



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6944

**Primärseitige Stickoxid-  
minderung als Beispiel für  
die Optimierung des  
Verbrennungsvorgangs in  
Abfallverbrennungsanlagen**  
**Abschlussbericht des  
HGF-Strategiefonds-Projektes**

**H. Seifert, D. Merz (Hrsg.)**  
Institut für Technische Chemie

Dezember 2003

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 6944

**Primärseitige Stickoxidminderung  
als Beispiel für die  
Optimierung des Verbrennungsvorgangs in  
Abfallverbrennungsanlagen**

Abschlussbericht des HGF-Strategiefonds-Projektes

Herausgeber:

Helmut Seifert, Daniela Merz

Institut für Technische Chemie

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**2003**

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

## **Zusammenfassung**

Im Rahmen des HGF-Strategiefonds und in Zusammenarbeit mit mehreren Instituten des Forschungszentrums Karlsruhe, dem Cutec-Institut, der GSF und den Universitäten Karlsruhe und Stuttgart wurde ein Forschungsprogramm zur primärseitigen Stickoxidminderung in der Abfallverbrennung durchgeführt. In Laborexperimenten wurde die Freisetzung von Stickstoffverbindungen aus Abfallinhaltsstoffen und -fraktionen unter den in Brennräumen herrschenden Bedingungen ermittelt. Die Ergebnisse dienten als Ausgangsdaten für die Modellierung der Stickoxidbildung und wurden in Abbrandexperimenten und im Brennraum der TAMARA-Pilotanlage validiert. In Verbindung mit numerischen Simulationen des Abbrands und Prozessführungsmodellen wurden Strategien zur stickoxidarmen Verbrennung entwickelt, die in zwei Pilot- und zwei Großanlagen getestet wurden. Umfangreiche analytische und messtechnische Entwicklungen waren eine Voraussetzung der erfolgreichen Programmdurchführung.

## **NITROGEN OXIDE MINIMISATION BY PRIMARY MEASURES – AN EXAMPLE FOR THE OPTIMISATION OF THE COMBUSTION PROCESS IN WASTE INCINERATION PLANTS**

### **Abstract**

Under the umbrella of the HGF Strategy Fonds and in co-operation with a number of institutes of Forschungszentrum Karlsruhe, Cutec Institute, GSF and the universities of Karlsruhe and Stuttgart a research program was conducted aiming for primary reduction of nitrogen oxides in waste incineration. The release of the major nitrogen compounds from waste components under the conditions inside a combustion chamber was identified in laboratory scale experiments. These data were the basis for modelling the NO<sub>x</sub> formation. Validating experiments took place in a batch furnace and in TAMARA. Strategies for low NO<sub>x</sub> combustion were developed in combination with burn-up and combustion control models and tested in pilot and full scale in two plants each. Extensive development of analytical and monitoring methods were important prerequisites for the successful performance of the program.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Gesamtübersicht über das Projekt</b>	<b>5</b>
<b>Wissenschaftliche Berichte der Teilprojekte</b>	
<b>Teilprojekt 1 – Freisetzung von Stickstoffverbindungen</b>	<b>11</b>
<b>Teilprojekt 2 – Reaktionskinetik der NO<sub>x</sub>-Bildung</b>	<b>73</b>
<b>Teilprojekt 3 – Numerisches Feuerraummodell</b>	<b>97</b>
<b>Teilprojekt 4 – Prozesskontrolle</b>	<b>131</b>
<b>Teilprojekt 5 – Validierung primärer NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen</b>	<b>145</b>
<b>Teilprojekt 6 – On-line-Meßverfahren</b>	<b>173</b>

## Gesamtprojekt - Übersicht

### **Kurzfassung**

Zur Einhaltung der hohen Umweltaforderungen muss bei Abfallverbrennungsanlagen besonderes Augenmerk auf die Emissionen in den Luftpfad getrieben werden, was zu einem erheblichen Aufwand für die Rauchgasreinigung und damit auch hohe Kosten bedeutet. Komplexe und teure Rauchgasreinigungssysteme resultieren u. a. aus einer Vielzahl an Reinigungsstufen, die zum Teil speziell für einzelne Schadstoffe wie z.B. Dioxine, Quecksilber, aber auch die Stickoxide installiert werden.

Eine primärseitige, d.h. eine in der Feuerung ansetzende Minimierung der Schadstoffe wurde vor allem deswegen bisher nur wenig verfolgt, da die Schadstoffbildung bei der Verbrennung fester Abfallstoffe nicht ausreichend verstanden ist. Dies trifft auch für die Gruppe der Stickoxide zu. Bei der Abfallverbrennung wird die Stickoxidbildung vor allem durch die Anwesenheit von Stickstoff im Brennstoff verursacht. Die zulässigen  $\text{NO}_x$ -Emissionen im Rauchgas werden durch die 17. BImSchV für Abfallverbrennungsanlagen auf  $200 \text{ mg/m}^3$ , umgerechnet als  $\text{NO}_2$ , begrenzt. Wenn es gelingt, den Verbrennungsvorgang auf Dauer so zu steuern, dass bei der Umsetzung des Abfalls nur geringe Mengen an  $\text{NO}_x$  entstehen, könnte die nachfolgende  $\text{NO}_x$ -Zerstörung in der Rauchgasstrecke entfallen und damit eine Einsparung der Gesamtkosten bis zu 10 % erzielt werden.

Die Stickoxide sind die bevorzugte Schadstoffgruppe, bei der zurzeit eine realistische Aussicht besteht, durch primärseitige Maßnahmen tatsächlich relevante Effekte zu realisieren. Es wurde deshalb 1999 ein HGF-Strategiefonds-Vorhaben gestartet, das mit zwei prinzipiell unterschiedlichen Lösungsansätzen, empirischer Prozesssteuerung auf der einen und deduktiver Modellierung auf der anderen Seite, die Möglichkeiten der  $\text{NO}_x$ -Minderung durch Maßnahmen im Feuerraum ausloten sollte.

Durch die Weiterentwicklung einer am schon früher am FZK begonnenen mathematischen Modellierung der Festbettverbrennung und die Integration eines ' $\text{NO}_x$ -Moduls' sollte ein numerisches Simulationsmodell erstellt werden, mit dem die Verbrennungsbedingungen an TAMARA festgelegt und die Ergebnisse auf Großanlagen übertragen werden können. Dieses Modell benötigt als Eingangsgrößen die Reaktionsmechanismen der  $\text{NO}_x$ -Bildung aus dem im Abfall gebundenen Stickstoff.

