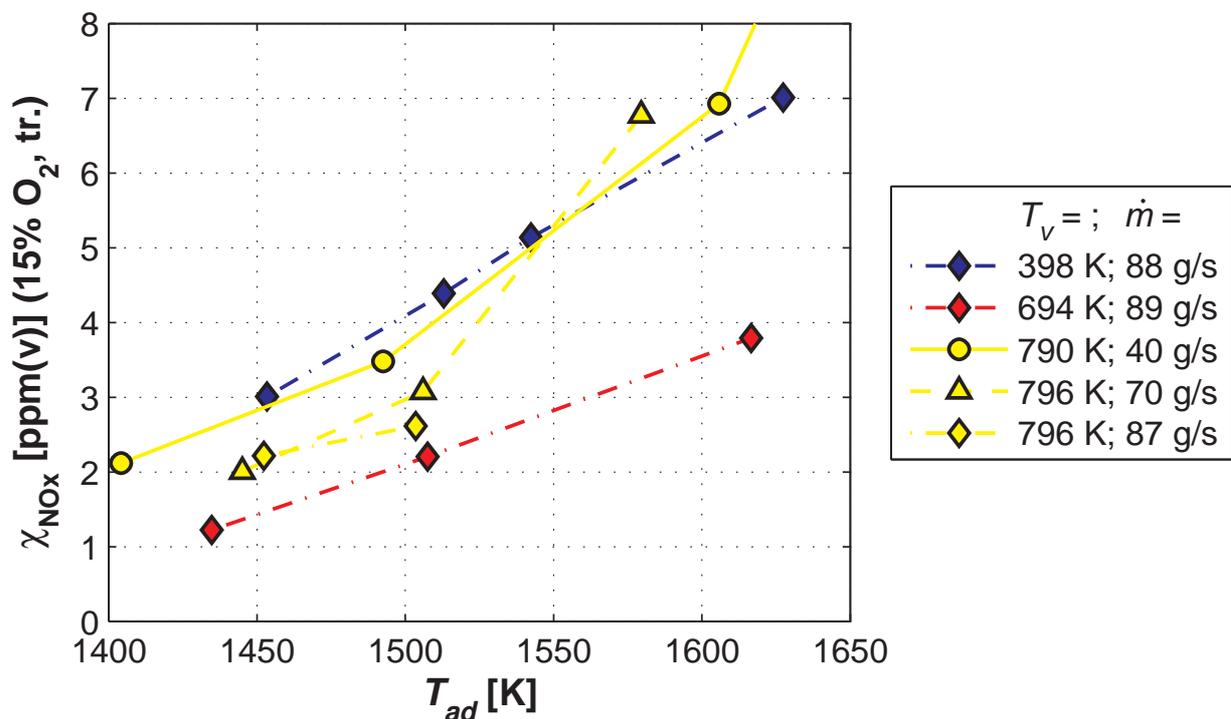


Abbildung 5.23: NO_x -Emissionen des VZPM mit der Brennstoffmischung „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm in Abhängigkeit von T_{ad} für verschiedene Werte von T_V und \dot{m} bei der 30°-Injektionsrichtung

Vergasung ab (Druck, reiner Sauerstoff oder Luft als Oxidator etc.). Ob sich die Modellbrennstoffmischung und die genannten Synthesegase entsprechen, ist durch den Vergleich reaktionskinetischer Parameter wie der laminaren Flammgeschwindigkeit und des kritischen chemischen Zeitmaßes (ausgewertet für $p = 0,1$ MPa, $T_V = 673$ K, $T_{ad} = 1600$ K) bewertet worden, wobei deren Aussagekraft für einen Selbstzündungsprozess im jeweiligen Fall kritisch bedacht werden muss.

Die NO_x -Emissionen, die unter Verwendung der Brennstoffmischung „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ an unterschiedlichen Betriebspunkten gemessen worden sind, sind in Abbildung 5.23 aufgetragen. Die dabei verwendete Brennstoffdüse mit Durchmesser $d_D = 2,5$ mm liefert auch hier, wie beim Betrieb mit Erdgas, im Vergleich zu $d_D = 3,2$ mm die bessere Qualität der Vormischung, wie noch zu sehen sein wird. Die hier präsentierten Emissionswerte müssen al-

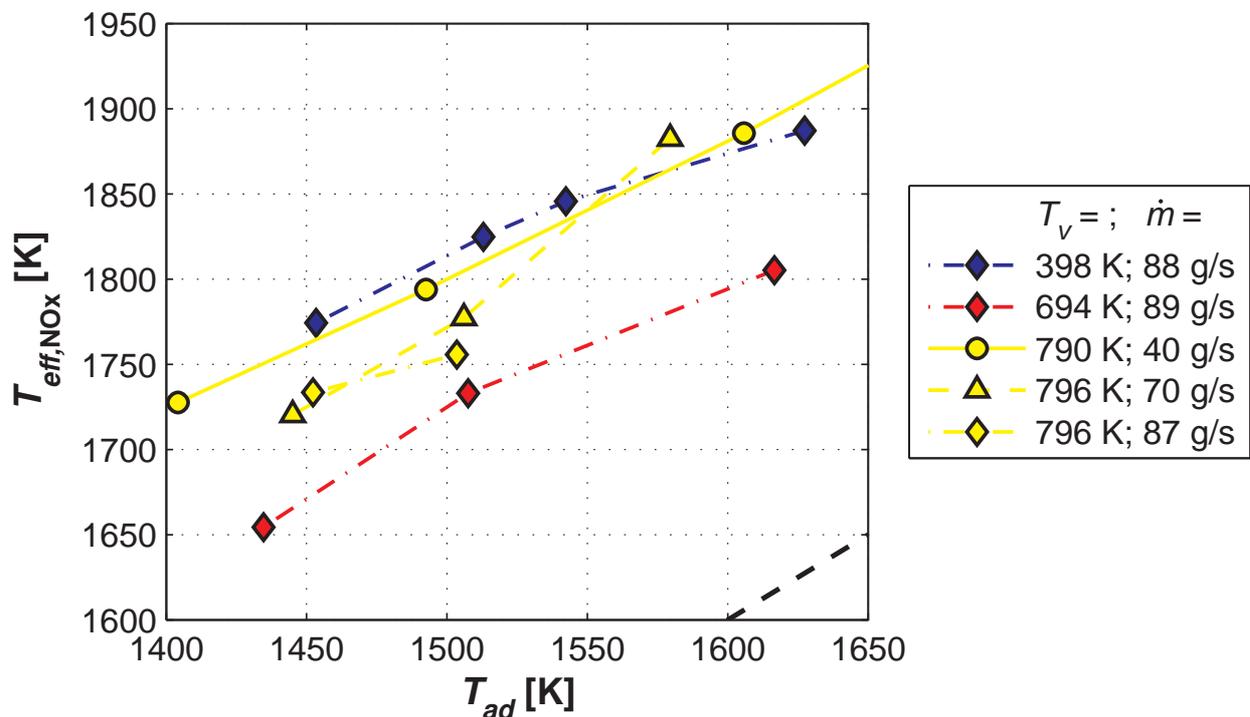


Abbildung 5.24: Mit Hilfe der Regressionsfunktion aus Abbildung 5.17 aus den NO_x -Emissionen des VZPM mit der Brennstoffmischung „70%_{Vol} H_2 – 30%_{Vol} CH_4 “ bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm berechnete, für die NO_x -Bildung effektive Temperatur (30° -Injektionsrichtung)

so mit denen in Abbildung 5.16 für den Brennstoff Erdgas verglichen werden. Es zeigt sich, dass $\chi_{NO_x} \approx 1$ ppm(v) (15% O_2 , trocken) nur mehr bei adiabaten Flammentemperaturen unter 1450 K erreichbar ist. Dabei scheint es nun ein Optimum für die Luftvorwärmung zu geben: Mit $T_V = 694$ K liegen die NO_x -Emissionen merklich unter denen der Betriebspunkte mit $T_V = 796$ K beim gleichen Frischgasmassenstrom. Die Ursache dieses Effektes bleibt allerdings unklar, da er bei anderen, hier nicht präsentierten Messungen nicht unbedingt aufgetreten ist. Der für die NO_x emissionsmindernde Einfluss größerer Frischgasmassenströme auf die Vormischung zeigt sich jetzt auch bei hoher Vorheiztemperatur. Interessant ist, dass die Wasserstoff-Zugabe zum Brennstoff die NO_x -Produktion weniger erhöht hat als die Verwendung der nicht-optimalen Düse beim reinen Erdgas (s. Abb. 5.20).

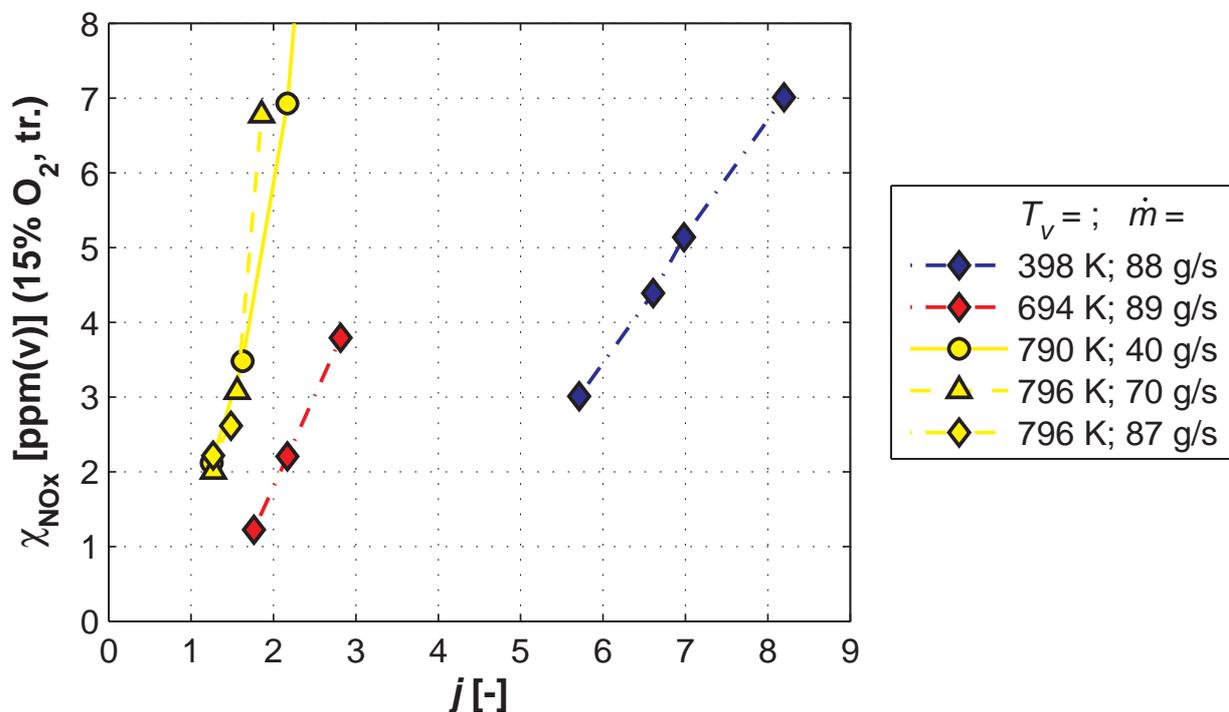


Abbildung 5.25: NO_x-Emissionen des VZPM mit der Brennstoffmischung „70%vol H₂ – 30%vol CH₄“ bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm in Abhängigkeit vom WVMI-Impulsstromdichteverhältnis für verschiedene Werte von T_v und \dot{m} bei der 30°-Injektionsrichtung

Das eben beschriebene Emissionsverhalten schlägt sich natürlich auch in den aus den NO_x-Emissionen ermittelten, effektiven Verbrennungstemperaturen nieder, wie Abbildung 5.24 zeigt. Diese liegen zwischen 200 K und 300 K über der adiabaten Gleichgewichtstemperatur des Frischgasgemisches. Dabei ist als Abschätzung angenommen worden, dass sich der Zusammenhang zwischen adiabater Verbrennungstemperatur und NO_x-Produktion in der VZPM-Experimentalbrennkammer (Gleichung (5.12)) durch die H₂-Zugabe zum Erdgas nicht ändert, was durch die Ergebnisse von Griebel et al. [49] zunächst als gerechtfertigt erscheint, jedoch laut der in Anhang B diskutierten Simulationen für atmosphärischen Druck nicht exakt ist, sondern nur den Trend angibt.

Um die den Vormischprozess beeinflussenden Effekte analysieren zu kön-

nen, sind in Abbildung 5.25 die NO_x -Emissionen gegen das Impulsstromdichteverhältnis j im WVMI aufgetragen. Die Abbildung zeigt, dass der Großteil der Betriebspunkte mit hohen Vorheiztemperaturen im für die WVMI-Mischungsqualität optimalen Bereich des Impulsstromdichteverhältnisses, also nicht zu weit von $j \approx 1$ entfernt, liegt. Dennoch unterscheiden sich interessanterweise die NO_x -Emissionen der Betriebspunkte niedriger Vorheiztemperatur ($T_V = 398 \text{ K}$, $\dot{m} = 88 \text{ g/s}$), welche im Gegensatz zu den anderen mit $j > 5,5$ weit abseits des Optimums des WVMI liegen, nur wenig von den Emissionen der Betriebspunkte mit $T_V = 790 \text{ K}$, $\dot{m} = 40 \text{ g/s}$. Wie schon bei den Ergebnissen zum Brennstoff Erdgas besprochen, greift auch hier der Effekt der auf Grund der niedrigeren Vorheiztemperatur für eine schnelle Zündung notwendigen Einmischung größerer Mengen an heißen Verbrennungsprodukten und der daraus folgenden Verlagerung der Reaktionszonen nach stromab vom Injektoraustritt. Dies gleicht die schlechtere WVMI-Vormischqualität zumindest zum Teil wieder aus, da sich somit die effektive Vormischlänge vergrößert.

Um nun noch den Einfluss des Brennstoffdüsendurchmessers auf die Vormischqualität darzustellen, sind in Abbildung 5.26 für einige Betriebspunkte mit $T_{ad} \approx 1500 \text{ K}$ die mit $d_D = 2,5 \text{ mm}$ und $d_D = 3,2 \text{ mm}$ erzielten NO_x -Emissionen gegen das WVMI-Impulsstromdichteverhältnis angetragen. Hierbei zeigt sich ein im Vergleich zum Betrieb mit reinem Erdgas gänzlich anderes Verhalten: Während mit dem Brennstoff Erdgas der Wechsel zum größeren Brennstoffdüsendurchmesser die NO_x -Emissionen praktisch um eine Größenordnung erhöht hat, ändern sie sich hier zum Teil kaum. Da der Unterschied nur in den Eigenschaften des Brennstoffes begründet sein kann (sonst ist nichts geändert worden), scheint die im Vergleich zu CH_4 deutlich höhere Diffusivität von H_2 in Luft [123] den Mischungsprozess so wesentlich zu beschleunigen, dass zumindest für $j \approx 1$ und hohe Massenströme, also ansonsten für die Qualität der Vormischung optimale Bedingungen, der Einfluss des nicht-optimalen Düsendurchmessers ausgeglichen werden kann. Allerdings erzeugt dann eine Reduktion des Frischgasmassenstromes bei $d_D = 3,2 \text{ mm}$ einen deutlich größeren Anstieg der NO_x -Emissionen als bei $d_D = 2,5 \text{ mm}$. Einen ebenfalls wesentlich steileren Anstieg der χ_{NO_x} erhält man bei $d_D = 3,2 \text{ mm}$, wenn die Betriebspunkte zu größeren Werten von $j > 1$

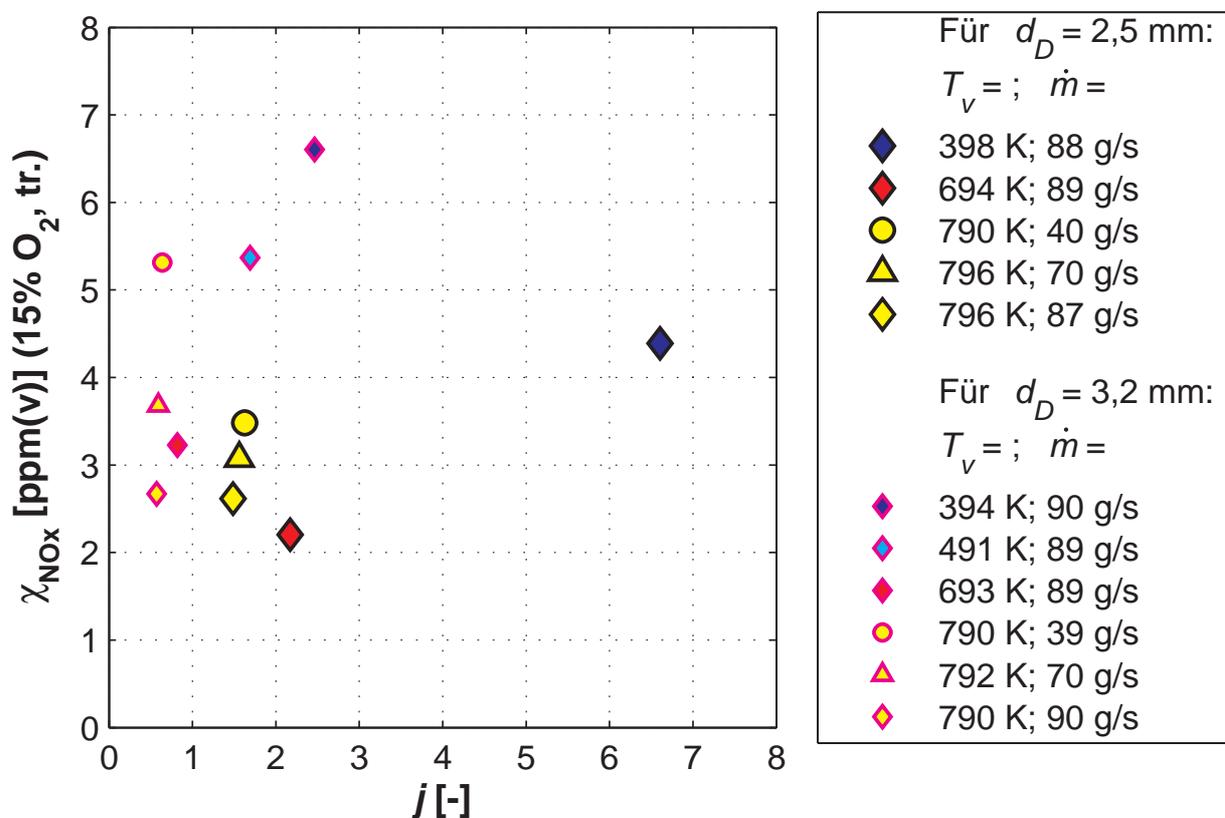


Abbildung 5.26: NO_x-Emissionen des VZPM für $T_{ad} \approx 1500$ K mit der Brennstoffmischung „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ bei technischer Vormischung mit $d_D = 2,5$ mm und $d_D = 3,2$ mm in Abhängigkeit vom WMI-Impulsstromdichteverhältnis für verschiedene Werte von T_v und \dot{m} bei der 30°-Injektionsrichtung

verlagert werden. Unter diesen Umständen ist die mit dem größeren der beiden Düsendurchmesser schlechtere WMI-Mischungsqualität nicht mehr zu kompensieren.

Wie zu Beginn dieses Abschnittes schon erklärt, bleiben die CO-Emissionen bei der verdünnten Verbrennung von Erdgas-Wasserstoff-Hybridbrennstoffen gering. Bei allen für den Brennstoffdüsendurchmesser $d_D = 2,5$ mm präsentierten Betriebspunkten liegen die χ_{CO} unter 4 ppm(v), mit $d_D = 3,2$ mm steigt der Wert auf Grund der höheren effektiven Verbrennungstemperaturen an, bleibt aber im gleichen Bereich adiabater Flammentemperaturen unter 7 ppm(v) (jeweils bei 15% O₂, trocken).

Weiterhin sind noch einzelne Tests mit einem höheren Wasserstoffanteil durchgeführt worden: Mit dem Brennstoff „90%_{Vol} H₂ – 10%_{Vol} CH₄“ bleiben die NO_x-Emissionen mit $d_D = 2,5$ mm für $T_{ad} \leq 1520$ K unter 6 ppm(v) (15% O₂, trocken).

Insgesamt sind die hier mit Erdgas-Wasserstoff-Brennstoffmischungen erzielten Emissionswerte als durchaus niedrig einzuschätzen, obwohl sie natürlich deutlich über denen bei Betrieb mit Erdgas liegen. Zum Vergleich sei eine kleine Auswahl von im Schrifttum genannten Emissionswerten, die ohne perfekte Vormischung der Reaktanden erzielt worden sind, vorgestellt: Mit der *MILD-Combustion*-Brennkammer aus [19] erzielten Derudi et al. [26] mit dem Hybridbrennstoff „60%_{Vol} H₂ – 40%_{Vol} CH₄“ NO_x-Emissionen unter 30 ppm(v) (Minimum nicht genauer spezifiziert) bei gemessenen Verbrennungstemperaturen unter 1400 K. Lückerath et al. [75] haben mit ihrem Hochdruck-Teststand ($p = 2,0$ MPa) zur flammenlosen Verbrennung mit „40%_{Vol} H₂ – 60%_{Vol} CH₄“ als Brennstoff bei $T_{ad} = 1560$ K NO_x-Emissionen von knapp 9 ppm(v) und Werte von etwa 17 ppm(v) für CO (jeweils 15% O₂) gemessen, wobei bei kleineren Flammentemperaturen (Verlöschgrenze bei circa 1430 K) sich die NO_x-Emissionen durchaus an 1 ppm(v) annähern, die CO-Emissionen aber sehr stark ansteigen (> 140 ppm(v) bei $T_{ad} = 1520$ K). Dabei ist allerdings zu beachten, dass dieses Experiment bei hohem Druck durchgeführt wurde, wobei auch in diesem Fall Simulationen im chemischen Reaktornetzwerk nahelegen (siehe hierzu Anhang B), dass bei erhöhtem Druck – wegen der kleineren Radikalkonzentrationen – zur schnellen Zündung ähnliche bzw., je nach H₂-Anteil im Brennstoffgemisch, gar größere Anteile an Produkten in die Reaktandenströmung eingemischt werden müssen wie bei atmosphärischem Druck, so dass sich wohl nur eine geringe Verlagerung (eventuell sogar nach stromab) der Zündzone ergibt. Sollte jedoch bei erhöhtem Druck tatsächlich die zu frühe Zündung in Gebieten noch zu großer Unmischtheit zum Problem werden, so könnte auch durch die Zugabe von Wasserdampf der Zündverzug wieder erhöht werden, da H₂O als Stoßpartner gerade bei erhöhtem Druck eine Dreikörper-Kettenabbruchreaktion begünstigt und somit die Radikalkonzentrationen verringert [113].

Abschließend sei noch angemerkt, dass die verdünnte Verbrennung mit

Wasserstoff-Zugabe auch für die umweltfreundliche Nutzung ansonsten eher unsauber verbrennender niederkalorischer Brennstoffe oder auch gasförmiger Giftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis interessant ist, denn durch die erhöhten Radikalkonzentrationen bleibt die Oxidation auch bei sehr mageren Bedingungen vollständig, wobei auch die Entstehung von Ruß stark gehindert wird [26, 87].