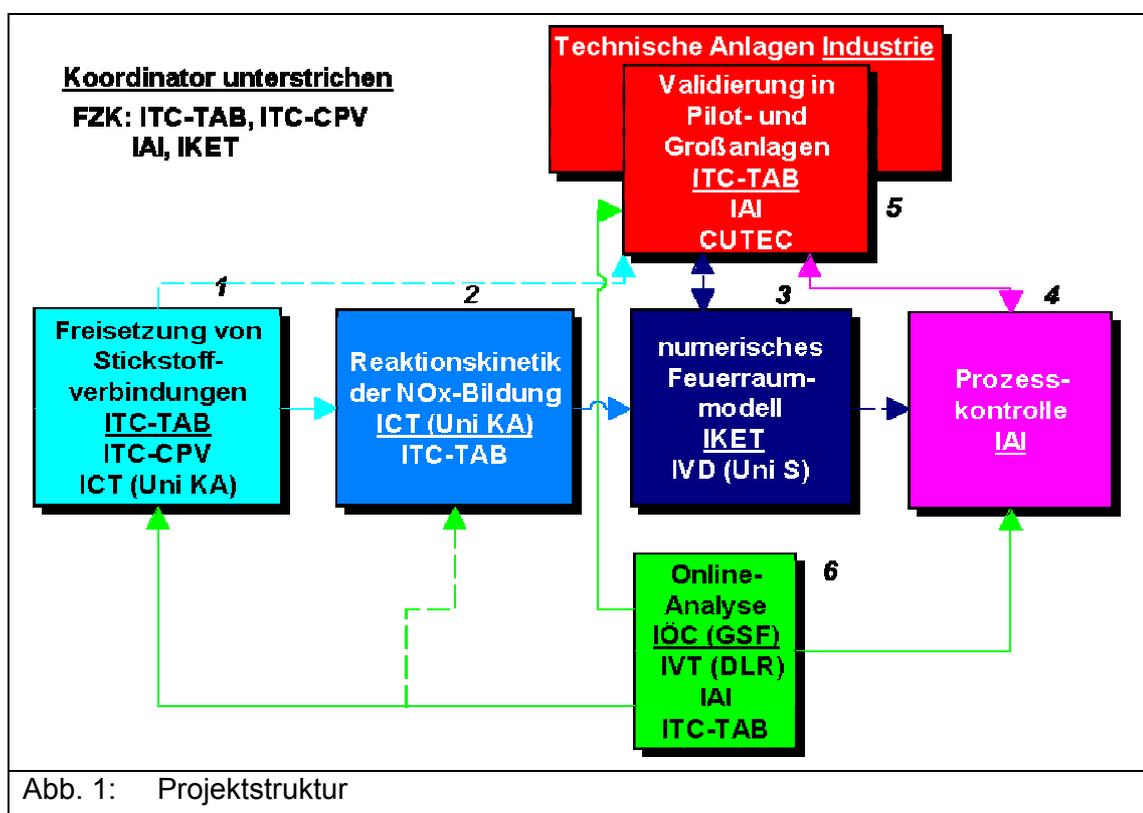
Als zweiter, betriebsorientierter Weg sollte ein Prozessführungssystem unter Verwendung innovativer Informationstechniken wie Fuzzy Control und Neuronale Netze entwickelt werden. Mit diesen Regelsystemen sollten Änderungen sowohl bei den Betriebsparametern als auch bei der Müllqualität erfasst und somit bei Abfallverbrennungsanlagen eine stickoxidarme Fahrweise ermöglicht werden.

Um diese Arbeiten ausführen zu können, mussten zum Teil geeignete on-line Messtechniken wie z.B. REMPI-Verfahren zur Identifikation und Quantifizierung von NO<sub>x</sub>-bildenden Vorläufersubstanzen weiter- bzw. neu entwickelt werden.

Das Projekt wurde in die folgenden sechs Teilprojekte untergliedert,

- 1 Freisetzung von Stickstoffverbindungen aus dem Gutbett
- 2 Reaktionskinetik der NO<sub>x</sub>-Bildung in der Gasphase
- 3 Numerisches Feuerraummodell
- 4 Prozessführungssysteme
- 5 Validierung/Anwendung in Pilot- und Großanlagen
- 6 Entwicklungen im Bereich Messtechnik.

deren Verknüpfung in dargestellt ist.



Im **Teilprojekt 1** war aus Literaturangaben abgeschätzt worden, dass Proteine (aus Lebensmitteln, Textilien und Gartenabfällen), Harze und N-haltige Kunststoffe den wesentlichen Beitrag zum Gesamt-N-Gehalt des Hausmülls leisten. An geeigneten Modellsubstanzen wurde in Laboranlagen die Bildung intermediärer Stickstoffverbindungen unter unterschiedlichen Temperatur- und Atmosphärenbedingungen bestimmt (Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-TAB und Uni Karlsruhe, ICT/EBI-VT). Außerdem wurden die heterogenen NO<sub>x</sub>-Bildungsreaktionen aus den bei der Pyrolyse gebildeten Koksen untersucht (Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-CPV).

Dabei wurden verschiedene Analysenmethoden angewendet. Insbesondere wurde die hochauflösende FTIR-Spektroskopie implementiert. Dadurch konnten alle relevanten gasförmigen N-Produkte ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) über charakteristische Rotations-Schwingungsbanden simultan und online in komplexen Rauchgasmatrizes quantifiziert werden.

Ausgehend von einfachen Modellsubstanzen bis hin zu komplexen Abfallfraktionen wurde die Bilanz der in die Gasphase freigesetzten N-Verbindungen mit dieser Methode erstellt. Verschiedene proteinhaltige Abfallfraktionen, sowie Harze, Spanplatten, Polyamide, Polyurethan und Tiermehl wurden in Laboröfen thermisch behandelt und die Auswirkungen der Variation des Sauerstoffgehaltes und der Temperatur auf die Freisetzung bestimmt. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden Hausmüll- und MBA-Proben untersucht und online-Messungen mittels HR-FTIR-Spektroskopie an Technikumsanlagen (TAMARA und KLEAA) durchgeführt.

Die Bilanzen, die molaren Verhältnisse der Haupt-N-Produkte in der Gasphase und die Temperaturprofile wurden berechnet und an Teilprojekt 2 zur Implementierung in das Gasphasenmodell weitergegeben.

Im **Teilprojekt 2** sollte ein reaktionskinetisches Modell zur Beschreibung der Umwandlung von N-haltigen Primärprodukten in der Gasphase erstellt werden. Es wurden eigene Experimente unter typischen Abfallverbrennungsbedingungen durchgeführt, um eine Datenbasis für die Validierung der Modelle aus der Literatur zu schaffen. Die untersuchten N-haltigen Spezies waren die Hauptpyrolyseprodukte  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  sowie die Nebenprodukte Pyrrol, Caprolactam,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ . Auf Basis dieser Messdaten wurden dann 7 detaillierte Mechanismen aus der Literatur miteinander verglichen, aus denen durch Modifikationen ein Gesamtmechanismus entwickelt wurde, der mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen noch vereinfacht werden konnte. Der so erhaltene Mechanismus besitzt schließlich noch 191 Reaktionen und 74 Spezies. Ein weiterer Reduktionsschritt war die Einführung von Quasistationaritätsbedingungen, wodurch eine Reduktion auf nur noch 15 zu betrachtende Hauptspezies erreicht werden konnte. Beide reduzierten Modelle wurden Teilprojekt 3 zur Verfügung gestellt.

Im **Teilprojekt 3** wurde im IKET des FZK ein Modellkonzept zur numerischen Simulation der Verbrennungsvorgänge in einem bewegten Festbett erarbeitet, bei dem unter Verwendung mikrokinetischer Daten von Einzelpartikeln der Gesamtprozess nachgebildet wird. Die wesentlichen Merkmale der aus dem Abbrand der Einzelpartikel entwickelten Modelle für die verschiedenen Phasen des Verbrennungsprozesses wurden beschrieben und im Vergleich von Messergebnissen an der Pilotanlage TAMARA mit Simulationsrechnungen vorgestellt. Ebenso wurde ein neuartiges Bewegungsmodell zur Simulation der auf dem bewegten Rost ablaufenden Ver- und Entmischungsvorgänge beschrieben. Die Kopplung des Bewegungsmodells und des Abbrandmodells zusammen mit den in den Teilprojekten 1 und 2 entwickel-

ten Modellen zur Freisetzung von Brennstoffstickstoff konnte jedoch aufgrund von Personalabgängen am IKET (FZK) im zur Verfügung stehenden Zeitrahmen nicht fertig gestellt werden.

Daher wurden die Brennstoffstickstoffmodelle parallel hierzu mittels Unterauftrag durch das IKET (FZK) in ein vom CUTEC-Institut entwickeltes Modell zur zweidimensionalen Simulation der Festbettverbrennung implementiert und erste Modellrechnungen durchgeführt. Dabei wurde insbesondere die Freisetzung der in Teilprojekt 1 als wesentlich identifizierten Stickstoff-Spezies untersucht, wobei die in Teilprojekt 2 erhaltenen Daten für die Freisetzungskinetik berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen wurden als Randbedingungen für die vom IVD der Universität Stuttgart durchgeführte numerische Strömungssimulation verwendet.

Hierzu wurde das am IVD in der Abteilung Feuerungs- und Dampferzeugersimulation erstellte Simulationsprogramm AIOLOS erweitert. Es wurde eine Schnittstelle geschaffen, um die in Teilprojekt 2 erstellte Kinetik für die Feuerraumsimulation anzuwenden. Darstellungsobjekt waren die Laboranlage KLEAA, die halbtechnische Anlage TAMARA und die Großanlage MHKW Ludwigshafen. Im Projektzeitraum wurden auch Untersuchungen für das GWK Schweinfurt und MHKW Würzburg durchgeführt.

Im **Teilprojekt 4** wurden Prozessführungsmodelle entwickelt. Dabei stellten sich schwankenden chemisch-physikalischen Brennstoffeigenschaften, die online nicht erfassbar sind und deren Auswirkungen meist verzögert wahrgenommen werden, als Hindernis für die Auslegung einer optimalen Prozessführung dar. Eine Optimierung kann nur über die Nutzung neuer Messtechniken wie chemisch selektive Sensorik, Video- und Infrarotdaten, die Optimierung der Prozessführung durch intelligente Informationsverarbeitung, Steuerung und Regelung sowie durch die Ableitung von Strategien zur Minimierung der Schadstoffentstehung ( $\text{NO}_x$ ) und Maximierung der Energieeffizienz bei gleichzeitiger Gewährleistung des vollständigen Gas- und Feststoffausbrands erreicht werden.

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass  $\text{NO}_x$ -Minderungsmöglichkeiten in Müllverbrennungsanlagen vor allem im Bereich des Nachverbrennungssystems zu suchen sind, insbesondere im Zusammenhang mit der Sekundärlufteindüsung. Um die Potenziale einer optimierten  $\text{NO}_x$ -Reduktion durch Primärmaßnahmen unter Berücksichtigung der Anlagengröße voll ausschöpfen zu können, sind weiterführende Versuche in Pilot- und Großanlagen erforderlich. Dabei sind vorrangig die Auswirkungen von Abgasrezirkulation und Mischeffekten im Feuerraum detailliert zu untersuchen.

Im **Teilprojekt 5** sollten die Ergebnisse der übrigen Teilprojekte zusammengeführt und an den Testanlagen TAMARA und CUTEC-Rostanlage sowie in großtechnischem Maßstab durch die Industriepartner an den Abfallverbrennungsanlagen Kempten, Ludwigshafen und Schweinfurt validiert werden. Neben den maßgeblichen feuerungstechnischen Parametern konnten damit auch die unterschiedliche Rostsysteme in die Untersuchungen mit einbezo-

gen werden. An den halbtechnischen Pilotanlagen wurde ein umfangreicheres Parameterfeld für Maßnahmen zur primärseitigen NO<sub>x</sub>-Minderung untersucht, wogegen an den großtechnischen Abfallverbrennungsanlagen aus Kosten- und genehmigungsrechtlichen Gründen zunächst nur ausgewählte Einstellungen insbesondere zur Variation von Primär-/Sekundärluftverhältnis und Sekundärluftverteilung vorgenommen werden können.

Für die Validierungsexperimente zur primärseitigen Reduktion von NO<sub>x</sub> musste die Anlage TAMARA vorab aufgerüstet werden. Die Maßnahmen sahen den Umbau des Feuerraumes sowie die Nachrüstung einer SCR-Reinigungsstufe zwischen Kohle-Adsorber und Kamin vor, um für alle Betriebszustände die sichere Einhaltung der genehmigten Grenzwerte zu gewährleisten, ohne Rückwirkung auf die Gaszusammensetzung im heißen Teil der Anlage. Allein durch primärseitige feuerungstechnische Maßnahmen, d.h. durch geeignete Stufung der Verbrennungsluft sowie die Dosierung von Zusatzbrennstoff, ließen sich an TAMARA die Emissionen von NO im Rohgas drastisch absenken und gleichzeitig der Rauchgasvolumenstrom verringern. Ein signifikanter Einfluss des Brennstoffmassenstromes auf die Höhe der NO-Emissionen wurde im untersuchten Lastbereich (70 % bis 100 %) bei einem Brennstoff-N von ca. 0,8 % nicht festgestellt.

Weiterhin wurde deutlich, dass der Verbrennungsluft, die in den vorderen beiden Rostzonen von der Trocknung bis zur Hauptverbrennungszone zur Verfügung steht, eine wichtige Bedeutung für die primärseitige NO-Reduktion zukommt. Sie kann über eine integrale Luftzahl  $\lambda_i$ , die die Verbrennungsluftströme im Feuerraum oberhalb der Rostzonen 1 und 2 im Verhältnis zum Mindestluftstrom angibt, auf einfache Weise berechnet werden. Für reduzierende Bedingungen im Feuerraum, d. h.  $\lambda_i \leq 1$  ergeben sich Minimalcurven mit dem Restsauerstoffgehalt bez. der Gesamtluftzahl als Parameter. Das Minimum liegt umso tiefer je niedriger die Gesamtluftzahl ist. Für  $\lambda_i > 1$  zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der NO-Konzentration im Rohgas von der Sekundärlufteindüsung. Die NO-Werte liegen umso tiefer, je später die letzte Sekundärluftzugabe erfolgt. Die Gesamtluftzahl spielt eine untergeordnete Rolle. Zur Validierung wurden Messungen an Großanlagen durchgeführt (siehe unter Kapitel Teilprojekt 6).