5.4 Folgerungen für den Betrieb des VZPM

5.4.1 Zusammenfassung der Betriebscharakteristika

- Die Machbarkeit des zunächst nur auf Grund von Simulationsrechnungen vorgeschlagenen Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) frischer Reaktanden mit teilweise ausreagierten Produkten zur Erweiterung der mageren Verlöschgrenze vorgemischter Flammen zu niedrigeren adiabaten Gleichgewichtstemperaturen konnte in einer experimentellen Brennkammer bei atmosphärischem Druck nachgewiesen werden.
- Die Konfiguration aus zylindrischer Vorbrennkammer mit segmentierter, quasi-tangentialer Frischgasinjektion und separater Ausbrandzone, von der sich eine axiale Rückströmzone in die Vorbrennkammer ausbildet, bietet eine geeignete technische Implementierung des Prozesses.
- Unter der Randbedingung perfekt vorgemischter Reaktanden kann die Verbrennungsreaktion bei Frischgas-Vorheiztemperaturen, die dem Betrieb in Gasturbinen entsprechen, im gesamten Bereich der am Teststand einstellbaren Massenströme bis zu adiabaten Flammentemperaturen unter 1550 K stabilisiert werden. Diese Stabilitätsgrenze liegt näherungsweise um 150 K unter der mageren Verlöschgrenze (oder zumindest des Betriebsbereiches) von aerodynamisch stabilisierten, vorgemischten Flammen.
- Aus den reaktionskinetischen Simulationen ist zu folgern, dass für Betriebszustände, in denen der Ausbrand zwischen den Mischungsprozessen

sen schon relativ weit fortgeschritten ist, bei typischen Gasturbinen-Brennkammerdrücken die Löschgrenze noch weiter fällt.

- Aufgrund der offensichtlich in der Brennkammer auftretenden radialen Temperaturschichtung des reagierenden Gemisches, ersichtlich an den trotz exzessiver thermischer Isolierung im Vergleich zur adiabaten Flammentemperatur deutlich geringeren Wandtemperaturen, scheint es für den Betrieb des VZPM nicht wesentlich, dass der Liner Temperaturen nahe der Verbrennungstemperatur annimmt, solange diese über der Selbstzündgrenze des verwendeten Gemisches liegen. Daher scheint der Implementierung in einer luftgekühlten, stählernen Brennkammer nichts im Wege zu stehen.
- Die technische Vormischung der Reaktanden mit Hilfe der Wirbel-Vormischinjektoren (WVMI) führt im Auslegungsbereich zum gleichen Betriebsverhalten wie bei perfekter, externer Vormischung. Durch eine nicht-optimale Wahl der Brennstoffeindüsung in die WVMI entstehen durch die gesteigerte Ungemischtheit heiße Strahlen in der reagierenden Strömung, die durch ihren stabilisierenden Effekt die magere Verlöschgrenze im Betrieb mit Erdgas wesentlich weiter zu mittleren adiabaten Flammentemperaturen unter 1400 K verschiebt. Dadurch ist ein weiter Teillastbereich zugänglich, so dass der Pilotbrenner durch ein solches, insgesamt emissionsärmeres Konzept ersetzt werden kann.
- Der Neigungswinkel der Frischgasinjektoren beeinflusst das Betriebsverhalten. Das Optimum liegt bei einem Wert um 30° relativ zum Radius der Vorbrennkammer.
- Mit perfekt vorgemischten Reaktanden bleiben im gesamten Betriebsbereich (bezüglich Frischgas-Vorheiztemperaturen und -Massenströmen) der Testbrennkammer im stabilen Betrieb nahe der mageren Verlöschgrenze mit dem Brennstoff Erdgas die NO_x -Emissionen unter 0,8 ppm(v) und die CO-Emissionen unter 8 ppm(v) (15% O_2 , trocken).
- Die Wirbel-Vormischinjektoren (WVMI) sind für die im Betrieb in Gasturbinen relevanten Vorheiztemperaturen optimiert worden, so dass mit

hoher Luftvorheizung unabhängig vom Frischgas–Massenstrom NO_x –Emissionen unter 1 ppm(v) (15% O_2 , trocken) im Bereich adiabater Flammentemperaturen zwischen 1550 K und 1630 K erreicht werden. Dabei ist der Ausbrand praktisch vollständig mit CO–Emissionen, die im gesamten Betriebsbereich der Testbrennkammer bei atmosphärischem Druck unter 8 ppm(v) bleiben. Im Auslegungsbereich können mit den WVMi die gleichen Emissionswerte wie mit perfekter Vormischung erzielt werden. Dies gilt für den Brennstoff Erdgas.

- Die Wirbel–Vormischinjektoren (WVMi) sind als zum Gasturbinenbetrieb kompatible Brennstoff–Luft–Vormischer auf Basis eines Wirbelgenerators mit geringem Druckverlust zum Einbau in den Injektorrohren entwickelt worden. Für die Implementierung in die Injektorrohre mit Innendurchmesser $d_I = 20$ mm hat sich für das Verhältnis des Brennstoffdüsendurchmessers d_D zu d_I ein optimaler Wert bei $d_D/d_I = 0,125$ ergeben. Der optimale Wert des anderen, das Mischungsfeld charakterisierenden dimensionsfreien Parameters, des Impulsstromdichteverhältnisses j liegt bei $j \approx 1$.
- Im Betrieb mit Erdgas besteht für $d_D/d_I = 0,125$ keine sehr ausgeprägte Sensitivität der NO_x –Emissionen der VZPM–Testbrennkammer auf die nur begrenzte Vormischungsqualität der WVMi, solange die mittlere adiabate Flammentemperatur unter 1600 K bleibt und die Abweichung von j vom Wert eins nicht zu groß wird ($1 < j < 6$). Dieses Verhalten ist im weiteren Mischungsprozess zwischen WVMi–Austritt und Zündung des Gemisches begründet.
- Bei Verwendung des Brennstoffgemisches „70%_{Vol} H_2 – 30%_{Vol} CH_4 “ liegen auch bei optimalem Betrieb der WVMi die NO_x –Emissionen im untersuchten Bereich der adiabaten Flammentemperatur praktisch um eine Größenordnung über den mit dem Brennstoff Erdgas erzielten Emissionen, so dass sich für $T_{ad} \leq 1600$ K $\chi_{\text{NO}_x} < 7$ ppm(v) (15% O_2 , trocken) ergibt. Eine Annäherung an $\chi_{\text{NO}_x} = 1$ ppm(v) (15% O_2 , trocken) findet erst bei $T_{ad} < 1450$ K statt. Die Ursache dafür liegt in der höheren Reaktivität des Gemisches, die zur Zündung bereits in den Bereichen noch größerer Ungemischtheiten nahe dem WVMi–Austritt führt.

5.4.2 Druckverlust an Brennkammer und Injektoren

Messungen des Totaldruckverlustes an der VZPM-Testbrennkammer sind im Betrieb mit technischer und perfekter Vormischung, also mit und ohne eingebauten Wirbel-Vormischinjektoren (WVMI) durchgeführt worden. Daraus konnte der Druckverlustkoeffizient des WVMI-Mischerflügels zu $\zeta_{\text{WVMI}} = 0,535 \pm 0,009$ bestimmt werden [88].

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass das Konzept des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung die Ziele der Erweiterung der mageren Löschgrenze und des Erreichens von sub-1-ppm NO_x -Emissionen bei ebenfalls sehr geringen CO-Emissionen in der Testbrennkammer verwirklicht, ohne auf eine hohe Druckverluste verursachende Art der Reaktandeneindüsung angewiesen zu sein. Am Betriebspunkt mit Luftvorheizung von 680 K und dem Frischgasmassenstrom 40 g/s, wo im Betrieb mit Erdgas neben den NO_x - gleichzeitig auch die CO-Emissionen auf unter 1 ppm (15% O_2 , trocken) reduziert worden sind, verursacht die gesamte Vorbrennkammer inklusive der Wirbel-Vormischinjektoren einen relativen Druckverlust von knapp 3%.

Dabei sind die den WVMI vorgeschalteten Luftverteiler noch nicht auf geringe Druckverluste optimiert worden: Die Luft strömt in der momentanen (dafür kompakten) Ausführung durch einen relativ kleinen, sich sukzessive nach den rechtwinkligen Abzweigungen in die WVMI verringernden Querschnitt [30], der nicht als Plenum wirken kann. Dies liegt in den Randbedingungen des Versuchsaufbaus begründet und ist für die zukünftige Implementierung des VZPM in einer Gasturbine besser zu gestalten.

6 Struktur der Reaktionszone

In diesem abschließenden Kapitel sollen noch einige Messergebnisse präsentiert werden, die zu einem gewissen Grad die Charakterisierung der Reaktionszonen im Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) erlauben. Aus der wegen der angestrebten annähernden Adiabasie der Vorbrennkammer notwendigen Verwendung von hochwarmfester Keramik für die Brennkammerwandung, die nicht viele große, Wärmeverluste ermöglichende Öffnungen haben sollte, resultiert allerdings eine relativ stark eingeschränkte Zugänglichkeit für Messungen im Innern der Vorbrennkammer. Da mit dem ausgewählten Werkstoff, gesintertem Siliziumkarbid, noch keinerlei Erfahrung bestanden hatte, ist zur Gewährleistung größtmöglicher Stabilität darauf verzichtet worden, die schlitzförmigen Aussparungen, die den Messzugang bieten, in die selben Ebenen wie die Aussparungen für die Frischgasinjektoren zu setzen. Daher hat mit laseroptischen Methoden und bei Verwendung konventioneller Sonden von gerader Form nur die Möglichkeit bestanden, in einer Ebene auf halbem Abstand zwischen zwei Frischgasinjektoren zu messen. Allerdings konnten zusätzlich noch einige wenige Messungen mit gekröpften Sonden in einer der durch die Injektoren definierten Ebenen durchgeführt werden.

Insgesamt haben die Messungen aber genügt, um einige der zuvor schon aus anderen Messungen indirekt bzw. aus den in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten CFD-Simulationen abgeleiteten Eigenschaften des VZPM bezüglich der Struktur seiner Reaktionszonen zu bestätigen. Es sind dies z.B. die volumetrische Verteilung des Reaktionsgebietes (im Gegensatz zu klassischen dünnen Flammenfronten), die Rezirkulation von in der Nachbrennkammer abgekühlten Verbrennungsprodukten in die Vorbrennkammer (die konsistent ist zur Analyse der CO-Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit von der mittleren Reaktionszonentemperatur und deren Vergleich mit den CO-

Emissionen in Abschnitt 5.2.3.2) und das annähernd selbstähnliche Verhalten des Strömungs- und Mischungsfeldes, das die CFD-Rechnungen gezeigt hatten.

6.1 Die Messmethoden

Zunächst soll auf die verwendeten Messmethoden eingegangen werden. Es sind dabei sowohl intrusive Methoden, bei denen in Kauf genommen wird, dass das Strömungsfeld durch eingeführte Sonden verändert wird, als auch laseroptische Methoden verwendet worden.

6.1.1 Konventionelle Sonden

Konventionelle Sonden sind zur Messung des Temperaturfeldes und der Zusammensetzung des reagierenden Gasgemisches verwendet worden:

- Die Messungen der Gaszusammensetzung sind mit wassergekühlten Absaugesonden durchgeführt worden, deren Ansaugöffnungen vom Querschnitt her so ausgelegt wurden, dass die lokale Strömungsgeschwindigkeit in der Öffnung in etwa der Strömungsgeschwindigkeit des reagierenden Gasgemisches am Auslegungsbetriebspunkt entspricht (isokinetische Absaugung). Die gerade Sonde besitzt einen Außendurchmesser von 11 mm, die gekröpfte einen von 6 mm. Damit besitzt die gekröpfte Sonde ein wesentlich feineres inneres Rohr für die Gasdurchleitung, in dem ein deutlich höherer Druckverlust auftritt, so dass mit dieser Sonde nur weniger Gaskomponenten gleichzeitig gemessen werden können (auf Grund der in den einzelnen Messgeräten der Abgasanalyseanlage, siehe Abschnitt 4.3, benötigten Volumenströme). Die Sonden, ebenso wie weitere, hier nicht präsentierte Ergebnisse sind in [68] dokumentiert.
- Die Messungen des Temperaturfeldes sind mit einer ungekühlten Thermoelement-Sonde durchgeführt worden. Der Verzicht auf die Kühlung minimiert den inhärenten Messfehler auf Grund von Wärmeleitung

in der Sonde, bedeutet aber auch die Notwendigkeit, hochwarmfesten Keramik-Werkstoff für die tragenden Elemente zu benutzen. Als Temperaturfühler ist ein Typ-B-Thermoelement (Paarung: PtRh 70%/30% – PtRh 94%/6%) mit einer Anwendungstemperatur von bis über 2000 K verwendet worden. Der relativ große Durchmesser der Schweißperle von 0,5 mm ermöglicht eine relativ lange Standzeit bei Verbrennungstemperatur und damit die Messung mittlerer Temperaturfelder. Der Aufbau der Sonde und der Traversiereinrichtung ist in [89] dokumentiert.

Da die Thermoperle nicht mit einer Strahlungsabschirmung versehen ist, muss der durch Strahlungsverluste auftretende, so genannte Thermometerfehler zweiter Art berücksichtigt werden [102]. Dieser ist zwar in der VZPM-Testbrennkammer bei niedrigen Verbrennungs- und gleichzeitig hohen Wandtemperaturen gering, sollte aber nicht vernachlässigt werden. Mit Hilfe der Sichtfaktoren F_i [102], die den geometrischen Einfluss auf den Strahlungswärmeaustausch zwischen Thermoperle (Oberfläche A_{TE} , Temperatur T_{TE}) und den N größeren umgebenden Flächen – zur Hauptsache der Vorbrennkammer-Liner – mit Temperatur T_i ($i = 1 \dots N$) charakterisieren, ergibt sich für die strahlungskorrigierte Temperatur T_G der Gasströmung [89]:

$$T_G = T_{TE} + \frac{1}{\alpha_{TE} \cdot A_{TE}} \cdot \left(A_{TE} \cdot \sigma_S \cdot T_{TE}^4 - \sum_{i=1}^N \epsilon_{TE} \cdot A_{TE} \cdot F_i \cdot \epsilon_i \cdot \sigma_S \cdot T_i^4 \right). \quad (6.1)$$

Dabei stehen die ϵ für die jeweiligen Emissionsgrade und σ_S für die Stefan-Boltzmann-Konstante. Die Temperaturen T_i der einzelnen umgebenden Flächen sind ihrerseits durch auf diese Flächen aufgebrachte Thermoelemente gemessen worden. Der Wärmeübergangskoeffizient α_{TE} ist für eine kugelförmige Thermoperle aus den Geschwindigkeitsfeldern, die mit Hilfe der CFD-Simulationen (Abschnitt 3.1) bzw. der im Folgenden angesprochenen *Particle Image Velocimetry* bestimmt worden waren, abgeschätzt worden.

6.1.2 Laser-optische Messmethoden

An non-intrusiven laseroptischen Messmethoden ist einerseits die so genannte *Particle Image Velocimetry* (PIV) (siehe z.B. [105]), bei der mit Hilfe von der Strömung folgenden Mikro-Tracerpartikeln das Geschwindigkeitsfeld vermessen wird, und andererseits die planare Laser-induzierte Fluoreszenz (pLIF) (siehe z.B. [25, 32]) des OH-Radikals, bei der durch das Fluoreszenzsignal die räumliche Verteilung der Konzentration des OH-Radikals bestimmt wird, verwendet worden.

Die Ergebnisse der umfangreichen Messkampagnen mit Variation einiger Betriebsparameter wie Frischgas-Injektionsrichtung, -Vorheiztemperatur und -Massenstrom sind in [63] dokumentiert. Auf eine umfangreichere Darstellung der Ergebnisse soll hier verzichtet werden, zumal sich diese wie folgt zusammenfassen lassen:

- Die gemessenen Geschwindigkeitsfelder stimmen mit den bereits in Abschnitt 3.1.2 präsentierten Ergebnissen gut überein.
- Die OH-LIF-Daten zeigen erwartungsgemäß Verteilungen ohne scharfe Strukturen, wobei die Profile die Temperaturabhängigkeit der OH-Konzentration widerspiegeln und gut mit den im Weiteren präsentierten Temperaturverteilungen korrelieren.

Wie bereits erwähnt, konnte das besonders interessante Gebiet, die Mischungs- und Zündzone an einem der Frischgasstrahlen, mit diesen Messmethoden nicht erfasst werden.

6.2 Ergebnisse der Sondenmessungen

Die im Folgenden diskutierten Messergebnisse zu Temperatur- und Spezies-Konzentrationsverteilungen werden in Diagrammen dargestellt, die sich auf das in Abbildung 6.1 eingeführte Koordinatensystem beziehen. Die x - und die y -Koordinatenrichtung bezeichnen die horizontale und die vertikale Raumrichtung im Teststand und verlaufen jeweils orthogonal zur Brennkammermittelachse. Dabei werden die auf den Brennkammer-Innenradius $R = 110$ mm bezogenen reduzierten Koordinaten x/R und y/R verwendet. Bedingt durch die begrenzte Länge der seitlichen Schlitze in der Brennkammer (vergleiche Abb. 4.1) und die Abmessungen der Sonden ergibt sich das durch die gestrichelte Linie in Abbildung 6.1 angedeutete Gebiet, das für die Messungen zugänglich ist.

Die Feldmessungen sind in zwei unterschiedlichen, zur Brennkammerachse senkrecht stehenden Ebenen durchgeführt worden: zum einen in einer Ebene, die genau in der Mitte zwischen zwei Frischgasinjektoren liegt und der in Abbildung 3.2 definierten Ansicht b entspricht, und zum anderen in einer Ebene, die genau zwei gegenüberstehende Frischgasinjektoren in ihrer Mitte trifft und durch die Ansicht a aus Abbildung 3.2 gegeben ist. In letztgenannter Ebene konnten nur wenige Messungen durchgeführt werden, da die gekröpften Sonden eine höhere Störungsanfälligkeit aufwiesen.

Da an jedem mit den Sonden angefahrenen Punkt in der Messebene die Messung eine gewisse Zeit benötigt, um genügend Werte für eine Mittelwertbildung zu sammeln, dauert eine Messkampagne an einem Betriebspunkt in der Größenordnung von Stunden. Daher ist es unvermeidlich, dass Schwankungen in den Betriebsparametern wie z.B. der Luftvorheizung oder dem Luftmassenstrom auftreten, was sich auch in einer gewissen Streuung der Messwerte niederschlägt. Dementsprechend sind auch die jeweils angegebenen Werte der Betriebsparameter als charakteristische Mittelwerte zu verstehen. Die langen Versuchszeiten bedingen auch, dass bei hoher Luftvorwärmung nicht die höchsten Massenströme gefahren werden konnten, da dies zur Überlastung der elektrischen Lufterhitzer geführt hätte.

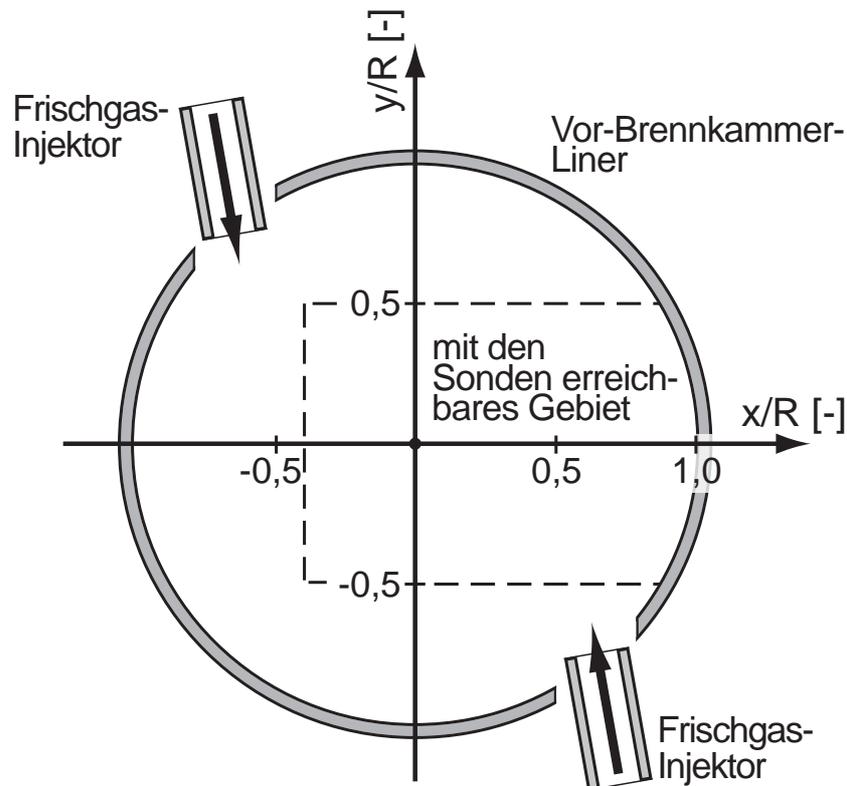


Abbildung 6.1: Schematische Zeichnung des Vorbrennkammer-Querschnitts: das eingezeichnete Koordinatensystem mit auf den Brennkammer-Innenradius R bezogenen Koordinaten x/R und y/R wird zur Darstellung der Ergebnisse der Feldmessungen verwendet; der für die Sonden zugängliche Bereich ist durch die gestrichelte Linie angedeutet

6.2.1 Das Temperaturfeld

In Abbildung 6.2 sind für Betriebspunkte sehr unterschiedlicher Vorheiztemperaturen die Temperaturfelder in der Ebene zwischen zwei Frischgasinjektoren aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass die Verteilung der höchsten Temperaturen entlang eines Ringsegmentes bei annähernd konstanter adiabater Flammentemperatur relativ invariant gegenüber dem Betriebszustand der Vorbrennkammer bleibt. Stark abfallende Temperaturen treten im wandnahen Bereich stromab der Frischgasinjektoren auf (in den Bildern oben rechts), wo die Temperaturen stark von der Vorheiztemperatur und dem Massenstrom

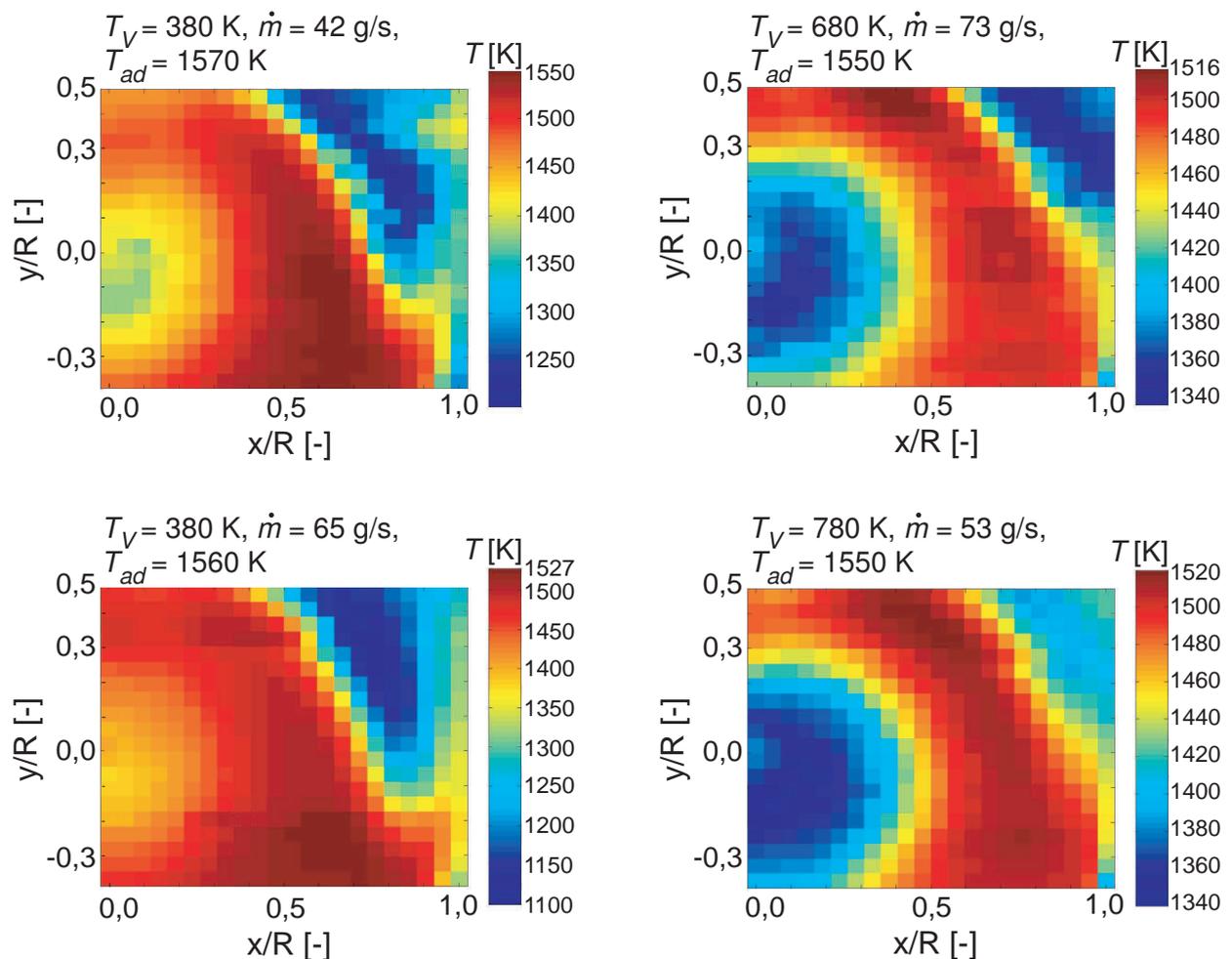


Abbildung 6.2: Strahlungskorrigiertes Temperaturfeld in der Ebene zwischen zwei Frischgasinjektoren (entspricht einem Ausschnitt von Ansicht b gemäß Abb. 3.2) im Betrieb mit Erdgas an unterschiedlichen Betriebspunkten

abhängen. Hoher Massenstrom und geringe Luftvorwärmung bedingen die niedrigsten Temperaturen in Wandnähe. Die Temperaturen in der zentralen Rückströmzone liegen deutlich unterhalb der Temperaturen in der „zylinder-schalenförmigen“ Reaktionszone, da die axial aus der wassergekühlten Nachbrennkammer rezirkulierten Gase aufgrund der Abkühlung dort eine geringere Temperatur besitzen. Die Maximaltemperaturen in der Reaktionszone liegen jeweils in der Größenordnung von wenigen 10 K unter der adiabaten Flammentemperatur – wobei darauf hingewiesen werden muss, dass sich die

Unsicherheiten in der Bestimmung dieser beiden Temperaturen in der gleichen Größenordnung befinden.