Im **Teilprojekt 6** wurde im IÖC der GSF ein mobiles Flugzeitmassenspektrometer mit verschiedenen Ionisationsmethoden und einer damit einhergehenden großen Anzahl an gleichzeitig detektierbaren Substanzen aufgebaut und während einer Messkampagne an einer Hausmüllverbrennungsanlage erfolgreich eingesetzt. Weiterhin wurden kommerziell erhältliche Messgeräte für den Einsatz an Müllverbrennungsanlagen modifiziert. Ein wichtiger Bestandteil für die erfolgreichen Messungen im Feuerraum einer MVA war die Entwicklung einer Hochtemperatur-Probenahmesonde für Temperaturen bis 1200 °C.

Während des Projektzeitraums wurden drei Messkampagnen an verschiedenen Anlagen durchgeführt. Erste Messungen an einem Chargenrost in Clausthal-Zellerfeld zeigten eine

Korrelation zwischen dem N-Gehalt des Brennstoffes und den Konzentrationen der NO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen sowie der NO<sub>x</sub>-Werte im Reingas.

Eine weitere Messkampagne wurde an der MVA Coburg durchgeführt, bei der wegen der ungünstigen Beprobungsverhältnisse keine Vorläuferverbindungen nachgewiesen wurden (Ammoniak < 10 ppm) und der NO-Wert kaum Schwankungen zeigte. Die Abschlussmesskampagne fand an der MVA Schweinfurt statt. Neben NO konnten die Vorläuferverbindungen Ammoniak und HCN in einer Größenordnung von mehreren hundert ppmv nachgewiesen werden. Alle aromatischen N-Verbindungen lagen dagegen im ppbv Bereich. Unterschiede zwischen den Anlageneinstellungen lagen innerhalb der Schwankungsbreite des Normalzustands.

Die Arbeiten zur IR-bildbasierten Kenngrößenberechnung im IAI des FZK haben gezeigt, dass durch den Einsatz moderner Infrarotkameras, einer leistungsfähigen Bildrekonstruktion zur Störungsunterdrückung und einer nachfolgenden Bildauswertung verbrennungsrelevante Kenngrößen berechnet werden können. Mit Hilfe des INSPECT Systems laufen im Rahmen von Industriekooperationen bereits mehre Installationen erfolgreich im Dauerbetrieb.

Insgesamt hat das Projekt sich damit als erfolgreicher Versuch einer Zusammenarbeit zwischen Forschungseinrichtungen, Universitätsinstituten und der Industrie erwiesen, das trotz einer Laufzeit von nur drei Jahren und erheblicher, den Projektablauf behindernder Personal- und Firmenstrukturänderungen erste umsetzbare Ergebnisse hervorgebracht hat. Es ist zu erwarten, dass durch in ähnlicher Zusammenarbeit fortzuführende Entwicklungsarbeiten eine Ausweitung wirksamer Primärmaßnahmen in der Abfallverbrennung erreicht werden kann.

Im Folgenden sind die wissenschaftlichen Ergebnisse der einzelnen Teilprojekte detailliert dargestellt.

## Wissenschaftliche Berichte der einzelnen Teilprojekte

### **Teilprojekt 1: Freisetzung von Stickstoffverbindungen**

*D. Merz\*, H. Geisert\*, O. Dregert\*,*

*U. Hornung\*\*\*, M. Haussmann\*\*\*, M. Müller-Hagedorn\*\*\*,*

*A. Kögel\*\*, H. Ederer\*\*, E. Henrich\*\*, H. Bockhorn\*\*\*, J. Vehlouw\**

*Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-TAB\*,*

*Forschungszentrum Karlsruhe ITC-CPV\*\* und Universität Karlsruhe, ICT-EBI-VT\*\*\**

#### Teilprojekt 1 – Aufgaben und Ziele, Methoden

Im Teilprojekt 1 wurde an Modellabfallstoffen in Laboranlagen die Bildung intermediärer Stickstoffverbindungen unter unterschiedlichen Temperatur- und Atmosphärenbedingungen bestimmt (Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-TAB und Uni Karlsruhe, ICT/EBI-VT). Außerdem wurden die heterogenen NO<sub>x</sub>-Bildungsreaktionen aus den bei der Pyrolyse gebildeten Koksen untersucht (Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-CPV).

Die Reaktionskinetik der NO<sub>x</sub>-Bildung aus den freigesetzten Stickstoffverbindungen in der Gasphase wurde in Teilprojekt 2 untersucht. Dabei wurden in Labor- und Technikumsbrennkammern sowie in isothermen Strömungsrohren die im Teilprojekt 1 identifizierten intermediären Stickstoffverbindungen eingesetzt. Die Ergebnisse von Teilprojekt 1 sind wie in Abbildung 1 zu sehen mit dem Gesamtprojekt verknüpft::

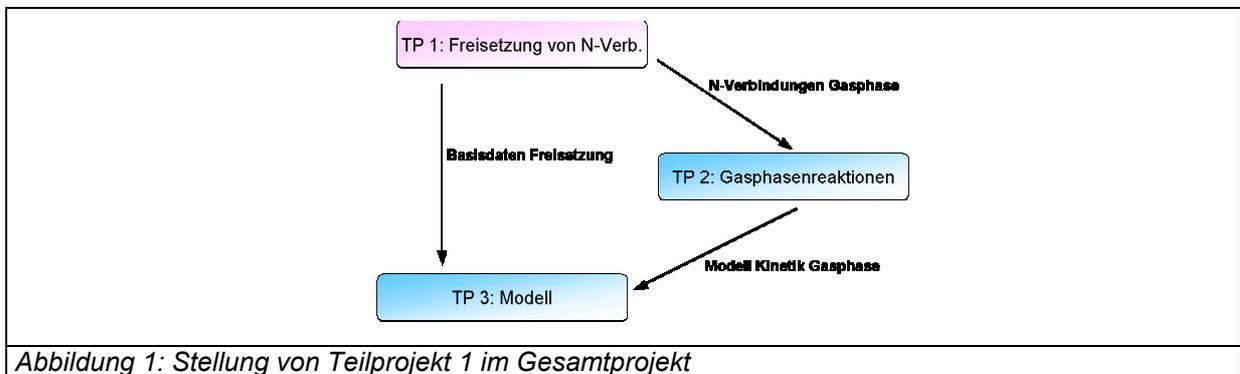


Abbildung 1: Stellung von Teilprojekt 1 im Gesamtprojekt

#### Thermisches Verhalten von Modellsubstanzen / Abgleich der Daten

Die Ergebnisse zum thermischen Verhalten der Modellsubstanzen wurden zwischen den Partnern innerhalb des Teilprojektes 1 ständig abgeglichen. Obwohl es sich um unterschiedlich konstruierte Thermowaagen handelt, bestätigten die Versuchsergebnisse des ICT/EBI-VT zur Thermogravimetrie die Ergebnisse aus dem ITC-TAB genau. Die DTG-Kurven der Modellsubstanzen für Proteine beispielsweise zeigen jeweils ein Extremum bei 300 °C und einen zusätzlichen Massenverlust im Bereich um 500 °C, wenn sich Sauerstoff in der Reaktionsgasatmosphäre befindet. Die Übereinstimmung war Voraussetzung für die Vergleichbarkeit aller Analysen. Im ICT/EBI-VT wurden mit TG-MS, TG-GC und GC-MS **kondensierbare Verbindungen** aus den Rauchgasen analytisch bestimmt und Kinetiken berechnet

(siehe unter Kapitel 1-B). Mit einem optimierten gekoppelten System Thermowaage – Infrarotspektrometer (TG-FTIR) wurden im ITC-TAB on-line die **leichtflüchtigen NO<sub>x</sub>-Vorläufer** quantifiziert und die N-Bilanz der quantitativ bedeutenden NO<sub>x</sub>-Vorläufer erstellt (Kap. 1-A ).

### Beitrag einzelner Stickstoffverbindungen zum Gesamt-N-Gehalt von Hausmüll

*Dr. Daniela Merz, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich thermische Abfallbehandlung*

#### Grundlagen – Recherche und Berechnungen zu N-Spezies im Müll

Um die Freisetzung von N-Spezies untersuchen zu können, mussten geeignete Modellsubstanzen ausgewählt werden, die die chemische Bindung des Stickstoffes entsprechend der im Hausmüll vorliegenden chemischen Spezies wiedergeben. Ziel war die Identifikation der Stickstoffquellen im Hausmüll und basierend hierauf die Auswahl geeigneter Modellsubstanzen. Im Rahmen einer Literaturrecherche und mittels statistischer Daten wurde aus Hausmüllanalysen abgeschätzt, welche Abfallfraktionen und welche N-Spezies in diesen Fraktionen überwiegend für den Gesamt-Stickstoffgehalt des Hausmülls verantwortlich sind.

#### Identifikation von Stickstoffquellen in Hausmüll

Hausmüll enthält durchschnittlich 1% Stickstoff in der Trockenmasse. Eine chemische Analyse der Abfälle bezüglich der einzelnen N-Verbindungen wurde bislang nicht durchgeführt und stellt ein äußerst komplexes analytisches Problem dar. Auf der Suche nach Modellsubstanzen für die Versuche wurde daher der Ansatz gewählt, aus Studien zur *elementaren* Müllzusammensetzung auf die Hauptstickstoff-Spezies im Abfall zurückzuschließen. Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der Hausmüllzusammensetzung verschiedener Länder:

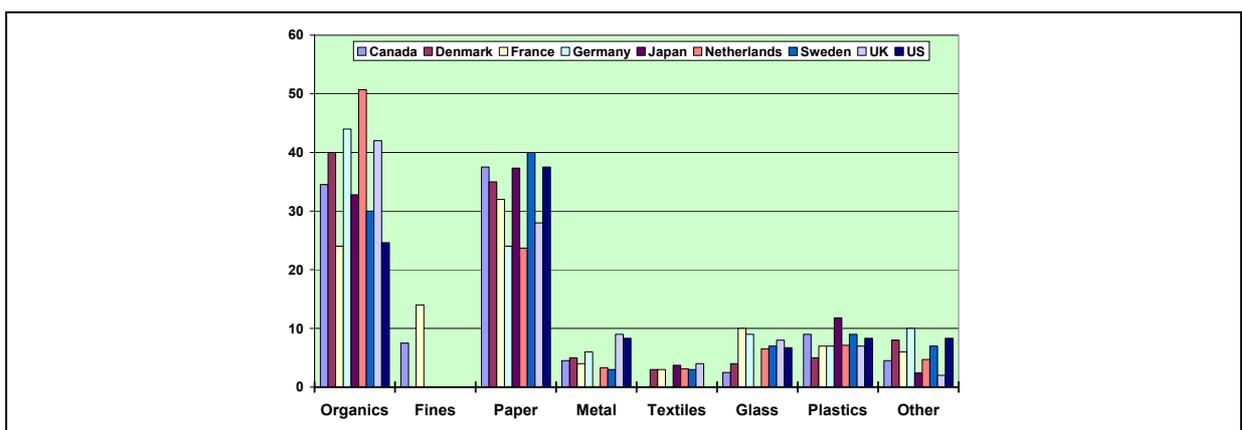


Abbildung 2: Vergleich der Hausmüllzusammensetzung, nach Int. Ash Working Group 1997

Neben Gemeinsamkeiten sind auch Unterschiede aufgrund verschiedener Lebensgewohnheiten und Begriffsdefinitionen zu erkennen. Die gezeigten, üblichen acht großen Teilströme Organik, Feinfraktion, Papier, Metall, Textilien, Glas, Kunststoffe und Andere sind sehr heterogen und enthalten teilweise eine Reihe verschiedener Stickstoffspezies, so dass Rückschlüsse auf den Beitrag einzelner N-Spezies nicht möglich sind. In einer aufwendigen ka-

nadischen Studie, dem „WASTE PROGRAM“ [Chandler (1993)], wurden die gezeigten Fraktionen in weitere 150 Unterfraktionen sortiert und Elementaranalysen durchgeführt. Diese Studie – in Abbildung 2 als erste Balken dargestellt - erwies sich daher für die Abschätzung der N-Spezies als besonders geeignet.

**Beitrag der einzelnen Fraktionen zum Gesamt-N-Gehalt in Hausmüll**

Abbildung 3 zeigt den Beitrag einzelner Fraktionen zum Gesamt-Stickstoffgehalt, berechnet aus den Analysen des WASTE PROGRAM. Fraktionen, die einen geringen Anteil im Hausmüll ausmachen, leisten teilweise einen erheblichen Beitrag zum Gesamt-N-Gehalt, wie z.B. die Schuhfraktion:

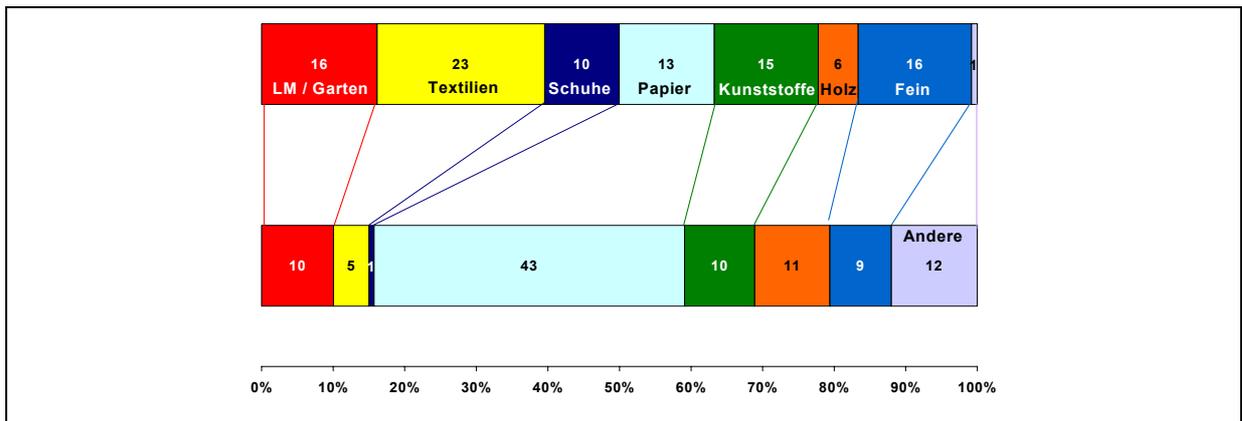


Abbildung 3: Stickstoffquellen im Hausmüll, unteres Band: Anteil der Fraktion im Hausmüll, oberes Band: Beitrag der jeweiligen Fraktion zum Gesamt-N-Gehalt des Hausmülls, berechnet aus Elementaranalysen des „WASTE PROGRAM“ (LM=Lebensmittelabfälle, Garten=Hof- und Gartenabfälle)

**Abschätzung des Beitrags einzelner Stickstoffspezies zum Gesamt-N-Gehalt in Hausmüll**

Betrachtet man diese Unterfraktionen im Einzelnen, besteht die Möglichkeit, eine Abschätzung über die N-Spezies der einzelnen Teilströme vorzunehmen. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Abbildung 4 gezeigt:

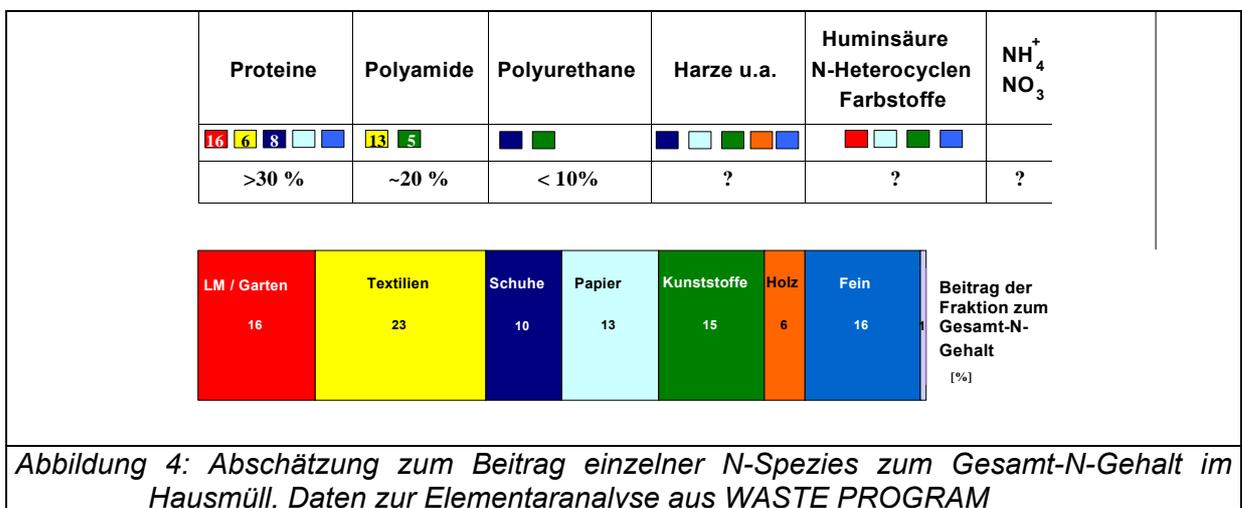


Abbildung 4: Abschätzung zum Beitrag einzelner N-Spezies zum Gesamt-N-Gehalt im Hausmüll, Daten zur Elementaranalyse aus WASTE PROGRAM

Danach tragen Proteine zu über 30% zum Gesamt-N-Gehalt im Müll bei, zu ca. 20% die Polyamide, <10% die Polyurethane, sowie eine größere Menge Harze wie Harnstoffharze und Melaminharze. Auch mit Abbauprodukten und kleineren N-Molekülen ist zu rechnen, die pro Molekül einen sehr hohen N-Gehalt aufweisen. Die Proteine stammen zum größten Teil aus der Fraktion LM/Garten, aus der Fraktion Textilien und aus dem Lederanteil bei den Schuhen. Hinzu kommt die nicht näher differenzierbare Feinfraktion. Bei der Papierherstellung wird Casein als Füllhilfsmittel verwendet. Polyamide stammen aus Textilien und aus Kunststoffen, Polyurethane werden in Schuhen als Sohlen verwendet und treten als verschiedenen Hart- und Weichschäume der Fraktion Kunststoffe auf. Harze und Klebstoffe sind auch in Schuhen, Papier, Kunststoffen, Holz und der Feinfraktion zu erwarten.

Nach dieser Abschätzung leisten Proteine (aus Lebensmitteln, Textilien und Gartenabfällen) und N-haltige Kunststoffe sowie Harze den wesentlichen Beitrag zum Gesamt-Stickstoffgehalt.

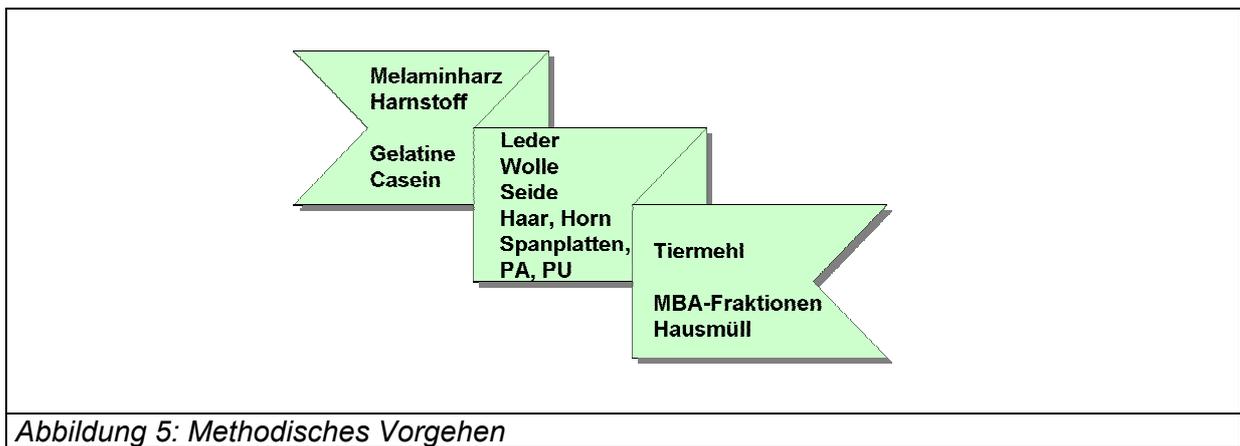
## **1 - A Freisetzung leichtflüchtiger NO<sub>x</sub>-Vorläufer bei der thermischen Behandlung von Hausmüllfraktionen**