In Abbildung 6.3 ist das Temperaturfeld am Betriebspunkt mit der Vorheiztemperatur von 680 K (Abb. 6.2, oben rechts) nochmals ausführlicher dargestellt: im oberen Bildteil ebenfalls in der Ebene zwischen zwei Injektoren, im unteren Bildteil nun auch in der Injektor-Ebene. Zwischen den Injektoren ist der räumliche Messbereich so weit ausgedehnt worden, dass der Bereich der axialen Rückströmzone ganz erfasst wird. Hierbei ist zu erkennen, dass das Zentrum der rotierenden Strömung offenbar nicht exakt auf der Brennkammerachse liegt, was möglicherweise durch eine leichte Ungleichverteilung des Frischgasstromes auf die beiden Reihen von Injektoren zustande kommt.

Das Temperaturfeld in der durch das mittlere Paar von gegenüberstehenden Injektoren definierten Ebene (Abb. 6.3, *unten*) zeigt ebenfalls die leichte Exzentrizität und auch die elliptische Verformung des Querschnitts der Reaktionszone, welche in den aus der CFD berechneten Temperatur- und Geschwindigkeitsfeldern deutlich ersichtlich waren (siehe Abschnitt 3.1.2). Offensichtlich ergibt sich im Bereich der Frischgasstrahlen eine Temperaturschichtung mit kühleren Gasen in Wandnähe und der heißen Produktströmung zur Brennkammermitte hin. Die Temperaturgrenzschicht zwischen heißen Produkten und kühleren Reaktanden besitzt eine Dicke von nur wenigen Millimetern; und die Mischung von Frischgas und Produkten funktioniert effizient, so dass bei $y/R = 0$ der halbe Temperaturhub von der Vorheiztemperatur zur adiabaten Flammentemperatur überall vollzogen ist, was eben so auch in den CFD-Simulationen vorhergesagt worden war (siehe Abb. 3.7). Ein Unterschied zu den CFD-Ergebnissen ist das Ausmaß der Temperaturschichtung, was daran liegt, dass die Simulation eine vollkommen adiabate Brennkammer annimmt. In den CFD-Rechnungen zeigt sich aber auch andeutungsweise, dass sich die Bereiche wandnahen, noch nicht ausreagierten und damit kühleren Gemisches weiter stromab vom Injektor in axialer Richtung ausdehnen und dann zwischen den Injektoren schließlich auch kühlere wandnahe Gebiete von etwa gleicher Temperatur bilden (Abb. 3.7, Ansichten a und b, und Abb. 6.3, *oben*, im Bild oben rechts).

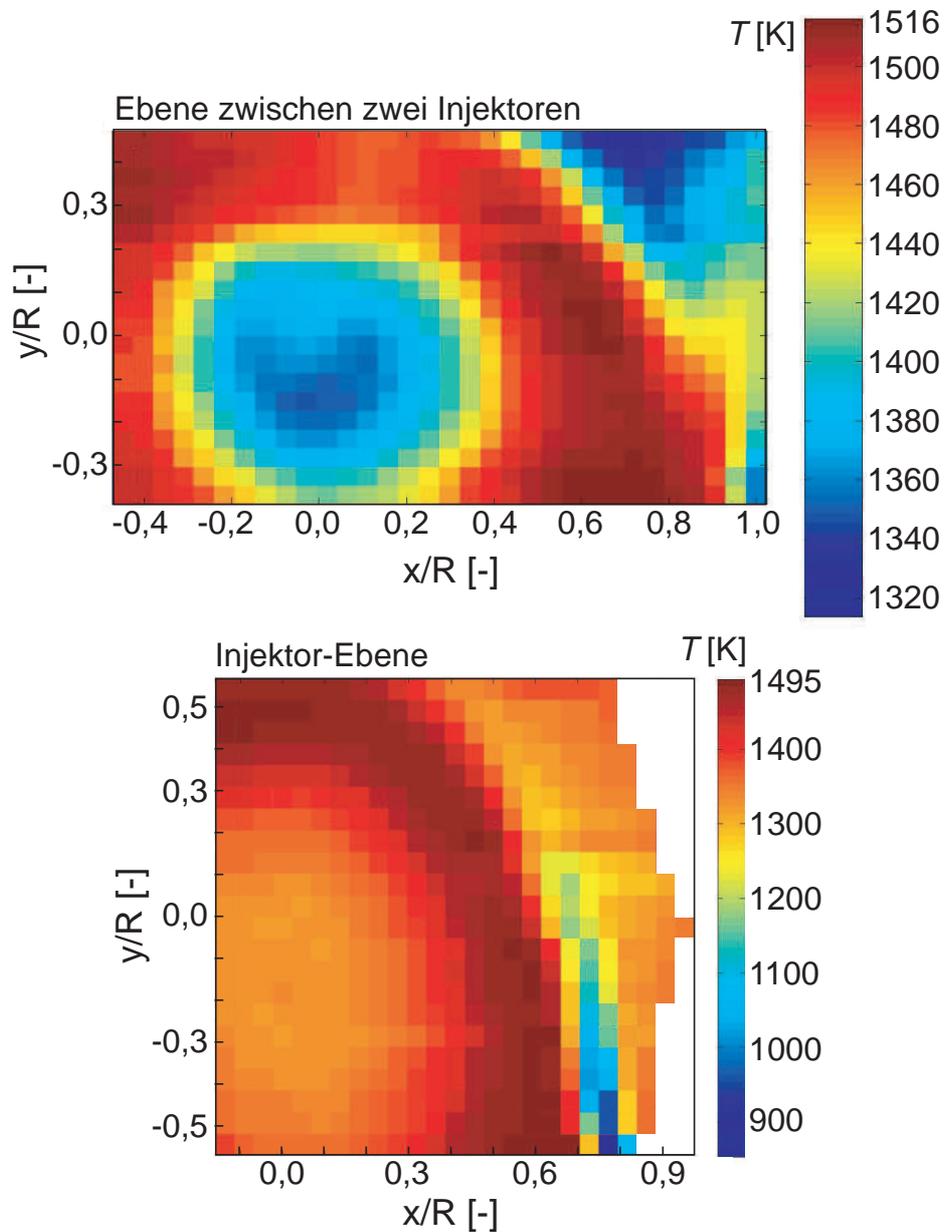


Abbildung 6.3: Strahlungskorrigiertes Temperaturfeld, *oben* in der Ebene zwischen zwei Frischgasinjektoren (entspricht einem Ausschnitt von Ansicht b gemäß Abb. 3.2), *unten* in der Ebene des mittleren Injektorpaares (Ansicht a, Abb. 3.2) im Betrieb mit Erdgas bei $T_V = 680$ K und $\dot{m} \approx 78$ g/s (*oben*: $T_{ad} \approx 1560$ K, *unten*: $T_{ad} \approx 1540$ K)

Zusammenfassend ist festzustellen:

- Ausgeprägte Temperaturgradienten treten nur senkrecht zur Strömungsrichtung in der Grenzschicht zwischen Verbrennungsprodukten und frischen Reaktanden auf. Entlang der Strömung findet der Temperaturhub nur graduell statt. Die Reaktionszonen sind somit ausgedehnt, wie bei einem Prozess der verdünnten Verbrennung zu erwarten war.
- Die axiale Rückströmzone besitzt eine Temperatur, die auf Grund der Wärmeverluste in der Nachbrennkammer so deutlich unter der adiabaten Flammentemperatur liegt, dass sich die in Abschnitt 5.2.3 gefundenen sehr niedrigen, vermeintlich unter dem Gleichgewichtswert liegenden CO-Emissionen durch das Prinzip von Le Châtelier erklären lassen (siehe Abschnitt 5.2.3.2).

6.2.2 Verteilungen chemischer Spezies

Abbildung 6.4 bildet exemplarisch für den Betriebspunkt „ $T_V = 580$ K, $\dot{m} \approx 60$ g/s und $T_{ad} \approx 1600$ K“ die Verteilungen der *nicht* auf einen bestimmten Sauerstoffgehalt umgerechneten (also unkorrigierten) Molenbrüche einiger verbrennungsrelevanter chemischer Spezies in der Ebene zwischen zwei Injektoren ab. Die Verteilungen des Eduktes Sauerstoff O_2 und des Produktes Kohlendioxid CO_2 zeigen, dass in einem Bereich oben rechts im Messfeld, wo sich im Temperaturfeld kühlere wandnahe Bereiche bzw. deren Grenzschicht zur heißen Strömung befinden, die Verbrennung noch nicht abgeschlossen ist. Im oberen linken Bereich des Messfeldes steigt die Konzentration des Kohlenmonoxids CO stark an, was den Ergebnissen der CFD-Simulationen qualitativ entspricht (siehe Abb. 3.8, Ansicht b). Schließlich ist noch die Verteilung der Stickoxide NO_x gezeigt. Deren Messwertstreuung liegt in den meisten Bereichen in der Größenordnung der Messunsicherheit $\Delta\chi_{NO_x} \approx \pm 0,1$ ppm(v) des Messgerätes [34] (eine weitere Unsicherheit besteht durch die bereits angesprochenen Schwankungen der Betriebsparameter). Allerdings zeigt sich oben rechts im Messfeld, wo unvollständig verbranntes Gemisch vorliegt, ein klares Minimum des NO_x -Molenbruches, wohingegen im Bereich der zentra-

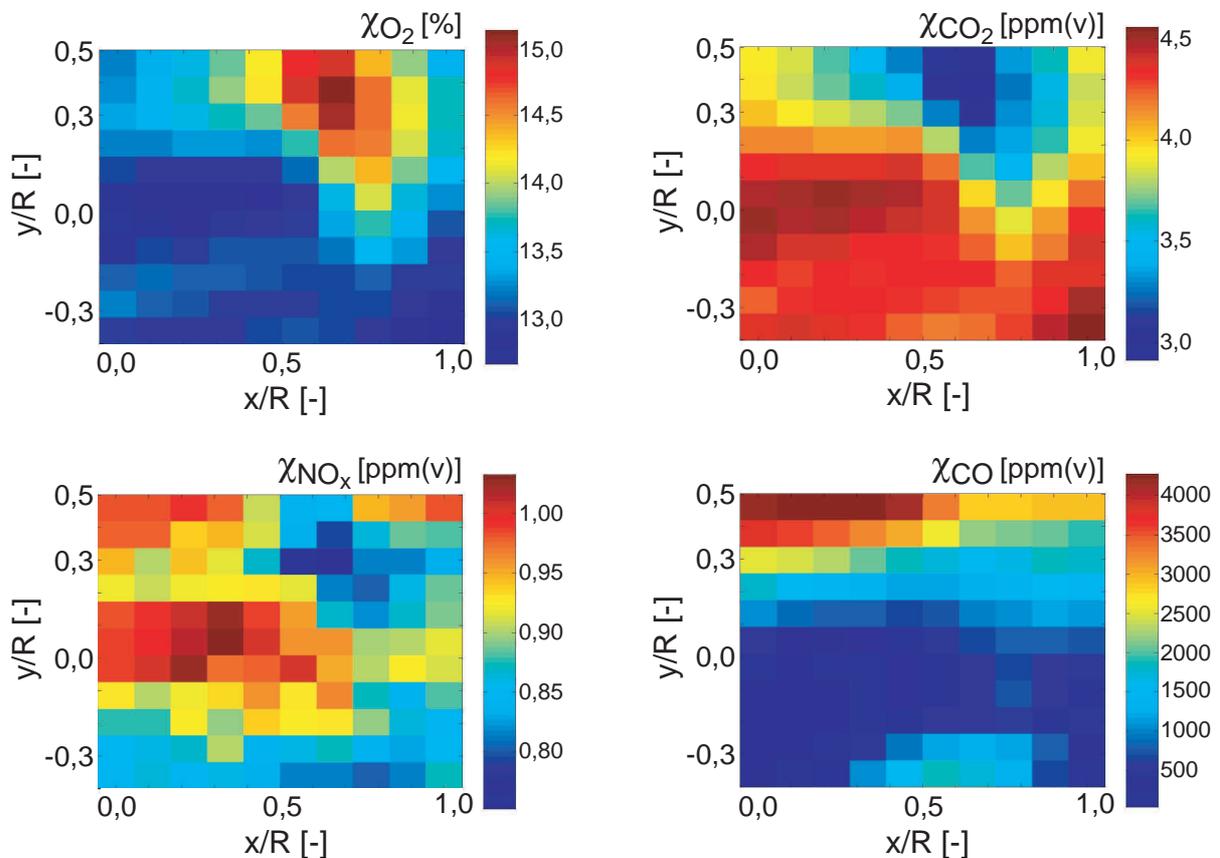


Abbildung 6.4: Verteilung der unkorrigierten Molenbrüche einiger relevanter chemischer Spezies in der Ebene zwischen zwei Frischgasinjektoren (entspricht einem Ausschnitt von Ansicht b gemäß Abb. 3.2) im Betrieb mit Erdgas bei $T_V = 580$ K, $\dot{m} \approx 60$ g/s und $T_{ad} \approx 1600$ K

len Rückströmzone und deren Grenzschicht zur „zylinderschalenförmigen“ Reaktionszone (vergleiche Abb. 6.2) eine Tendenz zu den höchsten Werten sichtbar ist.

Vergleicht man nun für unterschiedliche Betriebspunkte mit einer großen Variation der Frischgas-Vorheiztemperatur die CO-Verteilungen in der Messebene zwischen zwei Injektoren (Abbildung 6.5), so fällt auf, dass sich die Struktur der Verteilungen nicht wesentlich ändert. Allerdings ändern sich die absoluten Werte im vermessenen Gebiet stark: In der Tendenz bringen höhere Vorheiztemperaturen geringere Maximalwerte des CO-Molenbruchs, was je-

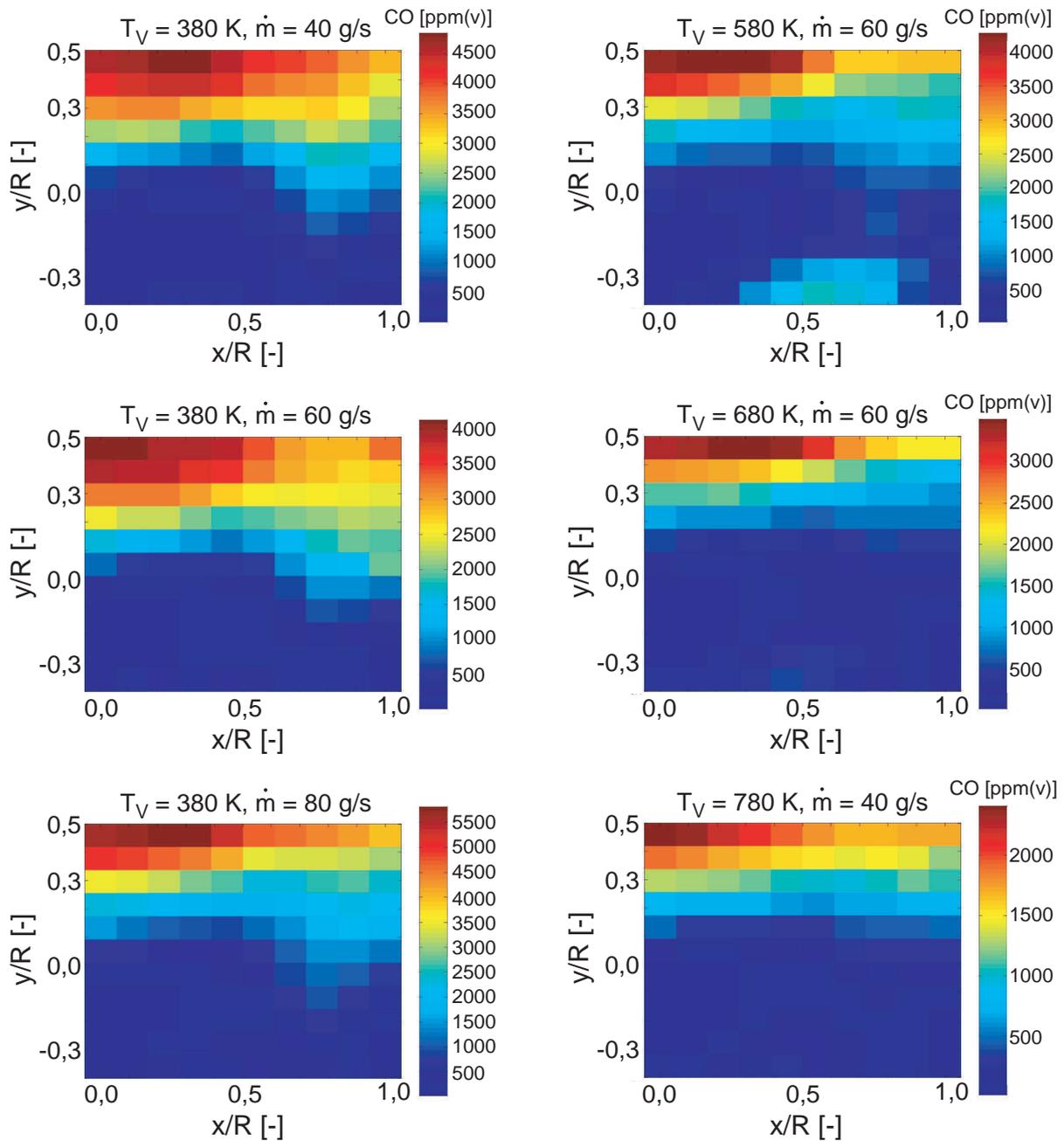


Abbildung 6.5: Verteilung der unkorrigierten Molenbrüche des CO in der Ebene zwischen zwei Frischgasinjektoren (entspricht einem Ausschnitt von Ansicht b gemäß Abb. 3.2) in unterschiedlichen Betriebszuständen mit dem Brennstoff Erdgas bei $T_{ad} \approx 1600 \text{ K}$

doch noch nichts über die Verhältnisse außerhalb des mit der Sonde zugänglichen Messbereichs aussagt. Um die Abhängigkeit der CO-Verteilungen vom Frischgasmassenstrom festzustellen, reichen diese Messungen nicht aus.

Aus den CFD-Simulationen war das Ergebnis erhalten worden, dass das Strömungsfeld in den Reaktanden-Produkte-Mischungszonen an den untersuchten Betriebspunkten näherungsweise selbstähnlich und die Speziesverteilungen annähernd invariant gegenüber dem Frischgasmassenstrom sind, weil im betrachteten Betriebsbereich die Reynolds-Zahlen der Strömung groß genug sind [104]. Dann skaliert die turbulente Mischungsrate mit dem Massendurchsatz und das Mischungsfeld ist von letzterem unabhängig. Dies ist auch für die Argumentation über den Einfluss des Massenstromes auf die Vormischqualität bei der technischen Vormischung mit den Wirbel-Vormischinjektoren verwendet worden. Um dieses Verhalten auch experimentell bestätigen zu können, sind mit einer gekröpften Absaugsonde in der mittleren Injektorebene Messungen der Gaszusammensetzung entlang der „ $y/R = 0$ “-Koordinatenachse durchgeführt worden.

Dazu sind in Abbildung 6.6 für den Betriebspunkt „ $T_V = 790$ K und $T_{ad} \approx 1540...1574$ K“ bei Verwendung von Erdgas als Brennstoff die entsprechenden Profile der Verteilungen von O_2 , CO_2 und CO für drei unterschiedliche Massenströme aufgetragen. Das Zentrum des reagierenden Strahles befindet sich für $y/R = 0$ bei $x/R \approx 0,7$, was zu Abbildung 6.3 konsistent ist. Sowohl das Profil des Eduktes Sauerstoff, als auch das des Endproduktes Kohlendioxid zeigt keine nennenswerte Variation mit dem Massenstrom, ebenso wenig wie dasjenige der Ausbrand-spezifischen Minoritätenspezies Kohlenmonoxid (welches sein Maximum sowieso außerhalb des zündenden bzw. reagierenden Strahles besitzt). Daraus darf gefolgert werden, dass der turbulente Mischungsprozess zwischen Frischgasstrahl und Produkte-Strömung praktisch unabhängig vom Massenstrom ist (Selbstähnlichkeit der Strömung), was das CFD-Ergebnis bestätigt und die Gültigkeit der Argumentation zur technischen Vormischung unterstreicht. Die Effekte der Reaktionskinetik, die bei höherem Massendurchsatz eine Verschiebung von Reaktionszonen bedingen, treten erst weiter stromab des hier vermessenen Gebietes auf.

Da diese Argumentation auch im Zusammenhang mit der Verwendung der

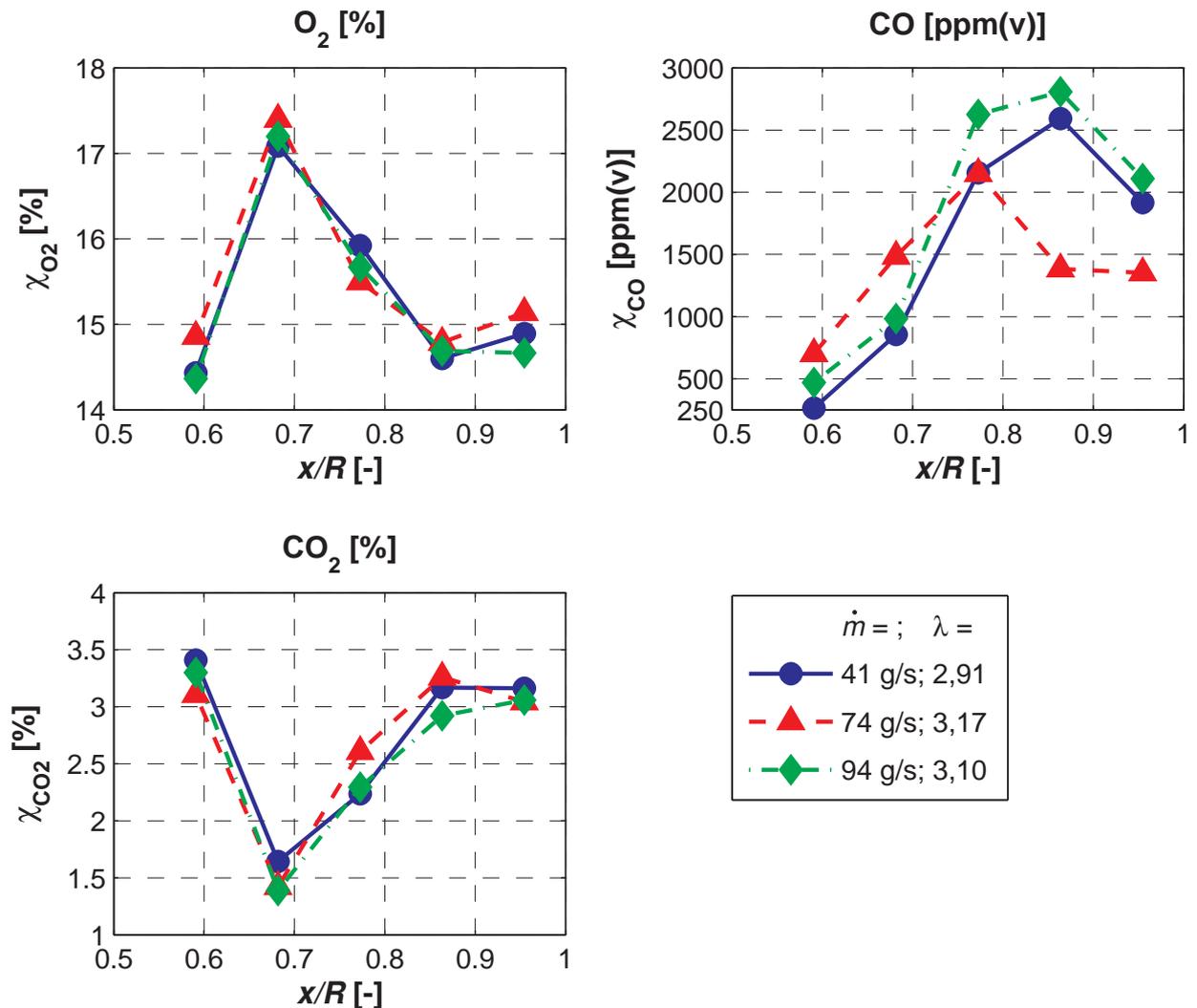


Abbildung 6.6: Massenstrom–Abhängigkeit der Verteilung der unkorrigierten Molenbrüche einiger relevanter chemischer Spezies entlang der Linie „ $y/R = 0$ “ (vergl. Abb. 6.1) in der Ebene der Frischgasinjektoren (entspr. Ansicht a gemäß Abb. 3.2) im Betrieb mit Erdgas bei $T_V = 790$ K und $T_{ad} \approx 1540 \dots 1574$ K (siehe λ in der Legende)

Brennstoffmischung „70%_{Vol} H_2 – 30%_{Vol} CH_4 “ verwendet worden ist, sind in Abbildung 6.7 zusätzlich die entsprechenden Speziesmolenbruch–Profile am Betriebspunkt „ $T_V = 790$ K und $T_{ad} \approx 1510$ K“ für zwei unterschiedliche Massenströme aufgetragen. Das Ergebnis ist das gleiche, das Reaktanden–

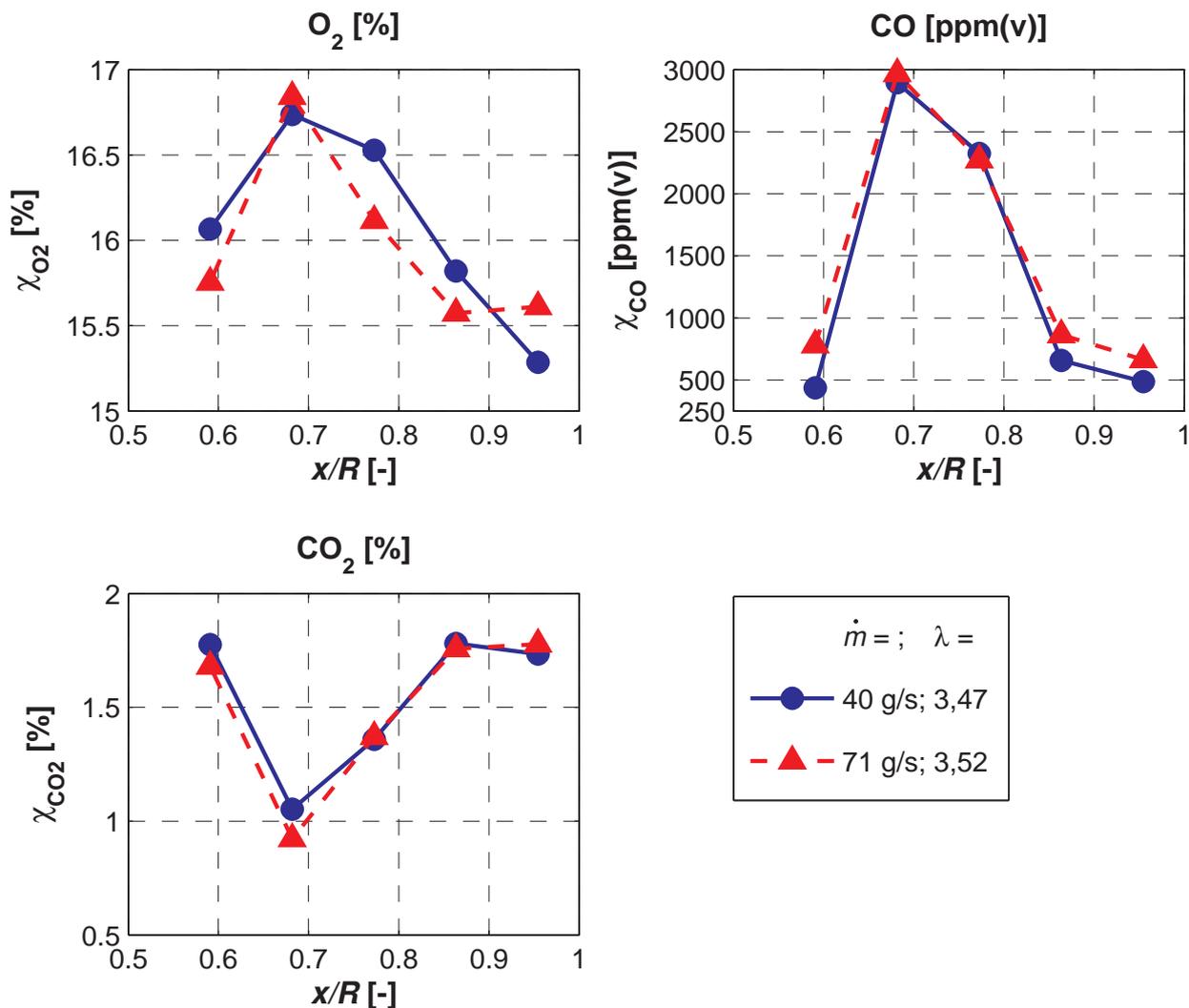


Abbildung 6.7: Massenstrom–Abhängigkeit der Verteilung der unkorrigierten Molenbrüche einiger relevanter chemischer Spezies entlang der Linie „ $y/R = 0$ “ (vergl. Abb. 6.1) in der Ebene der Frischgasinjektoren (entspr. Ansicht a gemäß Abb. 3.2) im Betrieb mit „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ bei $T_V = 790$ K und $T_{ad} \approx 1510$ K

Produkte–Mischungsfeld ist praktisch invariant gegenüber dem Massenstrom, was offensichtlich ebenfalls an der Selbstähnlichkeit des Strömungsfeldes liegt.

Bei vollständigem Ausbrand in der Erdgas–Verbrennung betragen die Molenbrüche des O₂ und des CO₂ bei den drei Betriebspunkten von Abbildung 6.6

in etwa 14,6% bzw. 3,5%. Das bedeutet, dass bei $x/R < 0,6$ der Ausbrand schon weit fortgeschritten ist, in Wandnähe dagegen etwas weniger.

Die entsprechenden Werte bei der Verbrennung des Erdgas–Wasserstoff–Hybridbrennstoffes in Abbildung 6.7 betragen für O_2 und CO_2 in etwa 15,6% bzw. 2,0%. Die Profile von O_2 und CO_2 ergeben sich hier nicht ganz konsistent zueinander. Dabei scheint es, dass im Gegensatz zur Erdgas–Verbrennung in wandnahen Bereichen mit relativ wenig CO der Ausbrand hier schon wesentlich weiter fortgeschritten ist. Darüber hinaus liegt das Maximum des CO–Molenbruches nun im Bereich des reagierenden Strahles – und trotz eines im Vergleich zum Erdgas auf unter ein Drittel reduzierten Kohlenstoff–Anteils im Brennstoff tritt hier sogar ein etwas höherer CO–Maximalwert auf. Das ließe sich so deuten, dass, wie im vorangehenden Kapitel besprochen, die größeren Radikal–Konzentrationen in der H_2 –Verbrennung die Kohlenstoffoxidation deutlich beschleunigen, so dass bereits an dieser Messstelle sehr hohe Werte gemessen werden.

Zusammenfassend ist für die Feldmessungen der chemischen Spezies festzustellen, dass die größeren Strukturen in den Konzentrationsfeldern der Spezies sich allgemein mit dem Massendurchsatz nur wenig zu ändern scheinen, was wahrscheinlich daran liegt, dass für die Sondenmessungen hauptsächlich die durch den Reaktanden–Produkte–Mischungsprozess dominierten Gebiete zugänglich gewesen sind und dort in erster Näherung die Selbstähnlichkeit des Strömungsfeldes die Invarianz gegenüber dem Massenstrom zur Folge hat. Darüber hinaus verschieben sich aber durch die Reaktionskinetik bestimmte, absolute Werte wie der des CO–Molenbruchs durchaus.

Insgesamt war also mit dem vergleichsweise einfachen CFD–Modell des Verbrennungsprozesses mit zyklisch–periodischer Mischung (VZPM) aus Abschnitt 3.1 nicht nur ein, wie Kapitel 5 gezeigt hat, scheinbar brauchbares Werkzeug für den Brennkammer–Designprozess gefunden, sondern offensichtlich auch eines, das einige der wesentlichen Eigenschaften der komplexen reagierenden Strömung im Inneren der Vorbrennkammer zumindest qualitativ korrekt wiederzugeben im Stande ist.

7 Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt der Entwicklung von Verbrennungsverfahren für Gasturbinen liegt auf der Reduzierung der Emissionen von Stickoxiden (NO_x) bei gleichzeitig gering bleibenden Emissionen von Kohlenmonoxid (CO). Hierzu sind in der vorliegenden Arbeit grundlegende Untersuchungen durchgeführt und ist ein Konzept in seiner technischen Implementierung in einer Experimentalbrennkammer auf sein Betriebs- und Emissionsverhalten hin getestet worden.

Nach einer Betrachtung der unterschiedlichen Mechanismen der Bildung von Stickoxiden sind einige Folgerungen für die NO_x -Emissionsreduktion gezogen worden: Da der wichtigste Einflussparameter auf die NO_x -Entstehung die Temperatur ist, muss ein Verbrennungsprozess entworfen werden, der im stabilen Betrieb eine vergleichsweise hohe globale Luftzahl zulässt, so dass in Entsprechung die globale adiabate Flammentemperatur niedrig bei etwa 1600 K oder noch geringer bleibt. Denn bei solch niedrigen Temperaturen sind NO_x -Emissionen um bzw. unter 1 ppm(v) (korrigiert auf 15% O_2 im trockenen Abgas) zu erreichen. Dafür muss die magere Verlöschgrenze vorgemischter Brennverfahren zu niedrigeren adiabaten Temperaturen erweitert werden. Außerdem ist die effiziente Vorvermischung von Brennstoff und Luft notwendig, denn nur, wenn diese in hoher Güte vor der Zündung vorliegt, können lokale Temperaturspitzen mit großer NO_x -Produktion vermieden werden. Des Weiteren soll Brennstoff ohne gebundenen Stickstoff verwendet werden.

Die Methode der Wahl ist also die mager-vorgemischte Verbrennung. Allerdings liegt bei den standardmäßig verwendeten Vormischbrennern mit aerodynamischer Flammenstabilisierung (z.B. durch eine Drallströmung) die magere Verlöschgrenze typischerweise im Bereich adiabater Flammentemperaturen zwischen 1700 K und 1750 K, also deutlich zu hoch für das oben formulierte Emissionsziel. Daher ist zu dessen Erreichung ein anderes techni-

ches Konzept vonnöten: Das Konzept der „verdünnten“ oder „flammenlosen“ Verbrennung, das in einer Klasse von Prozessen umgesetzt worden ist, die durch die Ausbildung annähernd homogener, volumetrischer Reaktionszonen, in denen Brennstoff–Luft–Mischungen nach Mischung mit substantiellen Mengen heißer Verdünnungsgase zur Selbstzündung kommen, charakterisiert werden. Die Verdünnung der frischen Reaktanden kann relativ hoch gewählt werden, wenn die Temperatur der Brennkammer an sich schon über der Selbstzündgrenze des Gemisches liegt. Und insbesondere, wenn das Verdünnungsgas aus heißen Verbrennungsprodukten mit einem wesentlichen Anteil an freien Radikalen besteht, ist eine technisch relevante, schnelle Selbstzündung möglich, selbst wenn die adiabate Flammentemperatur so niedrig, wie durch das genannte NO_x -Emissionsziel gefordert, ist.

Der im Rahmen dieser Arbeit entworfene „Sub-ppm- NO_x -Brenner“ erreicht das Regime der verdünnten Verbrennung, ohne dass in einem Teilprozess wie der Frischgasinjektion hohe treibende Druckgefälle notwendig wären, um die effiziente Vermischung von Reaktanden und Verbrennungsprodukten zu gewährleisten. An der atmosphärischen Testbrennkammer ist der Betrieb mit den sehr geringen Emissionen von gleichzeitig NO_x und CO unter 1 ppm(v) (15% O_2 , trocken) mit einem gesamten relativen Druckverlust von 3%, was mit der Forderung nach einem effizienten Betrieb der Gasturbine kompatibel ist, demonstriert worden. Die Basis all dessen ist der so genannte Verbrennungsprozess mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) von in die Brennkammer eingedüstem Frischgas und lokal vorliegenden heißen, freie Radikale enthaltenden Verbrennungsprodukten. Der zeitlich stationäre Prozess läuft in einem achsensymmetrischen Strömungsreaktor in einer rotierenden Strömung, die durch die quasi-tangentiale Frischgaseindüsung durch entlang des Umfanges verteilte Injektoren erzeugt wird, ab, wobei die in den jeweiligen Frischgasstrahl einzumischenden Produkte von der nächsten stromauf gelegenen Reaktionszone stammen. Somit bildet sich im Brennraum – schematisch betrachtet – eine räumlich periodische Abfolge von Mischungs-, Selbstzündungs- und Reaktionszonen.

Aus Strömungssimulationen des VZPM konnte abgeleitet werden, dass die Kombination aus einer zylindrischen Vorbrennkammer mit segmentierter

Frischgasinjektion, in der der eigentliche VZPM abläuft, und einer separaten Ausbrandzone (Nachbrennkammer) eine geeignete Möglichkeit der technischen Implementierung darstellt. Die Ausbrandzone kann notwendig werden, weil der VZPM in der Vorbrennkammer auch und gerade bei nur unvollständigem Ausbrand zwischen den sukzessiven Mischungsprozessen stabil brennt, da die Produkte dann einen erhöhten Anteil an Radikalen besitzen. Die Verbindung der beiden Teilbrennkammern ist so gestaltet, dass sich eine axiale Rückströmzone von der Nach- in die Vorbrennkammer ausbildet und somit die mittlere Aufenthaltszeit in der heißen Zone erhöht wird. Dies führt zusammen mit der wiederholten Rezirkulation von Verbrennungsprodukten durch Reaktionszonen mit hohem Gehalt an OH-Radikalen zu einem annähernd vollständigen CO-Ausbrand.

Durch Modellierung des Verbrennungsprozesses mit zyklisch-periodischer Mischung (VZPM) in Netzwerken idealisierter chemischer Reaktoren und die entsprechende Simulation der detaillierten chemischen Reaktionskinetik der Brennstoffoxidation und der Stickoxid-Bildung konnte ein vertieftes Verständnis des Prozesses erlangt werden. Die Simulationen zeigen, dass eine schnelle Selbstzündung mit Verzugszeiten unter 1 ms auch bei niedrigen adiabaten Flammentemperaturen von 1500 K möglich ist, wenn in der initialen Mischung ein Anteil von – je nach Radikalkonzentration – zwischen etwa 65% und 85% an Verbrennungsprodukten vorliegt. Dieser Anteil sinkt mit zunehmender Flammentemperatur deutlich, was damit zusammenhängt, dass die Zündverzugszeit mit der initialen Mischungstemperatur korreliert. Bei erhöhtem Verbrennungsdruck wird zusätzlich der Einfluss des Ausbrandes (und damit der Radikalkonzentration) der Produkte in der Mischung auf die Zündung stark verringert. Außerdem konnte gezeigt werden, wie die mit zunehmendem Ausbrand des reagierenden Gemisches einerseits steigende Temperatur und andererseits gleichzeitig abnehmende Radikalkonzentration der Verbrennungsprodukte bei „mittlerem“ Ausbrand zu einem Minimum der Reaktivität des Reaktanden-Produkte-Gemisches führen kann. Das führt zu dem Effekt, dass zumindest in der idealisierten Repräsentation des Prozesses dieser mit einerseits recht geringen (geringer Ausbrand) und andererseits relativ langen Aufenthaltszeiten (weit fortgeschrittener Ausbrand) zwischen zwei Mischungsprozessen stabil unterhalten werden kann, während

bei mittleren Aufenthaltszeiten (mittlerer Ausbrand) Verlöschen eintritt. Dieser Effekt tritt in der realen Brennkammer, wo Mischung und Zündung graduelle Prozesse sind, nicht so ausgeprägt auf, ist aber bei der Dimensionierung der Vorbrennkammer zu beachten.

Da die reaktionskinetischen Simulationen die Möglichkeit effizienter Selbstzündung selbst bei sehr niedrigen adiabaten Flammentemperaturen bestätigen, sagen sie auch die Erreichbarkeit äußerst niedriger NO_x -Emissionen vorher.

Entsprechend der aus den Simulationen gewonnenen Erkenntnisse ist ein aus Vor- und Nachbrennkammer bestehender Teststand aufgebaut worden. Dieser ist zunächst mit extern perfekt vorgemischtem Luft-Erdgas-Gemisch betrieben worden. Bei hohen Frischgas-Vorheiztemperaturen, die dem Betrieb in Gasturbinen entsprechen, kann die Verbrennung im gesamten Betriebsbereich bis zu adiabaten Flammentemperaturen um 1550 K und darunter stabilisiert werden, was gegenüber aerodynamisch stabilisierten Vormischflammen eine Erweiterung der mageren Löschgrenze um etwa 150 K entspricht. Somit sind ebenfalls im gesamten Betriebsbereich, einschließlich niedriger Vorheiztemperaturen, in der Nähe der mageren Verlöschgrenze Emissionen von NO_x unter 0,8 ppm(v) und von CO unter 8 ppm(v) (15% O_2 , trocken) erreicht worden. Die NO_x -Emissionen sind dann praktisch nur von der adiabaten Flammentemperatur abhängig und liegen bis zu einer Obergrenze von etwa 1630 K unter 1 ppm(v) (15% O_2 , trocken). Dadurch ergibt sich ein durch die Spanne von 80 K in der adiabaten Flammentemperatur gekennzeichnete Betriebsbereich, in dem die Emissionen sehr niedrig bleiben, was die Flexibilität im Gasturbinenbetrieb mit variabler Last erhöht.

Durch Vergleich des Betriebs- und Emissionsverhaltens für verschiedene Konfigurationen der Frischgasinjektion ist eine optimale Neigung der Injektoren identifiziert worden. Diese beträgt 30° relativ zum Brennkammerradius, wobei die Injektorachsen in Ebenen senkrecht zur Brennkammerachse liegen.

Mit dieser optimalen Injektorkonfiguration ist das Emissionsverhalten des VZPM auch unter der Randbedingung technischer Vormischung der Reaktanden untersucht worden. Die Implementierung technischer Vormischer ist

ein wichtiger Schritt in Richtung der Anwendung in Gasturbinen, da dort aus sicherheitstechnischen Gründen keine langen, mit brennbarem Gemisch gefüllten Vormischstrecken zulässig sind. Dazu ist ein nur geringen Druckverlust verursachender Brennstoff–Luft–Vormischer auf Basis eines Wirbelgenerators zum Einbau in die Frischgas–Injektorrohre entwickelt worden. Die Optimierung des Wirbel–Vormischinjektors (WVMI) ist mittels Modellexperimenten im Wasserkanal durchgeführt worden. Dabei ist festgestellt worden, dass bei fester Geometrie von Wirbelgenerator und Injektorrohr zwei relevante Einflussparameter für die Mischungsqualität bleiben: das Verhältnis der Durchmesser von Brennstoffdüse und Injektorrohr einerseits und das Verhältnis der Impulsstromdichten von Brennstoffstrahl und Hauptströmung andererseits.

Die Wirbel–Vormischinjektoren sind auf hohe Vorheiztemperaturen, wie sie in Gasturbinen vorkommen, optimiert worden. Bei diesen werden mit der technischen Vormischung durch die WVMI die gleichen Emissionswerte wie bei perfekter Vormischung (siehe oben) erreicht, wenn Erdgas als Brennstoff benutzt wird. Nur bei niedriger Luftvorwärmung sind die Unterschiede deutlich. Generell besitzt die nur begrenzte Vormischungsqualität der WVMI keinen wesentlichen Einfluss auf die NO_x –Emissionen der VZPM–Testbrennkammer, solange der Brennstoffdüsendurchmesser optimal gewählt ist, die globale adiabate Flammentemperatur unter 1600 K bleibt und das angesprochene Impulsstromdichtenverhältnis nicht zu stark von seinem Optimum bei eins abweicht. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass zwischen dem Austritt des Gemisches aus dem Injektor und der Zündung noch weitere turbulente Mischungsprozesse auftreten, die mit zunehmendem Frischgasmassenstrom an Intensität gewinnen.

Um die Brennstoffflexibilität des VZPM zu testen, ist bei technischer Vormischung durch die WVMI unter anderem auch eine volumenanteilige Mischung von 70% Wasserstoff und 30% Erdgas als Brennstoff verwendet worden. Auf Grund der hohen Reaktivität des Wasserstoffs zündet das Gemisch nun schneller und somit näher am WVMI–Austritt, wo noch größere Unmischtheiten von Luft und Brennstoff auftreten. Daher nehmen im Vergleich zum Betrieb mit Erdgas die NO_x –Emissionen in etwa um eine Größenordnung zu und liegen für adiabate Flammentemperaturen bis maximal 1600 K nur

noch unter 7 ppm(v) (15% O₂, trocken). Die CO-Emissionen bleiben wegen des geringeren Kohlenstoff-Elementanteils im Brennstoff und einer gesteigerten Oxidationsrate sehr niedrig.

Die mit Hilfe konventioneller Thermoelement- bzw. Gasabsaugesonden und auch laseroptischer Methoden wie der planaren Laser-induzierten Fluoreszenz des OH-Radikals und der *Particle Image Velocimetry* durchgeführten Feldmessungen haben den Charakter des VZPM als verdünnten Verbrennungsprozess mit volumetrisch verteilter Reaktionszone bestätigt.

Literaturverzeichnis

- [1] ALSTOM Power. Technical Data Sheet GT24/26, 2000.
- [2] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V. Pressemitteilung Nr. 01/07, 2007.
- [3] BASF. *Basacid Yellow 226, Product Information*. BASF Corporation, 2000.
- [4] K. Bengtsson. *Experimental and Numerical Study of the NO_x Formation in High-Pressure Lean Premixed Combustion of Methane*. PhD thesis, ETH Zürich, Diss. Nr. 12877, 1998.
- [5] K. U. M. Bengtsson, P. Benz, R. Schären, and C. E. Frouzakis. N_yO_x Formation in Lean Premixed Combustion of Methane in a High-Pressure Jet-Stirred Reactor. In *27th Symposium (Int.) on Combustion*, pages 1393–1399. The Combustion Institute, 1998.
- [6] M. K. Bobba, P. Gopalakrishnan, K. Perlagaram, and J. M. Seitzman. Flame Structure and Stabilization Mechanisms in a Stagnation Point Reverse Flow Combustor. GT2007-28231, Montreal, 2007. Proceedings of ASME Turbo Expo 2007.
- [7] M. K. Bobba, P. Gopalakrishnan, J. M. Seitzman, and B. T. Zinn. Characteristics of combustion processes in a stagnation point reverse flow combustor. GT2006-91217, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME Turbo Expo 2006.
- [8] E. Boschek, P. Griebel, and P. Jansohn. Fuel Variability Effects on Turbulent, Lean Premixed Flames at High Pressures. GT2007-27496, Montreal, Canada, 2007. Proceedings of ASME TurboExpo 2007.

- [9] J. W. Bozzelli and A. M. Dean. O + NNH: A possible new route for NO_x formation in flames. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27(11):1097–1109, 1995.
- [10] M. Brandt. *Beschreibung der Selbstzündung in turbulenter Strömung unter Einbeziehung ternärer Mischvorgänge*. PhD thesis, Dissertation am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2005.
- [11] F. A. Brockhaus. *Brockhaus-Enzyklopädie in 24 Bd.* F. A. Brockhaus GmbH, Mannheim, 1992.
- [12] J. R. Brückner-Kalb, C. Hirsch, and T. Sattelmayer. Operation Characteristics of a Premixed Sub-ppm NO_x Burner with Periodical Recirculation of Combustion Products. GT2006-90072, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME Turbo Expo 2006.
- [13] J. R. Brückner-Kalb, C. Napravnik, C. Hirsch, and T. Sattelmayer. Development of a Fuel-Air Premixer for a Sub-ppm NO_x Burner. GT2007-27779, Montreal, Canada, 2007. Proceedings of ASME Turbo Expo 2007.
- [14] J. R. Brückner-Kalb and T. Sattelmayer. Operating Characteristics of a Premixed Sub-ppm NO_x Burner with Periodical Recirculation of Combustion Products. Paper ID Number S2 T1 / 3 Brueckner-Kalb, Brussels, Belgium, 2006. European Turbine Network, Proceedings of The Future of Gas Turbine Technology, Third Int'l Conference.
- [15] S. Burmberger. Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die reaktionskinetischen Parameter von Vormischflammen. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2004.
- [16] C. S. Campbell and F. N. Egolfopoulos. Kinetics Paths to Radical-Induced Ignition of Methane/Air Mixtures. *Combust. Sci. and Tech.*, 177:2275–2298, 2005.
- [17] A. Cavaliere and M. de Joannon. Mild Combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 30:329–366, 2004.
- [18] A. Cavaliere and M. de Joannon. Mild combustion. Plenary Lecture V. Proceedings of the European Combustion Meeting 2005, 2005.

- [19] A. Cavigiolo, M. A. Galbiati, A. Effuggi, D. Gelosa, and R. Rota. Mild Combustion Combustion in a Laboratory-Scale Apparatus. *Combust. Sci. and Tech.*, 175:1347–1367, 2003.
- [20] P. J. Coelho and N. Peters. Numerical simulation of a mild combustion burner. *Combustion and Flame*, 124:503–518, 2001.
- [21] S. M. Correa. A review of NO_x formation under gas-turbine combustion conditions. *Combust. Sci. and Tech.*, 87, 1992.
- [22] B. B. Dally, E. Riesmeier, and N. Peters. Effect of fuel mixture on moderate and intense low oxygen dilution combustion. *Combustion and Flame*, 137:418–431, 2004.
- [23] L. B. Davis and S. H. Black. Dry Low NO_x Combustion Systems for GE Heavy-Duty Gas Turbines. GE Reference Document GER-3568G, 2000.
- [24] M. de Joannon, A. Matarazzo, P. Sabia, and A. Cavaliere. Mild Combustion in homogeneous charge diffusion ignition (HCIDI) regime. 31st Symp. (Int'l.) on Combustion, Combustion Institute, 2006.
- [25] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [26] M. Derudi, A. Villani, and R. Rota. Sustainability of mild combustion of hydrogen-containing hybrid fuels. 31st Symp. (Int'l.) on Combustion, Combustion Institute, 2006.
- [27] Deutsches Museum. Steckbrief Lachgas. <http://www.deutsches-museum.de/dmznt/klima/treibhauseffekt/treibhausgase/lachgasnsub2/subo/index.html>, 2007.
- [28] D. J. Dillon, R. S. Panesar, R. A. Wall, R. J. Allam, V. White, J. Gibbins, and M. R. Haines. Oxy-Combustion Processes for CO₂-Capture from Advanced Supercritical PF and NGCC Power Plant. In *Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, 2004.
- [29] Duotherm. Datenblatt Duoform 1400S. Duotherm Isoliersysteme GmbH, 53894 Satzvey.

- [30] J. Durzok. Konstruktion eines Sub-ppm-NO_x Brenners für Erdgas. Master's thesis, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2004.
- [31] A. M. Eaton, L. D. Smoot, S. C. Hill, and C. N. Eatough. Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 25:387–436, 1999.
- [32] C. Eckbreth. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Gordon and Breach Publishers, 1996.
- [33] B. Eckl. Optimierung einer Aerosoleinmischung zur gleichmäßigen Katalysatorbeladung. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, München, 2003.
- [34] ECO PHYSICS AG, München. *Benutzerhandbuch zu CLD 700 EL ht.*, 1997.
- [35] R. G. Edmonds, R. C. Steele, J. T. Williams, D. L. Straub, K. H. Casleton, and A. Bining. Ultra-Low NO_x Advanced Vortex Combustor. In *Proceedings of ASME TurboExpo 2006*, GT2006-90319, Barcelona, 2006.
- [36] E.ON AG. Strommix der Eigenerzeugung 2004/2005. <http://www.eon.com/de/unternehmen/8532.jsp>, 2007.
- [37] S. Eriksson. Development of methane oxidation catalysts for different gas turbine combustor concepts. Licentiate thesis, KTH - The Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden, 2005.
- [38] A. S. Feitelberg, V. E. Tangirala, R. A. Elliott, R. E. Pavri, and R. B. Schiefer. Reduced NO_x Diffusion Flame Combustors for Industrial Gas Turbines. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 123:757–765, 2001.
- [39] C. P. Fenimore. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. In *Proceedings of 13th Symposium (Int'l.) on Combustion*, pages 373–380, Pittsburgh, PA, USA, 1970. The Combustion Institute.

- [40] C. P. Fenimore. Studies of Fuel-Nitrogen Species in Rich Flame Gases. In *Proceedings of 17th Symposium (Int'l.) on Combustion*, pages 661–670, Pittsburgh, PA, USA, 1979. The Combustion Institute.
- [41] J. H. Ferziger and M. Peric. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer Verlag, 1996.
- [42] Fluent. *FLUENT 6.0 Documentation, User's Guide*. Fluent, Inc., Lebanon, NH, USA, 2001.
- [43] J. Fritz. *Flammenrückschlag durch verbrennungsinduziertes Wirbelauflagen*. PhD thesis, Dissertation am Lehrstuhl für Thermodynamik, TU München, 2003.
- [44] W. C. Gardiner, editor. *Gas-Phase Combustion Chemistry*. Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [45] F. J. Gärtner. *Vergleich der Bildung von Stickstoffoxid in Methanol-Luft- und Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen*. PhD thesis, Technische Hochschule Darmstadt, 1982.
- [46] P. Glarborg, R. J. Kee, J. F. Grcar, and J. A. Miller. PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors. Technical Report Sandia Report SAND86-8209 UC-4, Sandia National Laboratories, 1988.
- [47] V. I. Golovitchev and R. Jarnicki. Numerical modeling of high temperature air flameless combustion. Rome, Italy, 2001. 4th Int'l. Symposium on High Temperature Air Combustion and Gasification.
- [48] P. Gopalakrishnan, M. K. Bobba, and J. M. Seitzman. Controlling mechanisms for low nox emissions in a non-premixed stagnation point reverse flow combustor. 31st Symp. (Int'l.) on Combustion, Combustion Institute, 2006.
- [49] P. Griebel, E. Boschek, and P. Jansohn. Flame stability and NOx emission improvements due to H2 enrichment of turbulent, lean premixed, high-pressure, methane/air flames. In *The Future of Gas Turbine Technology - 3rd Int. Conference*, Paper-ID S4 T2 / 1 Griebel. ETN, 2006.

- [50] A. K. Gupta. Flame Characteristics and Challenges with High Temperature Air Combustion. *ASME Paper IJPGC2000-15087, Proceedings of Int'l. Joint Power Generation Conference, 2000*, 2000.
- [51] A. K. Gupta, S. Bolz, and T. Hasegawa. Effect of Air Preheat Temperature and Oxygen Concentration on Flame Structure and Emission. *Transactions of the ASME - Journal of Energy Resources Technology*, 121:209–216, 1999.
- [52] C. Hattenkofer and C. Hirsch. Mixing injector design for a micro turbine. Forschungsbericht, Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, München, 2006.
- [53] R. Hillemanns. *Das Strömungs- und Reaktionsfeld sowie Stabilisierungseigenschaften von Drallflammen unter dem Einfluss der inneren Rezirkulationszone*. PhD thesis, Dissertation an der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), 1988.
- [54] J. O. Hinze. *Turbulence. An Introduction to Its Mechanism and Theory*. McGraw-Hill, New York, USA, 1959.
- [55] S. Hoffmann. *Untersuchungen des Stabilisierungsverhaltens und der Stabilitätsgrenzen von Drallflammen mit innerer Rückströmzone*. PhD thesis, Dissertation an der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), 1994.
- [56] I. E. Idelchik. *Handbook of Hydraulic Resistance*. Bergell House, third edition, 1996.
- [57] IPCC. Climate Change 2007. The IPCC 4th Assessment Report. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007.
- [58] H. S. Johnston. Atmospheric ozone. *Annu Rev Phys Chem*, 43(1), 1992.
- [59] J. R. Kalb and T. Sattelmayer. Untersuchung der mageren Verlöschgrenze eines vorgemischten Sub-ppm-NO_x Brenners mit zyklischer Rauchgaseinmischung. pages 687–692, Cottbus, Germany, 2003. 21. Dt. Flammentag, VDI-Berichte 1750.

- [60] J. R. Kalb and T. Sattelmayer. Lean Blowout Limit and NO_x-Production of a Premixed Sub-ppm-NO_x Burner with Periodic Flue Gas Recirculation. GT2004-53410, Vienna, Austria, 2004. Proceedings of ASME Turbo Expo 2004.
- [61] J. R. Kalb and T. Sattelmayer. Operation Characteristics of a Premixed Sub-ppm NO_x Burner with Periodical Recirculation of Combustion Products. pages 233–239, Braunschweig, Germany, 2005. 22. Dt. Flammentag, VDI-Berichte 1888.
- [62] J. R. Kalb and T. Sattelmayer. Lean Blowout Limit and NO_x-Production of a Premixed Sub-ppm-NO_x Burner with Periodic Recirculation of Combustion Products. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 128, Issue 2:247–254, 2006.
- [63] C. M. Kappes. Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes und des Reaktionsfeldes in der Sub-ppm-NO_x Vorbrennkammer. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2005.
- [64] J. Karl. *Dezentrale Energiesysteme. Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2004.
- [65] W. Käss. *Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 9, Geohydrologische Markierungstechnik*. Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, 2004.
- [66] M. Katsuki and T. Hasegawa. The Science and Technology of Combustion in Highly Preheated Air. In *27th Symposium (Int.) on Combustion*, Invited Topical Review, pages 3135–3146, Pittsburgh, 1998. The Combustion Institute.
- [67] R. J. Kee, J. A. Miller, and T. H. Jefferson. CHEMKIN: A general purpose, problem-independent, transportable, fortran chemical kinetics code package. Technical Report Sandia Report SAND80-8003 UC-4, Sandia National Laboratories, 1989.
- [68] M. Klauke. Untersuchung der Gaszusammensetzung in einem sub-ppm-NO_x Brenner für Erdgas mit Hilfe von selbstkonstruierten Messsonden: Teil 1 - Konstruktion zweier traversierbarer Abgasmesssonden,

- Teil 2 - Traversierte Messung der Gaszusammensetzung. Studienarbeiten am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2006.
- [69] M. Kröner. *Einfluss lokaler Löschvorgänge auf den Flammenrückschlag durch verbrennungsinduziertes Wirbelaufplatzen*. PhD thesis, Dissertation am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2003.
- [70] M. Krösser. Adaption eines für Gasturbinen tauglichen Feuerungssystems für wasserstoffhaltige Brenngasmischungen. Master's thesis, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2007.
- [71] K. K. Kuo. *Principles of Combustion*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2nd edition, 2005.
- [72] G. Leonard and J. Stegmaier. Development of an Aeroderivative Gas Turbine Dry Low Emissions Combustion System. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 116:542–546, 1994.
- [73] G. Li, E. J. Gutmark, N. Overman, M. Cornwell, D. Stankovic, L. Fuchs, and V. Milosavljevic. Experimental study of a flameless gas turbine combustor. GT2006-91051, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME Turbo Expo 2006.
- [74] A. N. Lipatnikov and J. Chomiak. Turbulent flame speed and thickness: phenomenology, evaluation, and application in multi-dimensional simulations. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 28:1–74, 2002.
- [75] R. Lückcrath, W. Meier, and M. Aigner. FLOX Combustion at High Pressure with Different Fuel Compositions. GT2007-27337, Montreal, 2007. Proceedings of ASME Turbo Expo 2007.
- [76] A. E. Lutz, R. J. Kee, and J. A. Miller. Senkin: A fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Technical Report Sandia Report SAND87-8248, Sandia National Laboratories, 1988.
- [77] A. E. Lutz, R. J. Kee, and J. A. Miller. Equil: A CHEMKIN implementation of STANJAN for computing chemical equilibria. Technical Report Sandia Report, Sandia National Laboratories, 1998.

- [78] B. F. Magnussen and B. H. Hjertager. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. Pittsburgh, USA, 1976. 16th Symp. (Int.) on Combustion, Combustion Institute.
- [79] M. G. Michaud, P. R. Westmoreland, and A. S. Feitelberg. Chemical Mechanisms of NO_x Formation for Gas Turbine Conditions. In *24th Symp. (Int'l.) on Combustion*, pages 879–887, Pittsburgh, USA, 1992. The Combustion Institute.
- [80] Microtherm. Produktkatalog Microtherm Thermal Insulation. Microtherm Europa N.V., www.microtherm.uk.com.
- [81] A. Milani and A. Saponaro. Diluted combustion technologies. *IFRF Combustion Journal*, online journal: <http://www.journal.ifrf.net/Library/200101>, (Article No. 200101), 2001.
- [82] A. Milani and J. Wüning. *IFRF Online Combustion Handbook*, chapter What is Flameless Combustion? IFRE, 2002.
- [83] J. A. Miller and C. T. Bowman. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15:287–338, 1989.
- [84] C.-D. Munz, M. Dumbser, and D. Redmann. Theoretische Gasdynamik. Vorlesungsskript. <http://www.iag.uni-stuttgart.de/NUSS/TheoGas/Skript.pdf>, 2004.
- [85] S. Murer, B. Pesenti, and P. Lybaert. Characterization of flameless combustion of natural gas in a laboratory scale furnace. In *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2005.
- [86] S. Murer, B. Pesenti, and P. Lybaert. Simulation of Flameless Combustion of Natural Gas in a Laboratory Scale Furnace. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 30:135–143, 2006.
- [87] S. Naha, A. M. Briones, and S. K. Aggarwal. Effects of fuel blends on pollutant emissions in flames. *Combust. Sci. and Tech.*, 177:183–220, 2005.

- [88] C. Napravnik. Implementierung und Test eines Wirbelstrommischers für Mikrogasturbinenbrennkammern. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik, TU München, 2006.
- [89] C. Napravnik. Instrumentierung zur Temperaturmessung an der Subppm-NO_x-Brennkammer: Teil 1 - Temperaturüberwachung der Anlage, Teil 2 - Traversierbare Vorrichtung für Feldmessungen. Studienarbeiten am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2006.
- [90] I. V. Novosselov and P. C. Malte. Development and Application of an Eight-Step Global Mechanism for CFD and CRN Simulations of Lean-Premixed Combustors. GT2007-27990, Montreal, Canada, 2007. Proceedings of ASME TurboExpo 2007.
- [91] I. V. Novosselov, P. C. Malte, S. Yuan, R. Srinivasan, and J. C. Y. Lee. Chemical Reactor Network Application to Emissions Prediction for Industrial DLE Gas Turbine. GT2006-90282, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME TurboExpo 2006.
- [92] S. Orsino, R. Weber, and U. Bollettini. Numerical simulation of combustion of natural gas with high-temperature air. *Combust. Sci. Technol.*, 170:1–34, 2001.
- [93] I. B. Ozdemir and N. Peters. Characteristics of the reaction zone in a combustor operating at mild combustion. *Experiments in Fluids*, 30:683–695, 2001.
- [94] B. Pesenti, P. Evrard, O. Sorriau, and P. Lybaert. NO_x production and heat transfer from a self-regenerative flameless oxidation burner. Proceedings of the European Combustion Meeting 2003, 2003.
- [95] N. Peters. *Turbulent Combustion*. Cambridge University Press, 2000.
- [96] N. Peters. *Technische Verbrennung. Vorlesungsskript*. Institut für Technische Mechanik, RWTH Aachen, 2005.
- [97] V. M. Phi, J. L. Mauzey, V. G. McDonell, and G. S. Samuelsen. Fuel Injection and Emissions Characteristics of a Commercial Microturbine Gene-

- rator. In *Proceedings of ASME Turbo Expo 2004*, GT2004-54039, Vienna, 2004.
- [98] M. Philipp. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Stabilitätsverhalten von Drallflammen mit zentraler Rückströmzone*. PhD thesis, Dissertation an der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), 1991.
- [99] T. Plessing, N. Peters, and J. G. Wüning. Laseroptical Investigation of Highly Preheated Combustion with Strong Exhaust Gas Recirculation. In *27th Symposium (Int.) on Combustion*, pages 3197–3204, Pittsburgh, 1998. The Combustion Institute.
- [100] T. Poinso and D. Veynante. *Theoretical and Numerical Combustion*. R.T. Edwards, Philadelphia, 2nd edition, 2005.
- [101] W. Polifke, K. Döbbling, T. Sattelmayer, D. G. Nicol, and P. C. Malte. A NO_x Prediction Scheme for Lean-Premixed Gas Turbine Combustion Based on Detailed Chemical Kinetics. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 118:765–772, 1996.
- [102] W. Polifke and J. Kopitz. *Wärmeübertragung*. Pearson Studium, München, 2005.
- [103] W. Polifke and D. Winkler. Program mix, 1994.
- [104] S. B. Pope. *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000.
- [105] M. Raffel, C. E. Willert, and J. Kompenhans. *Particle Image Velocimetry*. Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [106] G. Riccio, L. Schoepflin, P. Adami, and F. Martelli. Analysis of the fuel injection in gas turbine premixing systems by experimental correlations and numerical simulations. GT2006-90174, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME Turbo Expo 2006.
- [107] G. A. Richards, M. M. McMillan, R. S. Gemmen, W. A. Rogers, and S. R. Cully. Issues for low-emission, fuel-flexible power systems. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 27:141–169, 2001.

- [108] B. Rosendahl. *Untersuchung der flammlosen Oxidation für die thermische Nutzung schwachkaloriger Gase in Mikro-Gasturbinen*. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany, 2005.
- [109] T. Rutar and P. C. Malte. NO_x formation in high-pressure jet-stirred reactors with significance to lean-premixed combustion turbines. 2001-GT-0067, New Orleans, USA, 2001. Proceedings of ASME Turbo Expo 2001.
- [110] T. Rutar and P. C. Malte. NO_x Formation in High-Pressure Jet-Stirred Reactors with Significance to Lean-Premixed Combustion Turbines. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 124:776–783, 2002.
- [111] P. Sabia, M. de Joannon, R. Ragucci, and A. Cavaliere. Mixing efficiency of jet in cross-flow configuration in a tubular reactor for Mild Combustion studies. In *Proceedings of the European Combustion Meeting 2005*, 2005.
- [112] P. Sabia, S. Fierro, A. Cavaliere, M. de Joannon, and A. Tregrossi. Hydrogen addition effect on instabilities of methane mild combustion in a well-stirred flow reactor. Naples, Italy, 2005. 28th Combustion Meeting: Combustion and Urban Areas, Italian Section of the Combustion Institute.
- [113] P. Sabia, E. Schiesswohl, M. R. de Joannon, and A. Cavaliere. Numerical analysis of hydrogen mild combustion. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 30:127–134, 2006.
- [114] T. Sattelmayer, W. Polifke, D. Winkler, and K. Doebbeling. NO_x-Abatement Potential of Lean-Premixed GT Combustors. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 120:48–58, 1998.
- [115] H. Schuetz, R. Lueckerath, T. Kretschmer, B. Noll, and M. Aigner. Analysis of the pollutant formation in the flox combustion. GT2006-91041, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME Turbo Expo 2006.
- [116] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarthy, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Han-

- son, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Lissianski, and Z. Qin. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html.
- [117] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Lissianski, and Z. Qin. GRI-MECH 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 1999.
- [118] L. L. Smith, H. Karim, M. J. Castaldi, S. Etemad, W. C. Pfefferle, V. Khanna, and K. O. Smith. Rich-Catalytic Lean-Burn Combustion for Low-Single-Digit NO_x Gas Turbines. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 127:27–35, 2005.
- [119] A. Sobiesiak, S. Rahbar, and H. A. Becker. Performance Characteristics of the Novel Lox-NO_x CGRI Burner for Use with High Air Preheat. *Combustion and Flame*, 115:93–125, 1998.
- [120] D. B. Spalding. Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames. In *13th Symp. (Int.) on Combustion*, pages 649–657, Pittsburgh, 1971. The Combustion Institute.
- [121] D. B. Spalding. Development of the Eddy-Break-Up model of turbulent combustion. In *16th Symp. (Int.) on Combustion*, pages 1657–1663, Pittsburgh, 1976. The Combustion Institute.
- [122] R. C. Steele, J. H. Tonouchi, D. G. Nicol, D. C. Horning, P. C. Malte, and D. T. Pratt. Characterization of NO_x, N₂O, and CO for Lean-Premixed Combustion in a High-Pressure Jet-Stirred Reactor. *ASME J. Eng. for Gas Turbines and Power*, 120:303–310, 1998.
- [123] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik - Formeln, Tabellen, Übersichten*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, Thun, 1994.
- [124] I. Stotz. Voruntersuchungen und CFD-Simulation zur Entwicklung eines Sub-ppm-NO_x-Brenners für stationäre Gasturbinen. Studienarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2003.
- [125] G. Sturgess and D. T. Shouse. A Hybrid Model for Calculating Lean Blow-outs in Practical Combustors. AIAA Paper No. 96-3125, 1996.

- [126] G. J. Sturgess. Assessment of an Abbreviated Jet-A/JP-5/JP-8 Reaction Mechanism for Modeling Gas Turbine Engine Gaseous Emissions. AIAA Paper No. 97-2709, 1997.
- [127] SWM Services Energie und Wasser GmbH. Erdgasqualität im Verteilungsnetz des Großraumes München, 2005.
- [128] D. Tabacco, C. Bruno, G. Calchetti, and M. Rufoloni. Flameless Burner Validation. *Fluent News*, spring 2002.
- [129] The MathWorks. Matlab – The Language of Technical Computing, Version 7 R2006a, 2006.
- [130] P. Therkelsen, J. Mauzey, V. McDonell, and S. Samuelsen. Evaluation of a low emission gas turbine operated on hydrogen. GT2006-90725, Barcelona, Spain, 2006. Proceedings of ASME Turbo Expo 2006.
- [131] H.-J. Tomczak, G. Benelli, L. Carrai, and D. Cecchini. Investigation of a Gas Turbine Combustion System Fired with Mixtures of Natural Gas and Hydrogen. *IFRF Combustion Journal*, online journal: <http://www.journal.ifrf.net/Library/200207>, (Article Number 200207), 2002.
- [132] H. Tsuji, A. K. Gupta, T. Hasegawa, M. Katsuki, K. Kishimoto, and M. Morita. *High Temperature Air Combustion. From Energy Conservation to Pollution Reduction*. CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [133] T. Turanyi. Sensitivity analysis of complex kinetic systems: Tools and applications. *J. Math. Chem.*, 5:203–248, 1990.
- [134] T. Turanyi. MECHMOD - Utility program to the CHEMKIN package for the transformation of mechanism files. <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>, 2003.
- [135] S. R. Turns. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. McGraw-Hill, New York, USA, 2nd edition, 2000.
- [136] Verein Deutscher Ingenieure, editor. *VDI-Wärmeatlas. Recherchieren - Berechnen - Konstruieren*. Springer Verlag, 1997.

- [137] H. K. Versteeg and W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method.* Addison Wesley Longman Ltd., 1995.
- [138] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble. *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3rd edition, 2001.
- [139] C. K. Westbrook and F. L. Dryer. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames. *Combust. Sci. Technol.*, 25:219–235, 1981.
- [140] J. Wolfrum. Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 44, 1972.
- [141] J. A. Wüning and J. G. Wüning. Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO-Formation. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 23:81–94, 1997.
- [142] W. Yang and W. Blasiak. Numerical study of fuel temperature influence on single gas jet combustion in highly preheated and oxygen deficient air. Nagoya, Japan, 2001. 3rd Int. Symp. on Advanced Energy Conversion Systems and Related Technologies.
- [143] W. Yang and W. Blasiak. CFD as applied to high temperature air combustion in industrial furnaces. *IFRF Combustion Journal, online journal: <http://www.journal.ifrf.net/Library/200603>*, (Article Number 200603), 2006.

A Anhang zur Kinetik der Selbstzündung von Erdgas–Wasserstoff–Mischungen

In Abschnitt 5.3.2 der vorliegenden Arbeit ist bereits über die im Betrieb der Testbrennkammer mit Erdgas–Wasserstoff–Brennstoffmischungen erzielten NO_x -Emissionen berichtet worden. Daher ist es an dieser Stelle noch von Interesse, einige Aspekte des Selbstzündungsverhaltens dieser Mischungen im Verbrennungsprozess mit zyklisch–periodischer Mischung (VZPM) zu betrachten, denn dieses ist maßgeblich für die Position der Zündzonen relativ zum Austritt der Frischgasinjektoren in der Vorbrennkammer – und damit auch ein bestimmender Faktor für die Strömungslänge, die nach dem Wirbel–Vormischinjektor (WVMI) und vor der Zündung noch für den Ausgleich von Brennstoff–Luft–Ungemischtheiten zur Verfügung steht. Je weniger letztere zum Zündzeitpunkt noch vorhanden sind, desto geringer sind die NO_x -Emissionen.

Die hier im Anhang präsentierten Ergebnisse sind analog zu denjenigen in Abschnitt 3.2.2.1 analysierten mit dem Ein–Mischungsprozess–Reaktornetzwerk zur Modellierung des VZPM aus Abschnitt 3.2.1.2 und unter Verwendung des Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117] berechnet worden. Dieser Reaktionsmechanismus ist zwar für die reine Erdgasverbrennung optimiert und validiert, es ist aber zu erwarten, dass er für Erdgas–Wasserstoff–Mischungen die richtigen Trends ergibt, da die Reaktionen des Wasserstoffs eine wichtige Teilmenge der Reaktionen der Erdgasverbrennung darstellen.

Im Folgenden werden die Selbstzündzeiten für Brennstoffgemische mit unterschiedlichen molaren H_2 -Anteilen für $T_{ad} = 1600 \text{ K}$ und $p = 0,1 \text{ MPa}$ bzw. $p = 2,0 \text{ MPa}$ analog zu den Abbildungen 3.13 und 3.16 über dem Reaktionsprodukte–Stoffmengenanteil χ_{Prod} im zündenden Gemisch und über der Gemischtemperatur T_{mix} aufgetragen. Die Stoffmengenanteile des

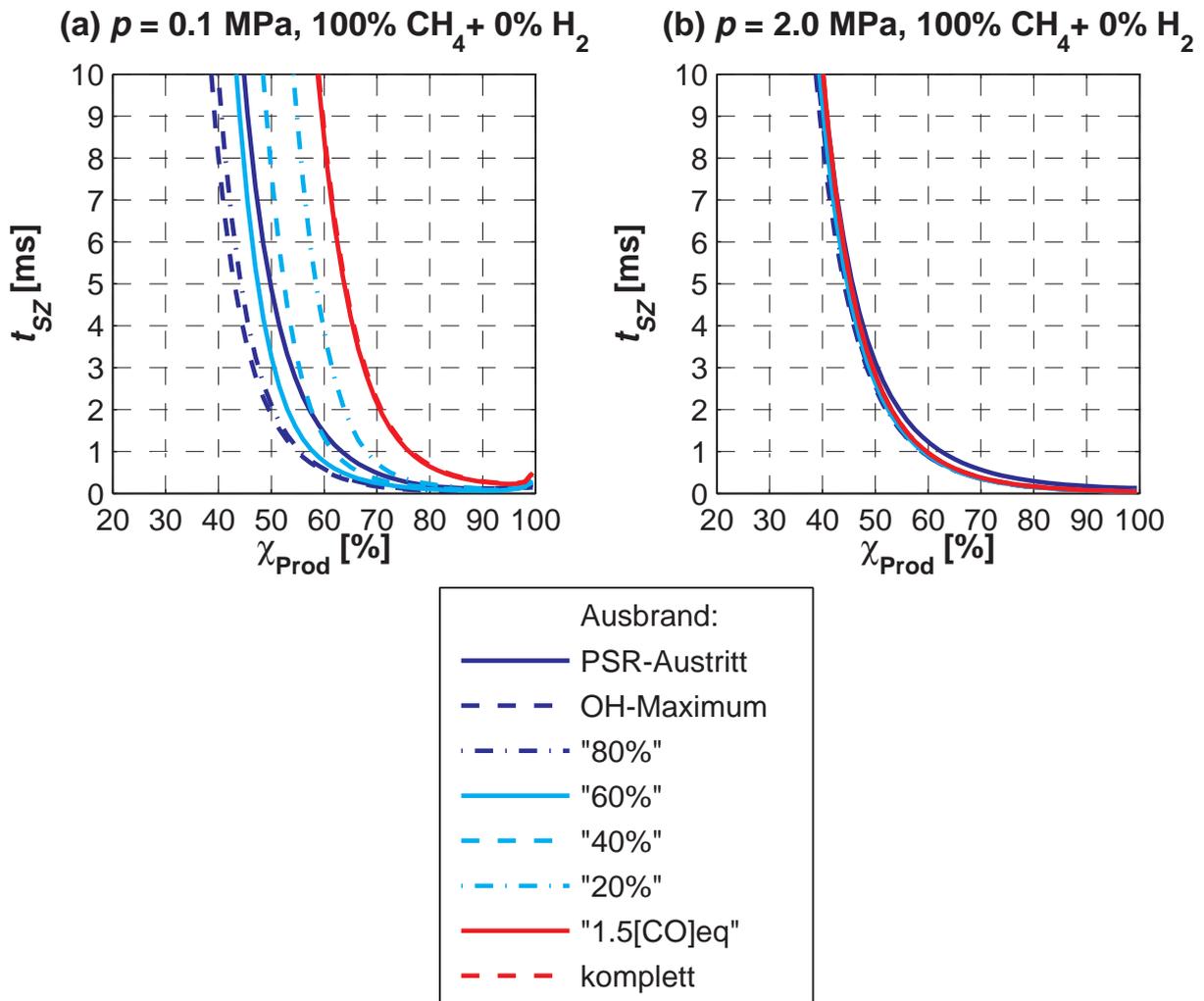


Abbildung A.1: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades für den Brennstoff „100%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117])

Wasserstoffes im Brennstoffgemisch betragen 0%, 30%, 50%, 70% und 90%; den Rest bildet CH₄.

Abbildung A.1 für reines Methan als Brennstoff entspricht der Abbildung 3.13 und ist hier der Vollständigkeit halber nochmals aufgeführt. Für $p = 0,1 \text{ MPa}$ zeigt sich der starke Einfluss der Radikalkonzentration in den Verbrennungsprodukten auf die Zündverzugszeit; der Einfluss der Temperatur der Produkte ist hauptsächlich im Fall minimalen Ausbrandes der Produkte (PSR–

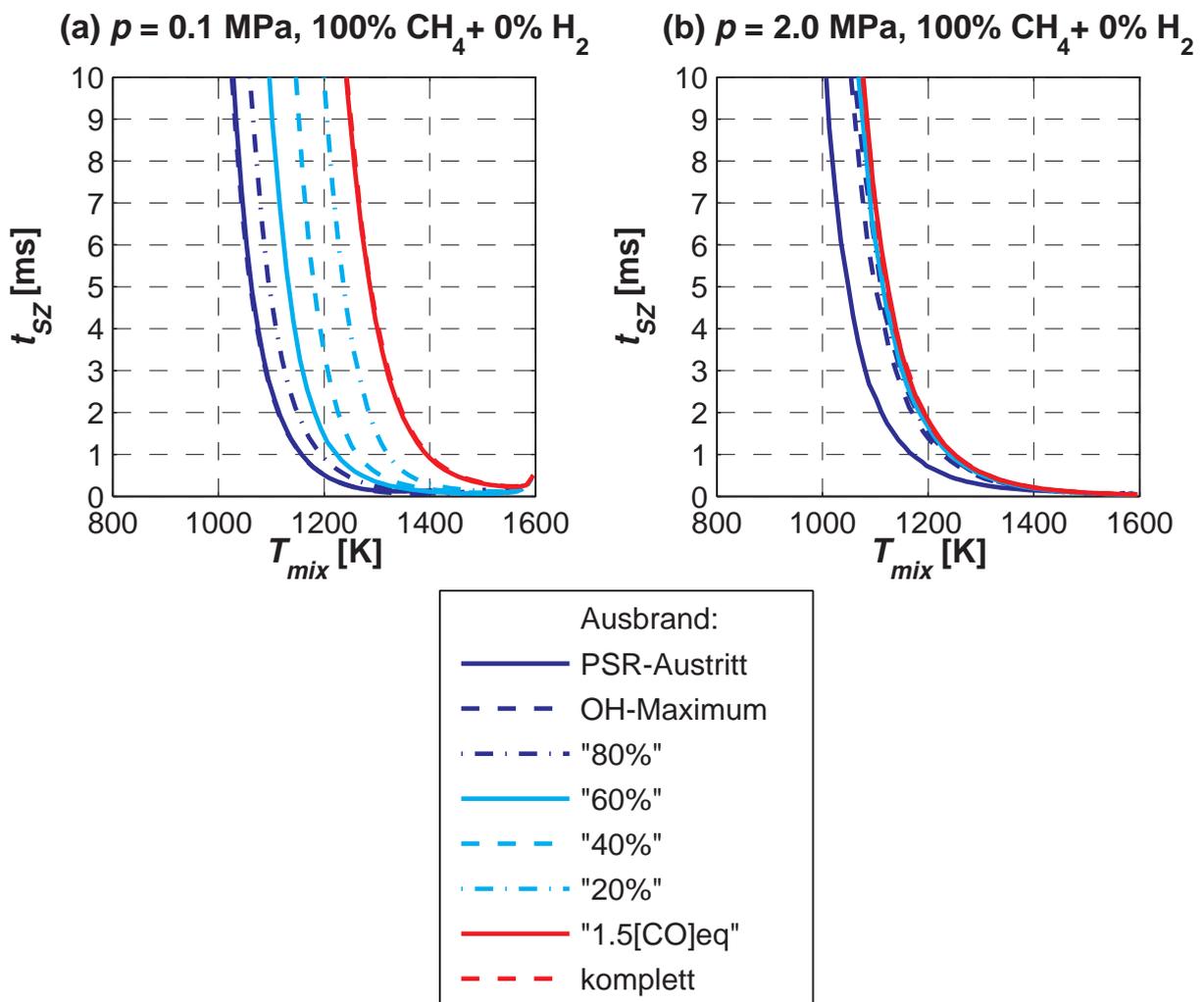


Abbildung A.2: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischtemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades für den Brennstoff „100%Vol CH_4 “ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

Austritt) relevant. Im Fall hohen Druckes von $p = 2,0 \text{ MPa}$ sind die Zündeigenschaften praktisch nicht mehr vom Produkte–Ausbrand abhängig, der Effekt erhöhter Radikalkonzentration gleicht genau das Temperaturdefizit unvollständig ausgebrannter Produkte aus. Dabei genügt für die gleiche Selbstzündzeit die Beimischung von deutlich weniger Produkten, als bei $p = 0,1 \text{ MPa}$ und eher fortgeschrittenerem Ausbrand der Produkte nötig sind. Diese Ei-

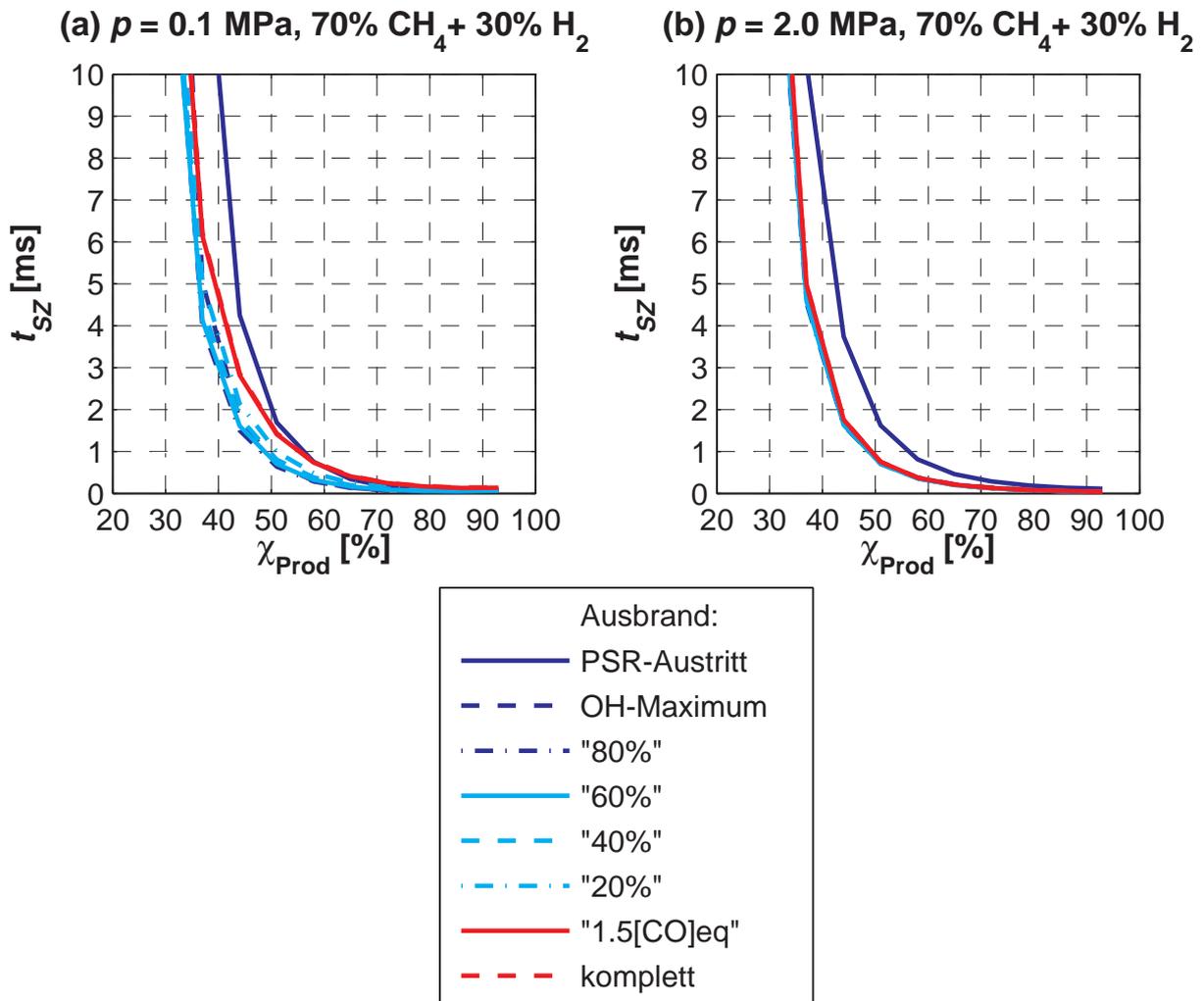


Abbildung A.3: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „30%_{Vol} H₂ – 70%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117])

genschaften sind in entsprechender Weise auch in Abbildung A.2 (entspr. Abb. 3.16) in der Auftragung gegen die Gemischtemperatur sichtbar. Auf Grund der geringen Temperatur der minimal ausgebrannten Produkte sind hiermit, besonders bei hohem Druck, die niedrigsten Gemischtemperaturen für eine schnelle Selbstzündung nötig.

Bei einem Anteil von 30% H₂ im Brennstoffgemisch sind bereits deutlich geringere χ_{Prod} als im „100%–CH₄“–Fall für eine schnelle Zündung notwendig

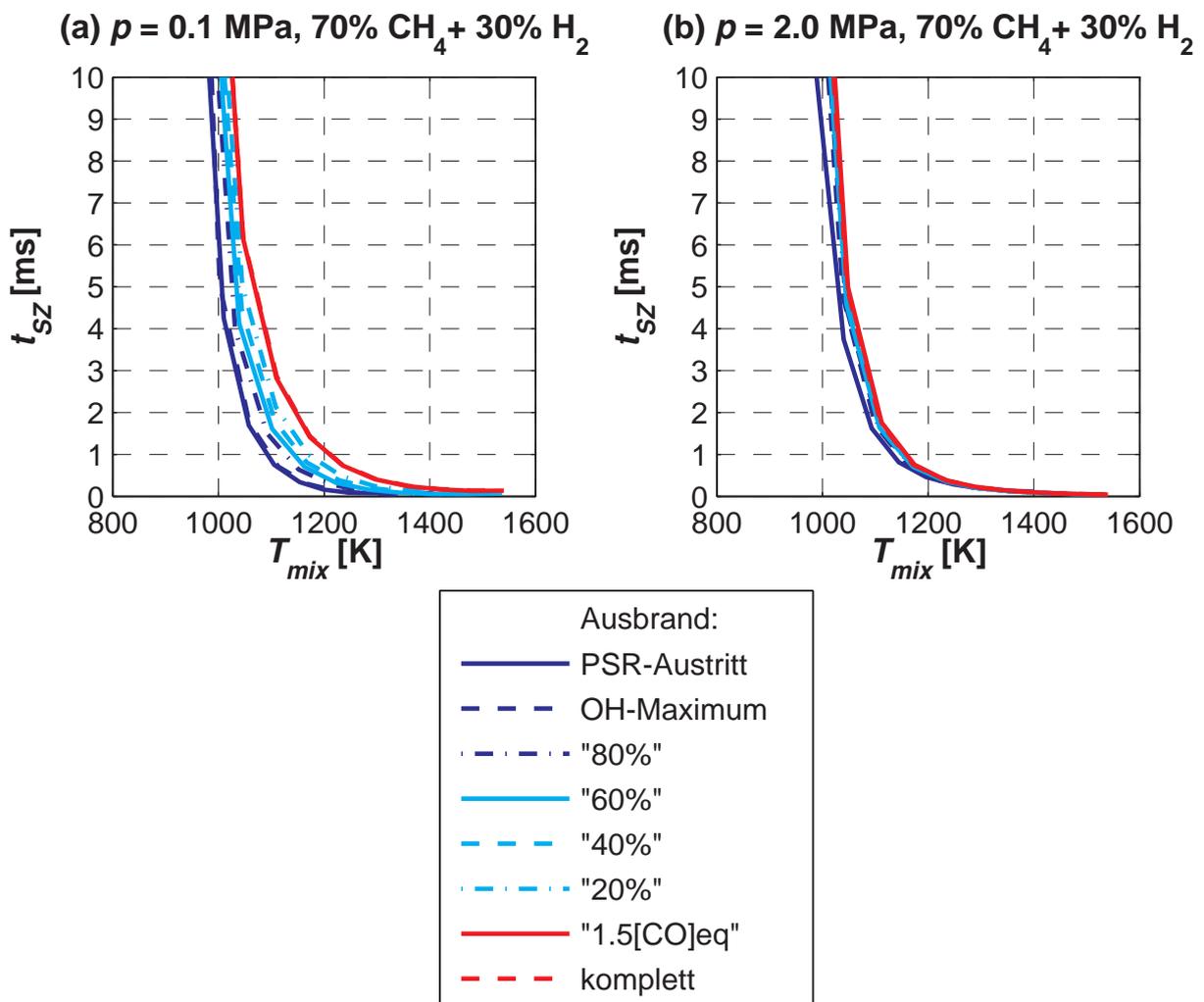


Abbildung A.4: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischtemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „30%_{Vol} H₂ – 70%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

– und der Einfluss des Produkte Ausbrandes ist für $p = 0,1 \text{ MPa}$ wesentlich geringer. Durch die mit Erdgas–Wasserstoff–Mischungen deutlich geringeren Temperaturen am Austritt des minimierten PSR zeigt sich ein stärkerer Temperatureffekt für die Gemische mit minimal ausgebrannten Produkten, der auch bei hohem Druck bestehen bleibt. In den anderen Fällen ändert bei $p = 2,0 \text{ MPa}$ der Produkte–Ausbrand die Zündeigenschaften nicht.

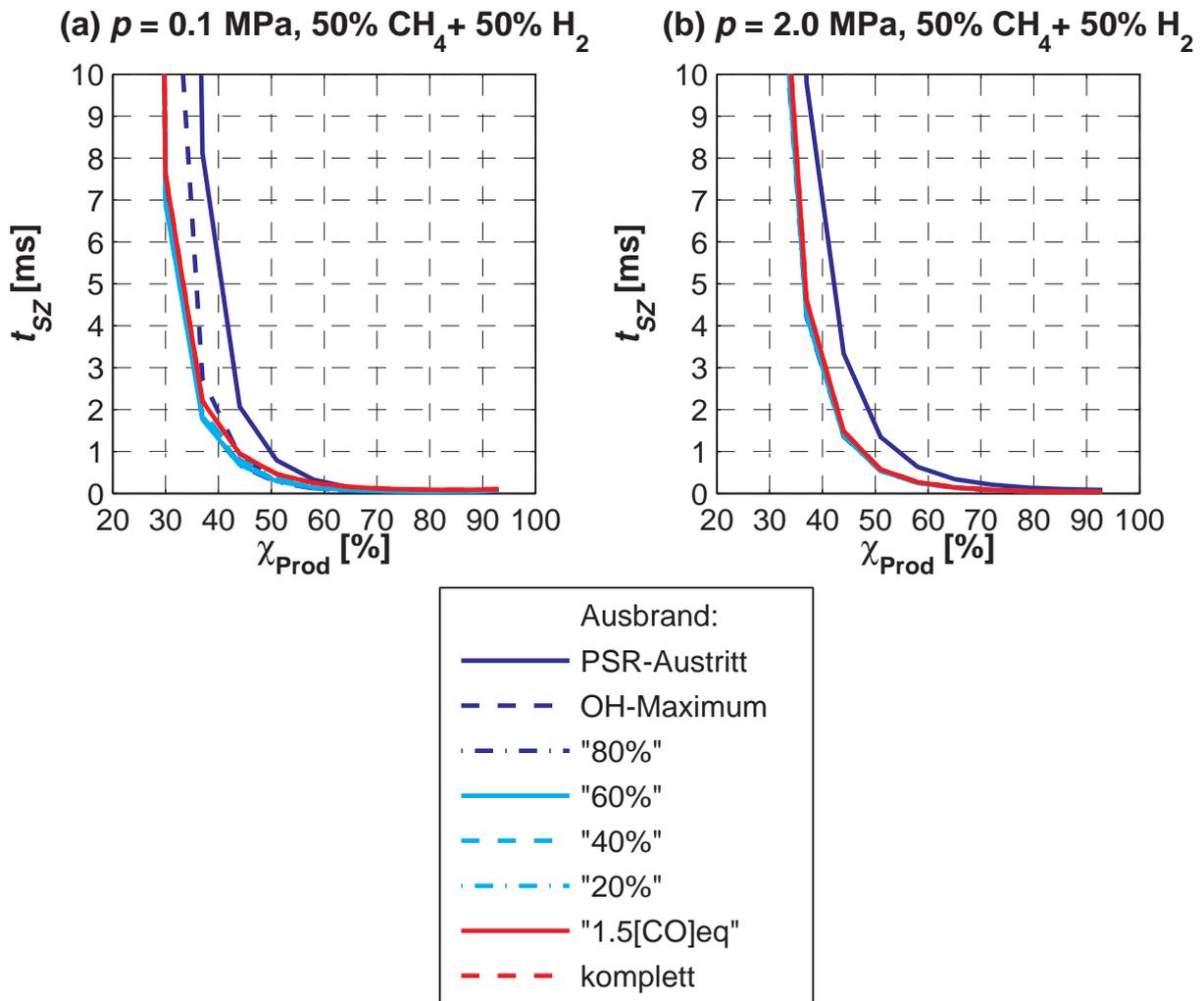


Abbildung A.5: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „50%_{Vol} H₂ – 50%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117])

Für die Abhängigkeit von der Gemischtemperatur (Abb. A.4) zeigt sich wieder das Entsprechende, wobei der Temperatureffekt bei minimalem Ausbrand für $p = 2,0 \text{ MPa}$ zu einem verschwindenden Einfluss der Gemischtemperatur führt.

Wird der H₂–Anteil auf 50% erhöht, tritt besonders für $p = 0,1 \text{ MPa}$, aber auch leicht für $p = 2,0 \text{ MPa}$ die Tendenz auf, dass geringere Werte von χ_{Prod} für eine konstante Selbstzündzeit benötigt werden. Ansonsten ändert sich wenig, au-

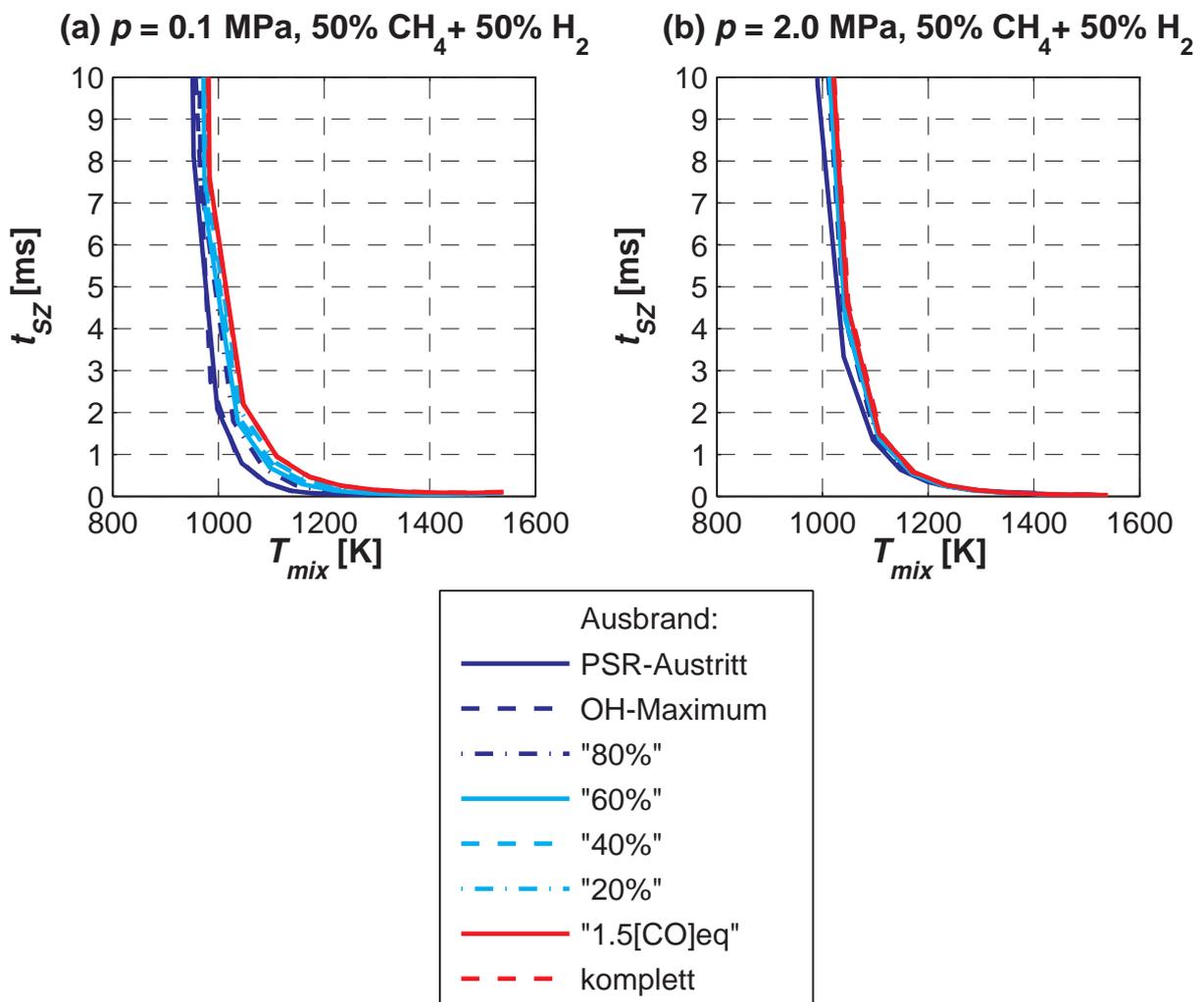


Abbildung A.6: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischtemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „50%_{Vol} H₂ – 50%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600$ K, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

ber, dass bei $p = 0,1$ MPa sich die Zündeigenschaften bei geringem Ausbrand (OH-Maximum) etwas verschlechtern. Entsprechend ist nun in Abbildung A.6 interessant, dass relativ zum Fall $p = 0,1$ MPa bei $p = 2,0$ MPa merklich höhere Gemischtemperaturen für eine gleichbleibende Zündverzugszeit vonnöten sind.

Nach einer weiteren Erhöhung des H₂-Anteils auf 70% (Abbildungen A.7 und

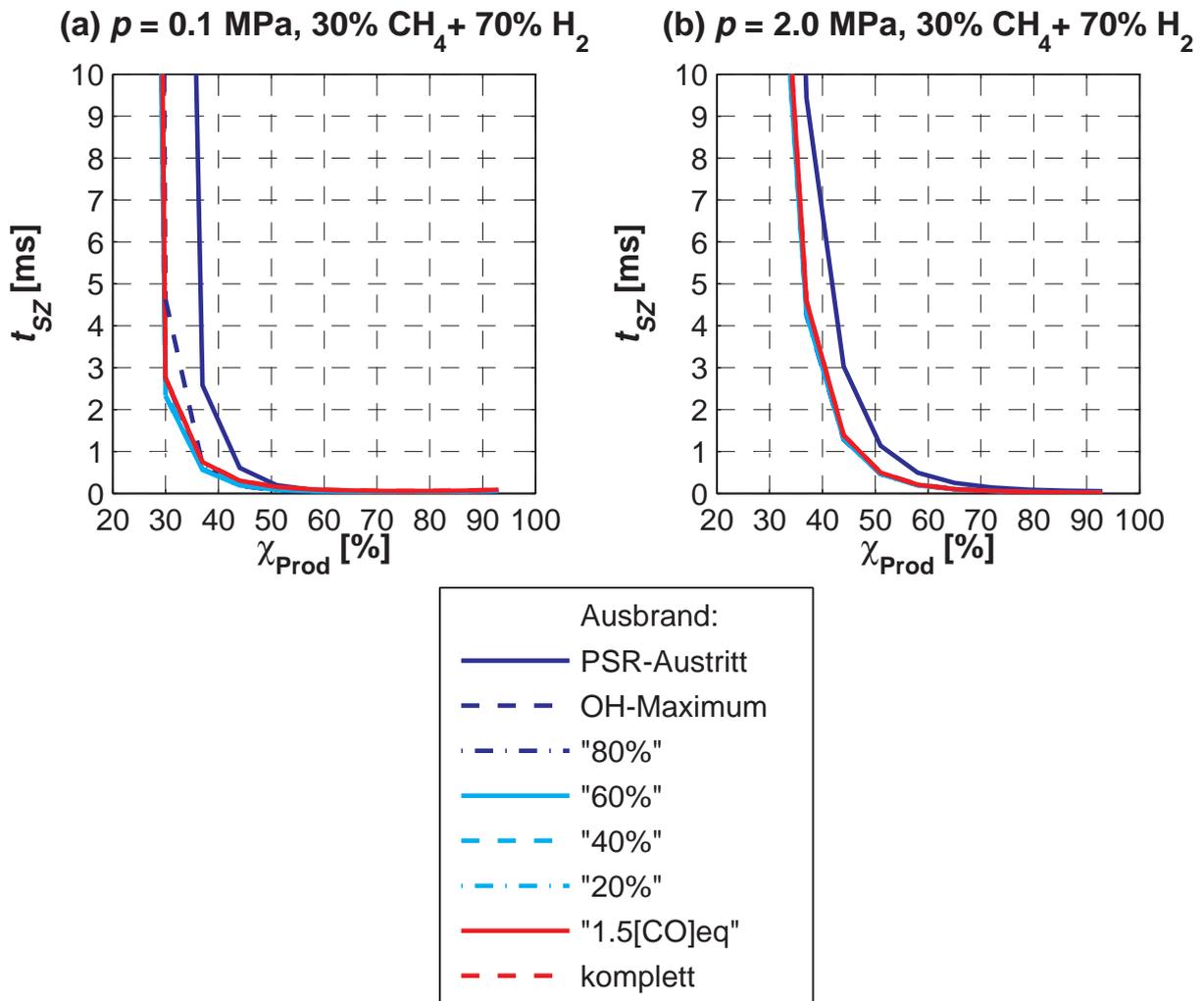


Abbildung A.7: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117])

A.8) ist dieser Trend zu kürzeren Selbstzündzeiten, der bei hohem Druck weniger ausgeprägt ist, offensichtlich. Bei geringem bis gutem Ausbrand der Verbrennungsprodukte ergibt sich für $p = 0,1 \text{ MPa}$ bereits bei $\chi_{\text{Prod}} \approx 35\%$ eine Selbstzündzeit von 1 ms (bei einem H₂–Anteil von 30% brauchte man dafür $\chi_{\text{Prod}} \approx 50\text{...}55\%$), während dieser Zündverzug bei $p = 2,0 \text{ MPa}$ erst mit $\chi_{\text{Prod}} \approx 45\%$ ($\approx 50\%$ bei 30% H₂–Anteil) erreicht wird. Bei beiden Druckniveaus beschränkt sich die Abhängigkeit der Selbstzündung vom Produkte–Ausbrand

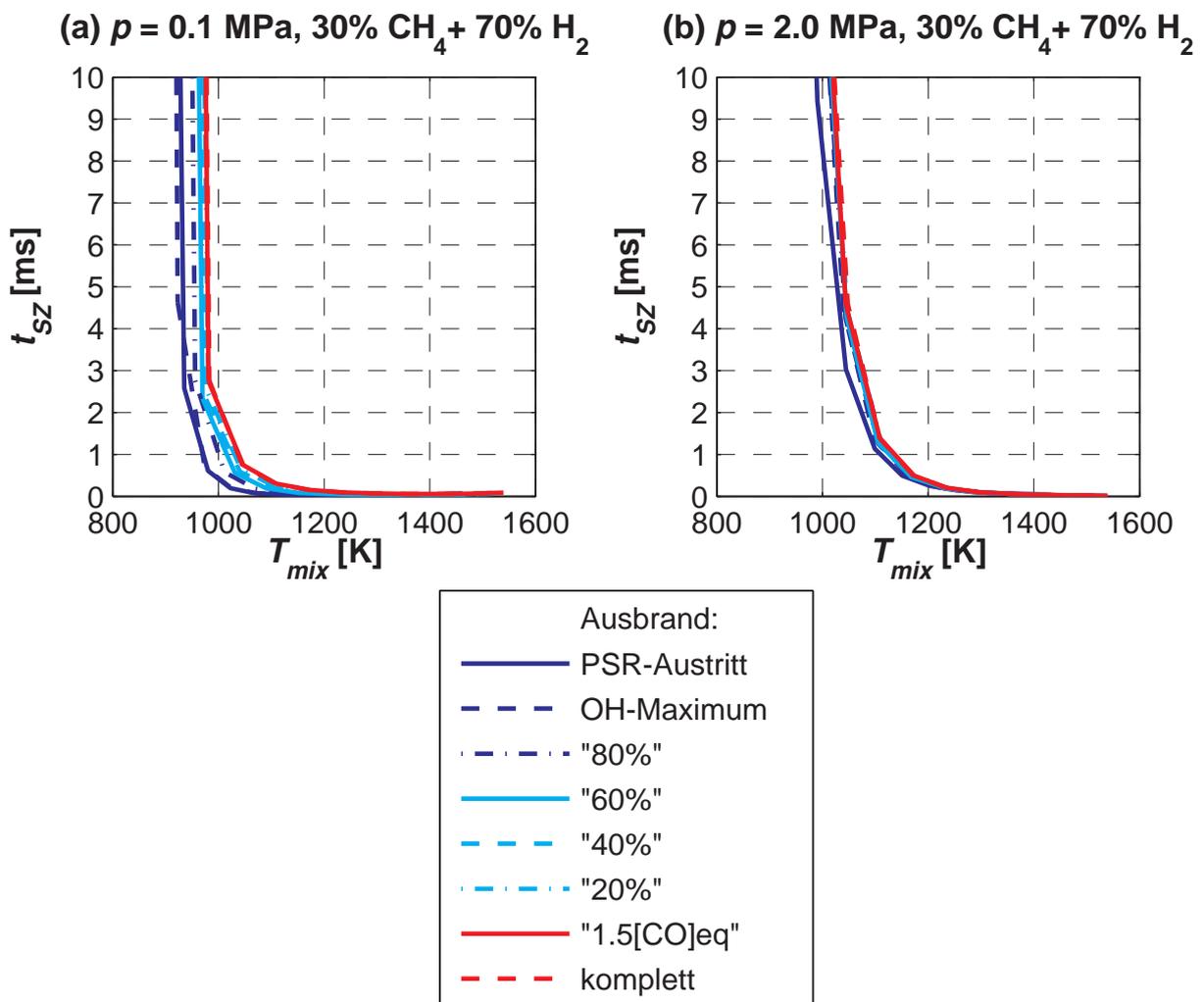


Abbildung A.8: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischtemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600$ K, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

auf Grund des dort besonders großen Temperaturdefizits praktisch nur noch auf den Fall minimalen Ausbrandes.

Abbildung A.8 zeigt, dass analog dazu bei $p = 0,1$ MPa $t_{SZ} = 1$ ms mit Gemischtemperaturen zwischen etwa 970 K und 1040 K erreicht wird (1090...1200 K bei 30% H₂-Anteil), während dafür bei $p = 2,0$ MPa die Gemischtemperatur $T_{mix} \approx 1100$ K notwendig ist (≈ 1150 K bei 30% H₂-Anteil).

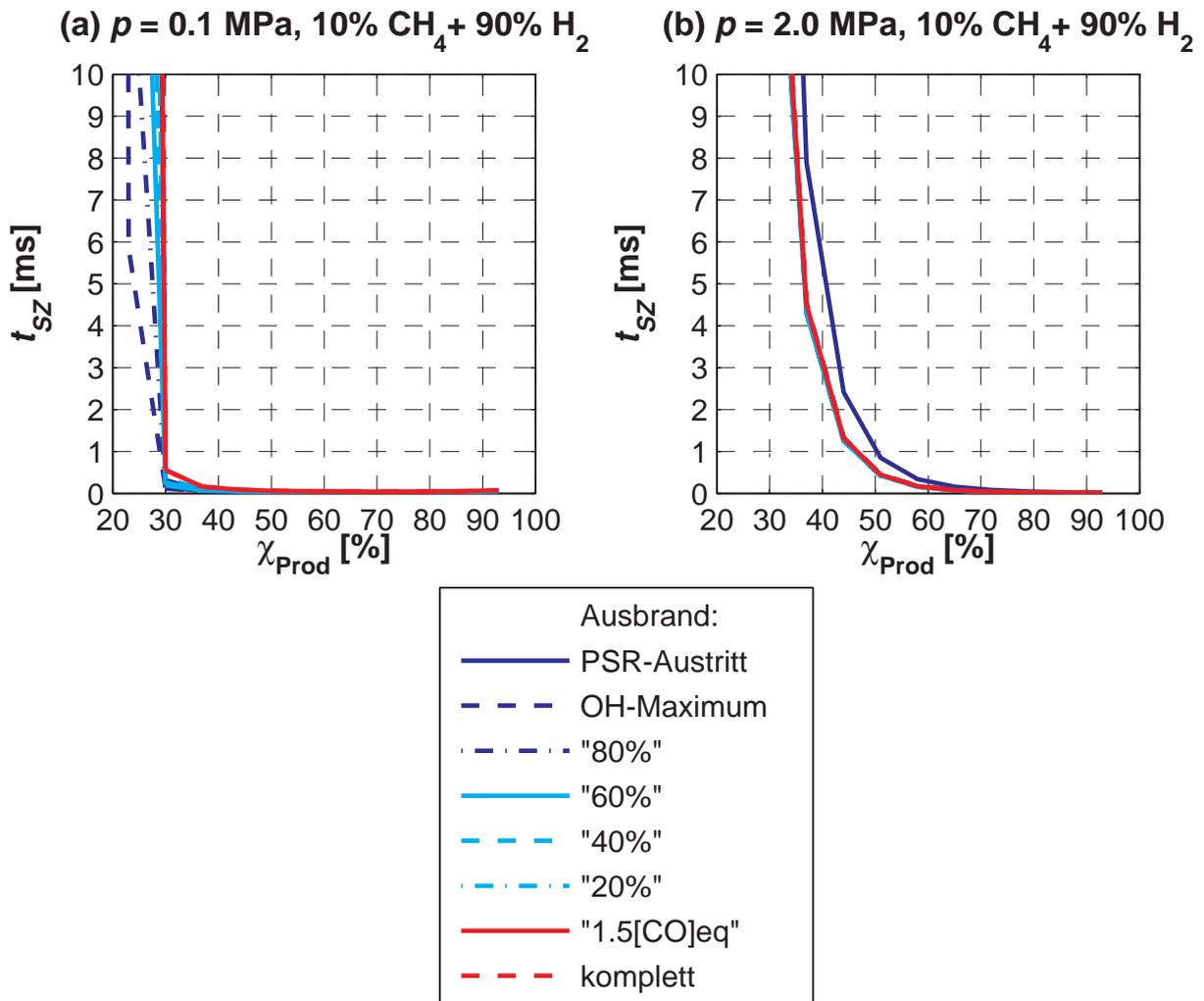


Abbildung A.9: Selbstzündzeit in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Verbrennungsprodukten unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „90%_{Vol} H₂ – 10%_{Vol} CH₄“ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117])

Für die Brennstoffmischung „90%_{Vol} H₂ – 10%_{Vol} CH₄“ schließlich (Abb. A.9) wird bei $p = 0,1 \text{ MPa}$ unabhängig vom Produkte–Ausbrand bereits mit $\chi_{\text{Prod}} = 30\%$ die Zündverzugszeit $t_{SZ} < 1 \text{ ms}$ vorhergesagt, wobei zu geringeren Produktanteilen ein sehr steiler Anstieg der Zündzeit zu verzeichnen ist. Im Gegensatz dazu ändert sich das Zündverhalten bei $p = 2,0 \text{ MPa}$ im Vergleich zum H₂–Anteil von 70% im Brennstoff (Abb. A.7) kaum. Damit ist bei hohem Druck gerade bei Produktanteilen zwischen 40% und 50% die Zün-

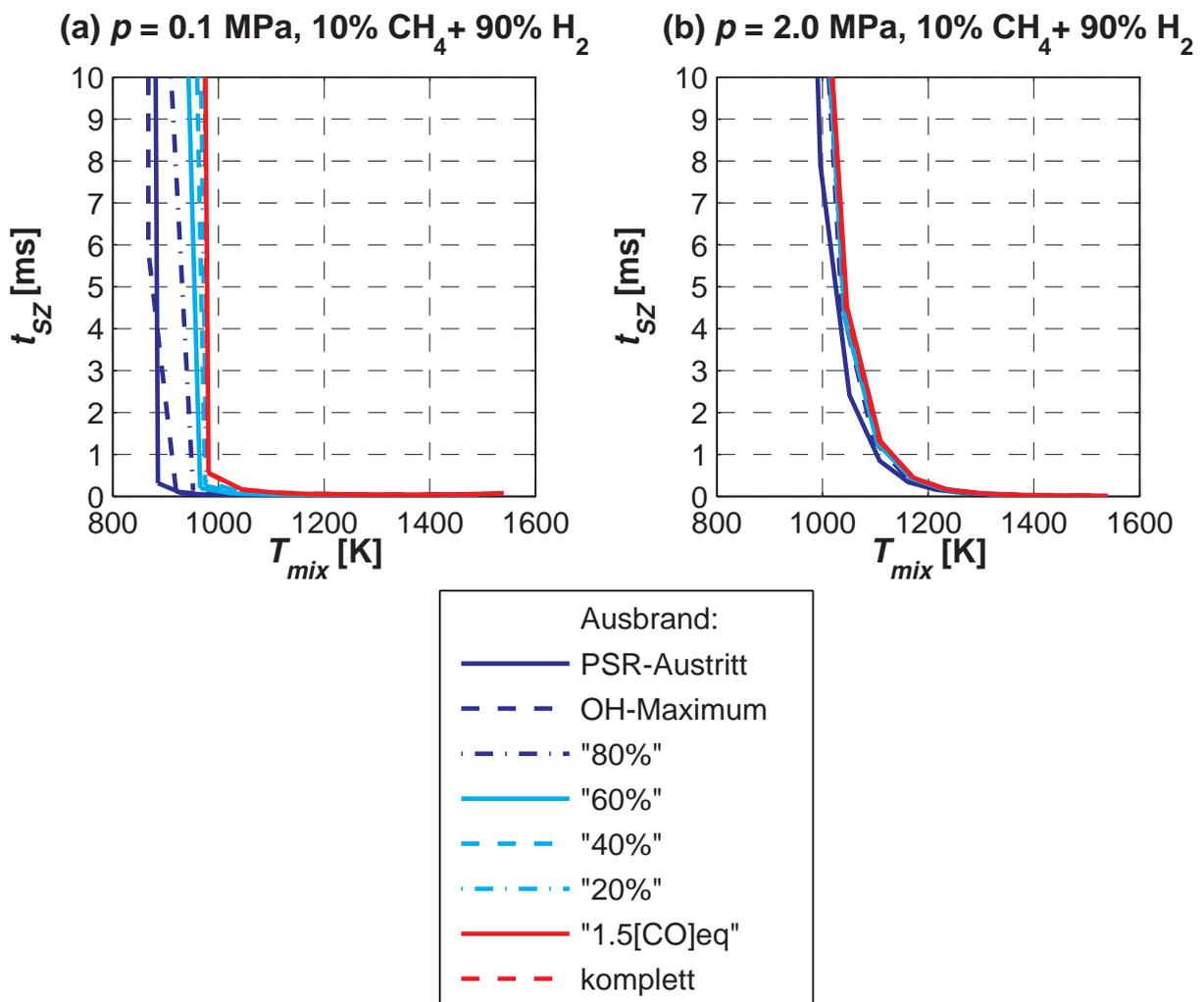


Abbildung A.10: Selbstzündzeit in Abhängigkeit von der initialen Gemischtemperatur für beigemischte Verbrennungsprodukte unterschiedlichen Ausbrandgrades für die Brennstoffmischung „90%_{Vol} H_2 – 10%_{Vol} CH_4 “ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

dung wesentlich langsamer als bei atmosphärischem Druck. Abbildung A.10 zeigt in entsprechender Weise, dass beim hohen Druck erst deutlich höhere Gemischtemperaturen das gleiche Zündverhalten wie bei atmosphärischem Druck erzeugen. Dieses Verhalten ist wohl mit der deutlichen Abnahme der Radikalen-Molenbrüche bei Erhöhung des Druckes zu erklären.

Aus diesen durch Simulationen im idealisierten chemischen Reaktornetzwerk

gefundenen Trends lassen sich Schlüsse ziehen, die für die NO_x -Emissionen einer VZPM–Brennkammer im Betrieb mit technischer Vormischung und Erdgas–Wasserstoff–Brennstoffmischungen relevant sind:

- Durch die Zugabe von Wasserstoff zu Erdgas wird das Brennstoffgemisch wesentlich reaktiver, so dass relativ zur Verwendung reinen Erdgases als Brennstoff schon bei deutlich geringeren Anteilen von Verbrennungsprodukten im Reaktanden–Produkte–Gemisch bzw. bei deutlich niedrigeren Gemischtemperaturen sich die gleiche Zündverzugszeit einstellt. Das bedeutet, dass in den Mischungszonen des VZPM nach entsprechend kürzeren Strömungslängen gleich reaktive Gemische entstehen und zur Zündung kommen. Das gilt sowohl für bereits gleichmäßig ausgemischte Reaktanden–Teilströme, wie auch in ausgeprägterem Maße für fettere Teilströme („Strähnen“), die an Betriebspunkten mit schlechter Mischungsqualität der Wirbel–Vormischinjektoren auftreten können. Damit wird die effektive Vormischlänge reduziert und es bestehen bei der Zündung noch eher fette Bereiche, die wesentlich mehr Stickoxide produzieren.
- In der atmosphärischen VZPM–Testbrennkammer sind für die Brennstoffmischung „70%_{Vol} H_2 – 30%_{Vol} CH_4 “ im Vergleich zum Betrieb mit reinem Erdgas um etwa eine Größenordnung höhere NO_x -Emissionen gemessen worden. Daher stellt sich die Frage, wie sich diese Emissionen mit dem höheren Druck in der VZPM–Gasturbinenbrennkammer ändern. Einerseits erhöhen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten wegen der größeren volumetrischen Konzentrationen der Reaktanden, andererseits nehmen die Radikalen–Konzentrationen von $p = 0,1$ MPa auf $p = 2,0$ MPa um bis zu zwei Größenordnungen ab. Die Simulationen zeigen hier, dass insbesondere bei größeren H_2 -Anteilen im Brennstoff die Zündeigenschaften bei hohem Druck sogar schlechter werden als bei atmosphärischem Druck, so dass mehr Verbrennungsprodukte eingemischt und höhere Gemischtemperaturen erreicht werden müssen, um eine bestimmte Zündverzugszeit zu erreichen. Das bedeutet, dass sich die effektive Mischungslänge vergrößert und in der Gasturbinenanwendung keine höheren Emissionen als in der Testbrennkammer zu erwarten sind.

B Anhang zur NO_x -Entstehung bei der Verbrennung von Erdgas-Wasserstoff-Mischungen

In Anhang A ist festgestellt worden, dass die im Vergleich zu Erdgas höhere Reaktivität von Erdgas-Wasserstoff-Mischungen eine schnellere Zündung und damit eine reduzierte effektive Vormischlänge in der VZPM-Vorbrennkammer bedingt, was bei der begrenzten Mischungsqualität der Wirbel-Vormischinjektoren zu höheren NO_x -Emissionen führt. So sind in der Testbrennkammer bei adiabaten Flammentemperaturen bis 1600 K mit der Brennstoffmischung „70%_{Vol} H_2 – 30%_{Vol} CH_4 “ NO_x -Emissionen bis zu knapp 7 ppm(v) gemessen worden, während diese mit Erdgas unter 1 ppm(v) (jeweils für 15% O_2 , trocken) liegen.

Da bei der Verbrennung von Erdgas-Wasserstoff-Mischungen höhere Konzentrationen an Radikalen als bei der Verbrennung von Erdgas allein auftreten können, ist es interessant zu untersuchen, ob dies auch einen Einfluss auf die NO_x -Produktion besitzt, da insbesondere die Radikale O und OH in den NO_x -Bildungsmechanismen eine bedeutende Rolle spielen. Hierzu sind analog zur Analyse der NO_x -Bildung in Abschnitt 3.2.3.1 Simulationen in der ersten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes (siehe Abschnitt 3.2.1.2) unter Verwendung des Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117] für $T_{ad} = 1600$ K und unterschiedliche Systemdrücke durchgeführt worden. Auch hier gilt, wie in Anhang A angemerkt, dass GRI-Mech 3.0 für Erdgas-Wasserstoff-Mischungen nicht optimiert und validiert ist, aber dennoch zu erwarten ist, dass die Trends richtig wiedergegeben werden.

In Abbildung B.1 ist für die Radikale O und OH, die z.B. (siehe Abschnitt 2.1) für die NO_x -Bildung über den Thermischen (O und OH), den N_2O - (O)

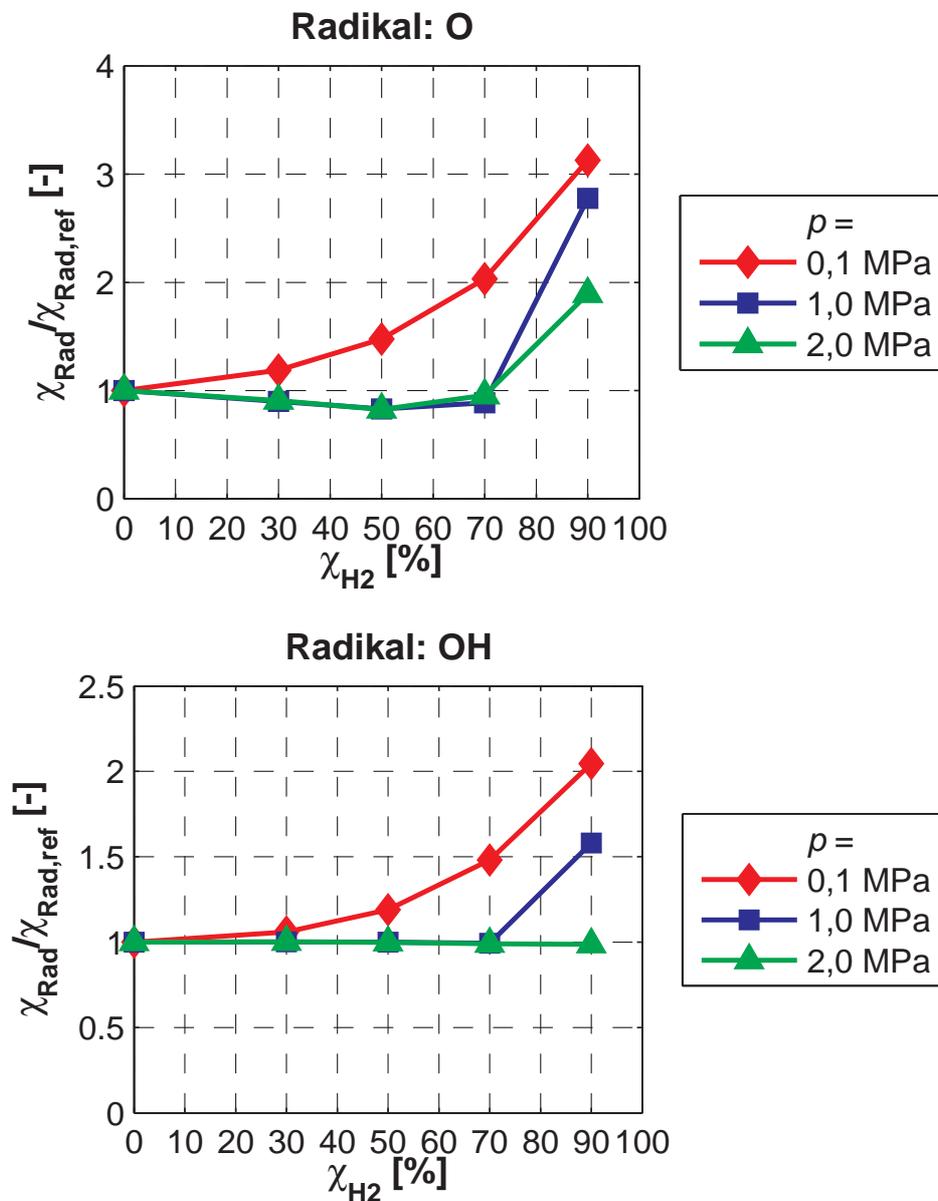


Abbildung B.1: Relative Änderung der Maximalwerte der Molenbrüche χ_O und χ_{OH} in der ersten Stufe des Ein-Mischungsprozess-Reaktornetzwerkes mit dem H₂-Anteil in der Brennstoffmischung, bezogen auf die Werte für den Brennstoff „100% CH₄“ ($T_{ad} = 1600$ K, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

und den NNH-Mechanismus (O) relevant sind, die relative Änderung ihrer im Reaktionsverlauf vorkommenden maximalen Molenbrüche dargestellt.

Bezugswerte sind für den jeweiligen Druck die Werte, die bei der Erdgas-Verbrennung ohne Wasserstoffzugabe auftreten. Auffällig ist, dass bei atmosphärischem Druck eine wesentliche Zunahme schon bei deutlich kleineren H₂-Anteilen zu verzeichnen ist, als dies bei erhöhtem Druck der Fall ist, wo Anstiege erst zwischen 70% und 90% H₂ im Brennstoff auftreten. Davor nimmt das O-Radikal bei erhöhtem Druck sogar leicht ab.

Um nun die Wirkung der H₂-Zugabe auf die NO_x-Emissionen zu untersuchen, sind in den Abbildungen B.2 und B.3 in Abhängigkeit von χ_{H_2} im Brennstoff die relativen Änderungen des NO_x-Molenbruches χ_{NO_x} nach unterschiedlichen Aufenthaltszeiten τ in der ersten Stufe des Reaktornetzwerkes aufgetragen. Bezugswerte sind wieder die entsprechenden Molenbrüche bei der reinen Erdgas-Verbrennung. Nach der kurzen Reaktionszeit von $\tau = 1$ ms ist bei den hohen Drücken eine starke relative Zunahme der χ_{NO_x} aufgetreten, die nicht mit den Verläufen der Maximalwerte der Radikalen-Molenbrüche korreliert. Nur bei atmosphärischem Druck zeigt $\chi_{\text{NO}_x} / \chi_{\text{NO}_x,\text{ref}}$ ein den Radikalen-Molenbrüchen entsprechendes Verhalten. Ab $\tau = 2$ ms korreliert $\chi_{\text{NO}_x} / \chi_{\text{NO}_x,\text{ref}}$ aber für alle untersuchten Drücke mit dem Verhalten der Radikale, bis $\tau = 30$ ms ergeben sich nur geringe Änderungen. Auch die Auswertung zum CO-Ausbrandkriterium am jeweiligen Zeitpunkt, wo $\chi_{\text{CO}} = 1,5 \cdot \chi_{\text{CO,GGW}}$ gilt, führt praktisch zum gleichen Ergebnis. Insgesamt scheinen also die Änderungen im Radikalegehalt der reagierenden Gemische durchaus eine direkte Auswirkung auf die entstehenden NO_x-Emissionen zu haben.

Die mit GRI-Mech 3.0 [117] durchgeführten Simulationen sagen also aus, dass bei $T_{ad} = 1600$ K auch im Fall der perfekten Vormischung der Reaktanden mit dem in den Experimenten an der VZPM-Vorbrennkammer verwendeten Brennstoffgemisch „70%_{Vol} H₂ – 30%_{Vol} CH₄“ bei atmosphärischem Druck fast doppelt so hohe NO_x-Emissionen zu erwarten sind, als im Betrieb mit Erdgas erreicht werden. Dieser rein chemische Effekt hätte dann einen merklichen Anteil an der experimentell gefundenen Zunahme der Emissionen; der dominierende Effekt ist aber der in Anhang A behandelte der verkürzten effektiven Vormischlänge.

Diese Ergebnisse stellen keinen Widerspruch zu denen von Griebel et al. [49] dar. Diese besagen, dass im Bereich von $p = 0,5 \dots 1,5$ MPa eine H₂-Zugabe von

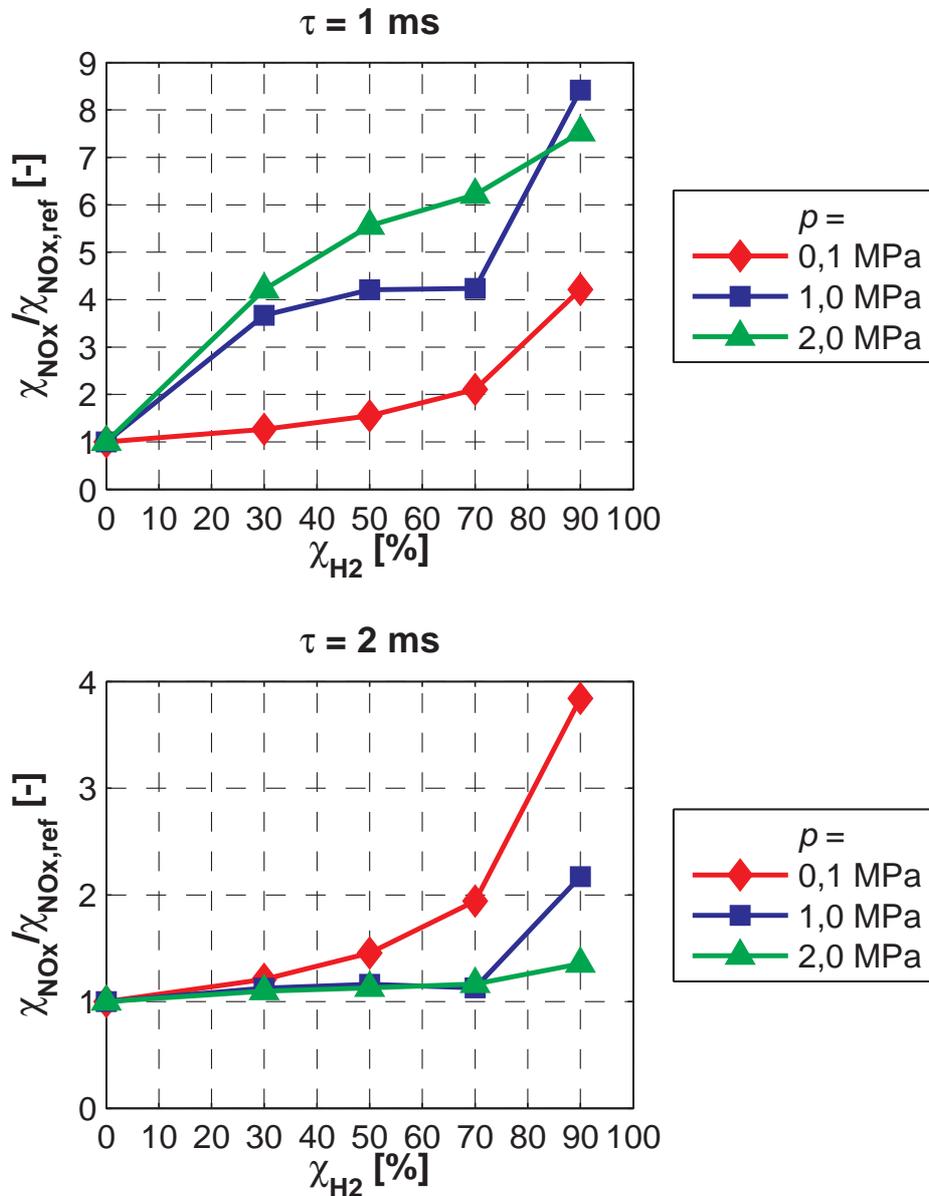


Abbildung B.2: Relative Änderung des Stickoxid-Molenbruches χ_{NO_x} nach der Aufenthaltszeit τ in der ersten Stufe des Einmischungsprozess-Reaktornetzwerkes mit dem H₂-Anteil in der Brennstoffmischung, bezogen auf die Werte für den Brennstoff „100% CH₄“ ($T_{ad} = 1600$ K, Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 [117])

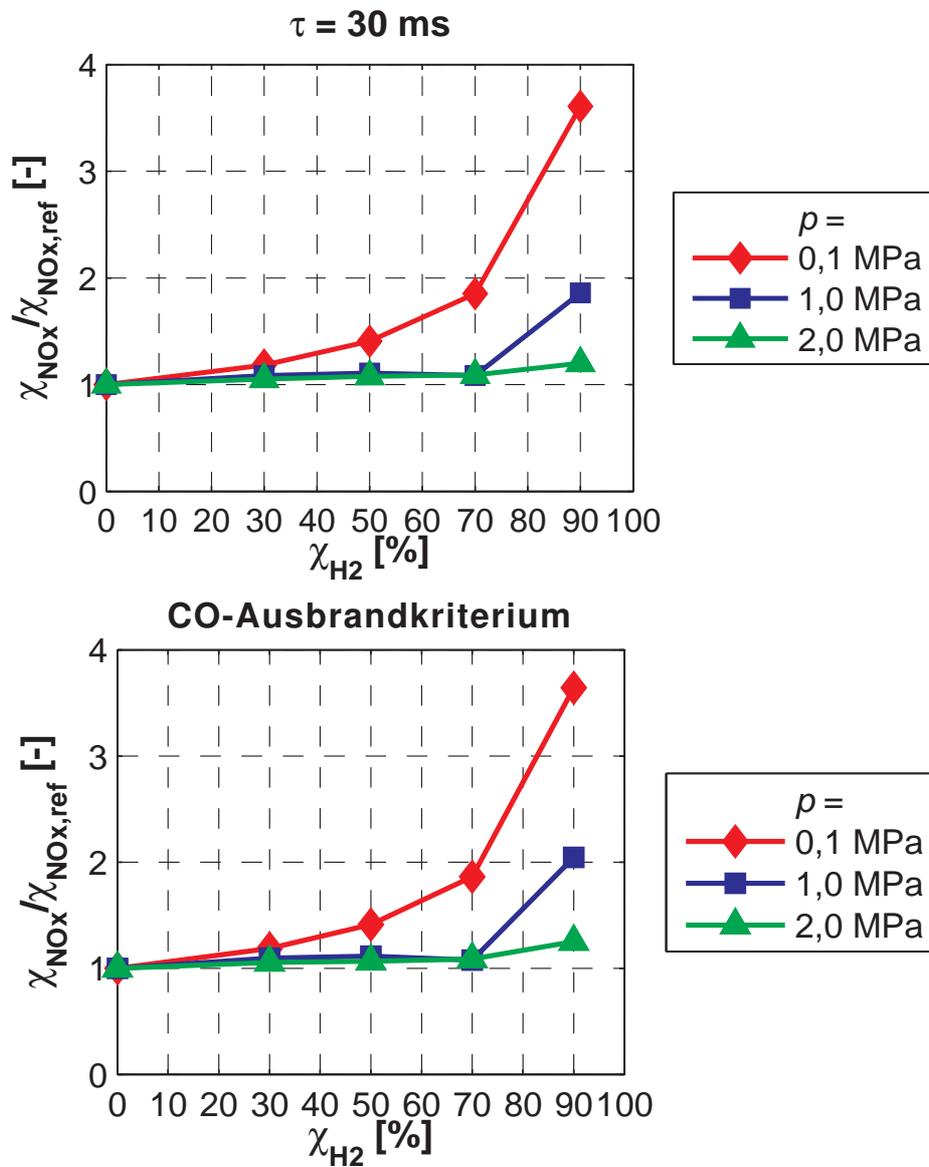


Abbildung B.3: Relative Änderung des Stickoxid–Molenbruches χ_{NO_x} nach der Aufenthaltszeit τ ($= 30 \text{ ms}$ bzw. entspr. dem CO–Ausbrandkriterium „ $\chi_{\text{CO}} = 1,5 \cdot \chi_{\text{CO,GGW}}$ “) in der ersten Stufe des Ein–Mischungsprozess–Reaktornetzwerkes mit dem H_2 –Anteil in der Brennstoffmischung, bezogen auf die Werte für den Brennstoff „100% CH_4 “ ($T_{ad} = 1600 \text{ K}$, Reaktionsmechanismus GRI–Mech 3.0 [117])

bis zu 50%_{Vol} zu Erdgas durch die Erweiterung der mageren Löschgrenze sogar eine Verringerung der NO_x -Emissionen ermöglicht. Dabei wurde z.B. bei $p = 0,5$ MPa mit dem Brennstoffgemisch „20%_{Vol} H_2 – 80%_{Vol} CH_4 “ gegenüber Erdgas keine signifikante Zunahme der NO_x -Emissionen gefunden, wenn die adiabate Flammentemperatur deutlich unter 1800 K gehalten wurde. Dazu passend sagen die hier erhaltenen, in Abbildung B.3 gezeigten Ergebnisse, dass bei erhöhtem Druck eine durch die H_2 -Zugabe verursachte, signifikante Zunahme der NO_x -Emissionen erst ab $\chi_{\text{H}_2} \approx 70\%$ zu erwarten ist.

Damit scheint die rein chemisch durch die Verwendung von Erdgas-Wasserstoff-Brennstoffmischungen verursachte Zunahme der NO_x -Emissionen gerade bei Wasserstoffanteilen unter 70%_{Vol} im Fall der Verbrennung in Gasturbinenbrennkammern bei hohem Druck nicht ins Gewicht zu fallen, was zusammen mit dem Ergebnis aus Anhang A ein positives Licht auf die Möglichkeit der emissionsarmen technischen Anwendung in Gasturbinen wirft.