*Dr. Daniela Merz, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie,  
Bereich thermische Abfallbehandlung*

### Methodisches Vorgehen

Ausgehend von einfachen Modellsubstanzen, deren chemische Zusammensetzung definiert und wohl bekannt ist, zu Abfallteilströmen, wie Leder, Wolle, Spanplatten bis zu komplexen Abfällen (Tiermehl und Hausmüll, MBA-Fraktionen, vgl. Abb. 5) wurden systematische TG-FTIR-Untersuchungen zur Freisetzung durchgeführt. Die Freisetzungsversuche wurden im Labor mit gekoppelter Thermogravimetrie durchgeführt. Hierbei sollten in der Thermowaage keinesfalls die Vorgänge auf dem Rost einer Verbrennungsanlage generell simuliert werden. Vielmehr wurden bestimmte Prozessbedingungen eingestellt, die theoretischen diskreten Zonen im Feuerraum zugeordnet werden können (z.B. Pyrolysezone, Verbrennungszone). Durch Variation der Verbrennungsbedingungen konnte so der Einfluss bestimmter Betriebsparameter auf das Produktspektrum untersucht werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen mit Modellsubstanzen flossen direkt in die Dateninterpretation bei komplexen Abfällen ein.



### Entwicklung von Detektionsmethoden für leichtflüchtige und reaktive N-haltige Verbindungen in Rauchgasen

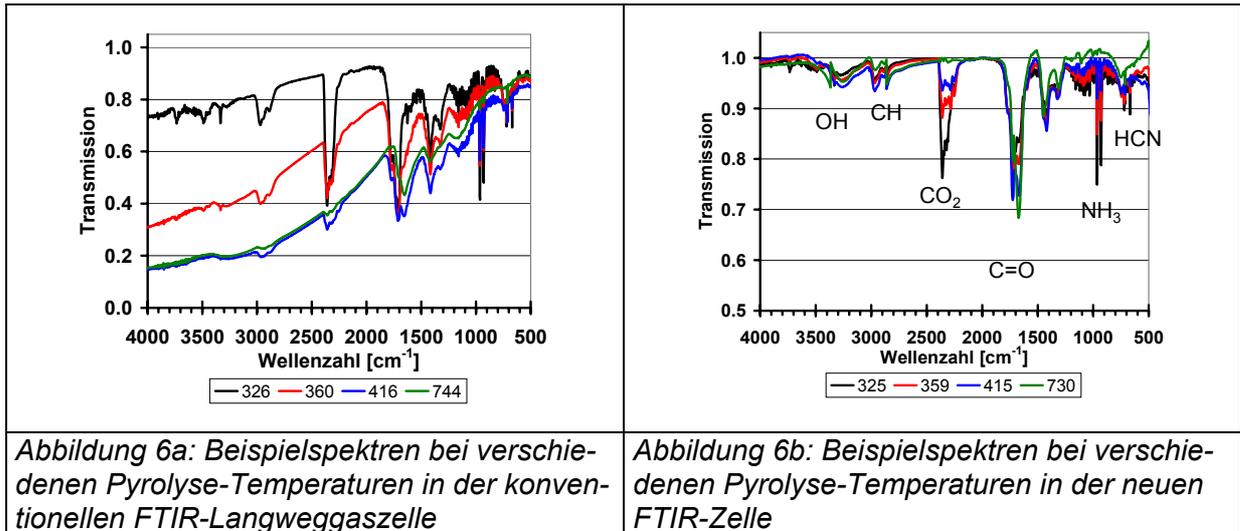
Die Quantifizierung und zeitechte Verfolgung der Freisetzung von leichtflüchtigen reaktiven N-Verbindungen stellt eine besondere Herausforderung dar: Mit konventionellen Analyseverfahren wie GC-MS nach fraktionierter Kondensation können durch den Zwischenschritt der Verflüssigung bzw. die Aufnahme in einem Lösungsmittel weitergehende Reaktionen dieser reaktiven Analyten nicht ausgeschlossen werden. Sie entziehen sich so dem Nachweis. HCN ist in solchen Kondensaten nur noch in Spuren, HNCO häufig überhaupt nicht mehr nachweisbar.

Daher wurde eine online Detektionsmethode für leichtflüchtige und reaktive N-Komponenten in komplexen Rauchgasen entwickelt. An diese Methode wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Sie musste selektiv genug sein, um die Analyten in einer Matrix aus organischen Molekülen und Hauptprodukten der Verbrennung quantifizieren zu können.
- Die verschiedenen N-Produkte mussten simultan nachgewiesen werden.
- Die Quantifizierung musste ohne vorherige Gasaufbereitung wie Filtration oder Kondensation trotz Anwesenheit von Teer und Ruß mit guter Reproduzierbarkeit durchgeführt werden.

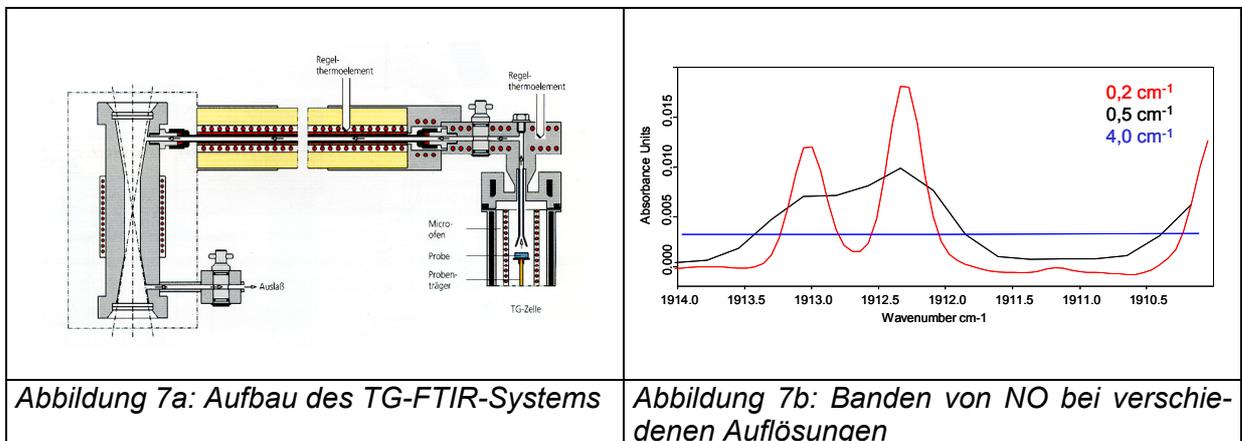
Im ITC-TAB wurden zu diesem Zweck Thermowaagen mit FTIR-Spektrometern gekoppelt. Durch eine Verdünnung der Rauchgase durch den Transfergasstrom und durch die Verwendung inerter Materialien für die Transfergasleitung konnten unerwünschte Nebenreaktionen beim Transfer der Rauchgase in die Messzelle weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Störungen durch Ablagerungen durch Ruß und Teer im optischen Weg und auf den Spiegeln wurden minimiert, indem eigene FTIR-Gaszellen konstruiert wurden. Abbildung 6 zeigt, dass mit dieser IR-Zelle Pyrolyse-Versuche ohne Gasaufbereitung möglich sind:



Die online-Gasanalyse mittels FTIR-Spektroskopie bietet den Vorteil, anhand chemisch-struktureller Merkmale, nämlich charakteristischer Schwingungsfrequenzen, den Nachweis der Analyten durchzuführen. Dies erlaubt auch in komplexen Gasgemischen eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Mischung - im Gegensatz zur Massenspektrometrie, die Massenzahlen nachweist. Kommerzielle Gasanalyse-Geräte auf Basis der FTIR-Spektroskopie verwenden jedoch ein niederauflösendes System, meist mit einer bestmöglichen spektralen Auflösung von nur  $8\text{ cm}^{-1}$ . Die Auswirkungen verschiedener Auflösungen auf das spektrale Ergebnis ist in Abbildung 7b exemplarisch an einer der NO-Schwingungsbanden dargestellt. Man erkennt, dass die Banden bei niederaufgelöster Spektroskopie breit sind und daher eine größere Wahrscheinlichkeit zur Überlappung der Banden mit denen von Matrixbestandteilen besteht. In kommerziell erhältlichen Gasanalyse-Systemen auf der Basis der FTIR-Spektroskopie wird daher bei der Quantifizierung zu einer mathematischen Hilfsmethode gegriffen: Das Spektrum bekannter Störsubstanzen wird vom Mischungsspektrum subtrahiert, und erst danach ein quantitativer Wert für den gesuchten Analyten berechnet. Die Subtraktion von FTIR-Spektren ist nur in der Gasphase und unter der Voraussetzung erlaubt, dass keine Wechselwirkung der chemischen Substanzen untereinander vorkommt, die zu einer Veränderung der Bandenlage oder -form führt. Eine echte online-Messung ist mit diesen FTIR-Geräten nicht möglich. Die Werte werden vielmehr am Ende des Gesamtexperimentes ohne Einfluss des Analytikers automatisch berechnet. Die grundlegende Voraussetzung für ein sinnvolles Ergebnis mit diesen Geräten ist also die Kenntnis aller vorliegenden chemischen Begleitstoffe des Analyten. Dazu muss die gesamte Matrix, die stören könnte, vor dem Experiment bekannt sein. Das Vorhandensein unbeeinflusster Referenzspektren und die korrekte Subtraktion, die automatisch durchgeführt wird, muss vorausgesetzt werden.

Da bei der Messung von Rauchgasen, insbesondere bei der Messung der Freisetzung bestimmter Analyten über dem Gutbett von Laboröfen und Abfallverbrennungsanlagen davon ausgegangen werden muss, dass eine sehr grosse Anzahl organischer und anorganischer gasförmiger Matrixbestandteile vorliegt, die unter Umständen nicht alle bekannt sind, bestand die Notwendigkeit, die Selektivität dieser Methode zu erhöhen. Um die Selektivität der analytischen Methode in komplexer Rauchgasmatrix zu verbessern, wurde daher für die Arbeiten im Teilprojekt 1-A ein *hochauflösendes* FTIR-Spektrometer an die Thermowaage gekoppelt (Aufbau siehe Abbildung 7a) [Merz (9/2002)]. Seine maximale Auflösung liegt bei  $0,12 \text{ cm}^{-1}$ . Der Nachweis bei der hochaufgelösten FTIR-Spektroskopie wird nicht nur über Schwingungsbanden, sondern vielmehr über die einzelnen Rotations-Schwingungsbanden geführt (vgl. Abb. 7b und 8). Jede chemische Verbindung, die IR-aktiv ist, zeigt im hochaufgelösten Spektrum mehrere hundert Rotations-Schwingungsbanden. Es zeigte sich, dass sogar hier Überlappungen mit den Banden von Matrixbestandteilen vorkommen können, und die unter den jeweiligen Bedingungen sinnvollen Banden und Auswertemethoden sorgfältig ausgewählt werden müssen. Die Auswertung der Mischspektren von Rauchgasen erfordert daher optimierte Auswertemethoden. Datenverarbeitung und –synchronisation wurden entsprechend neu entwickelt. Hierbei ist eine sorgfältige Kontrolle der Ergebnisse durch den Analytiker mit eingeschlossen. Diese Entwicklung erlaubte die zeitgleiche Quantifizierung aller relevanten N-Produkte ohne vorherige Gasaufbereitung.

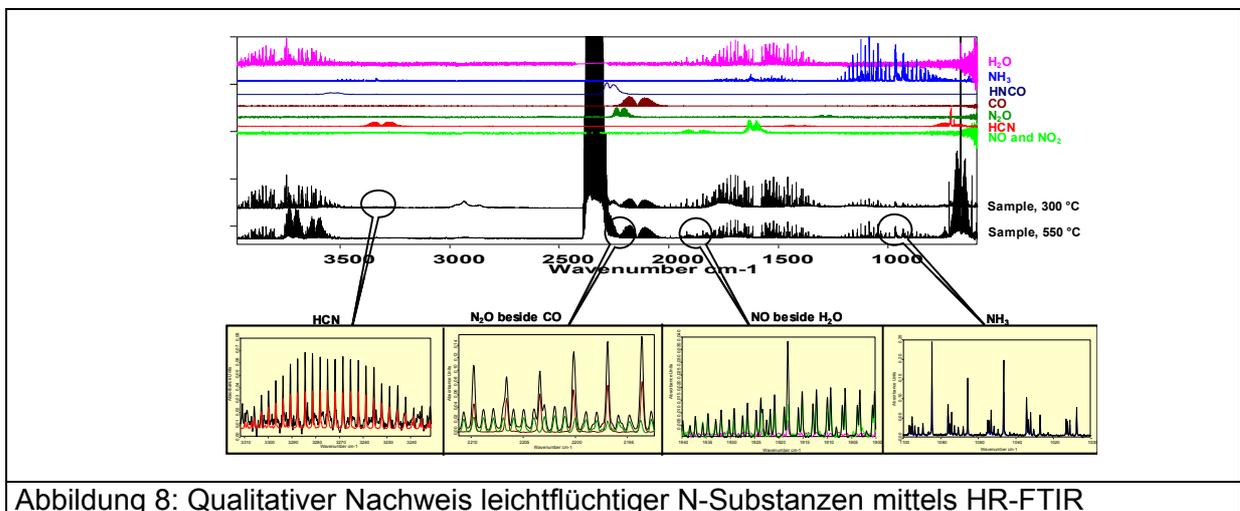


Ein TG-FTIR-Experiment resultiert in einem dreidimensionalen Ergebnis: Auf der x-Achse die Wellenzahl, das Substanzcharakteristikum, auf der y-Achse die Absorption, nach Kalibration ein Maß für die Menge freigesetzter Substanz und auf der z-Achse die Temperatur, die zum Zeitpunkt der Spektrenaufnahme in der Probe vorlag.

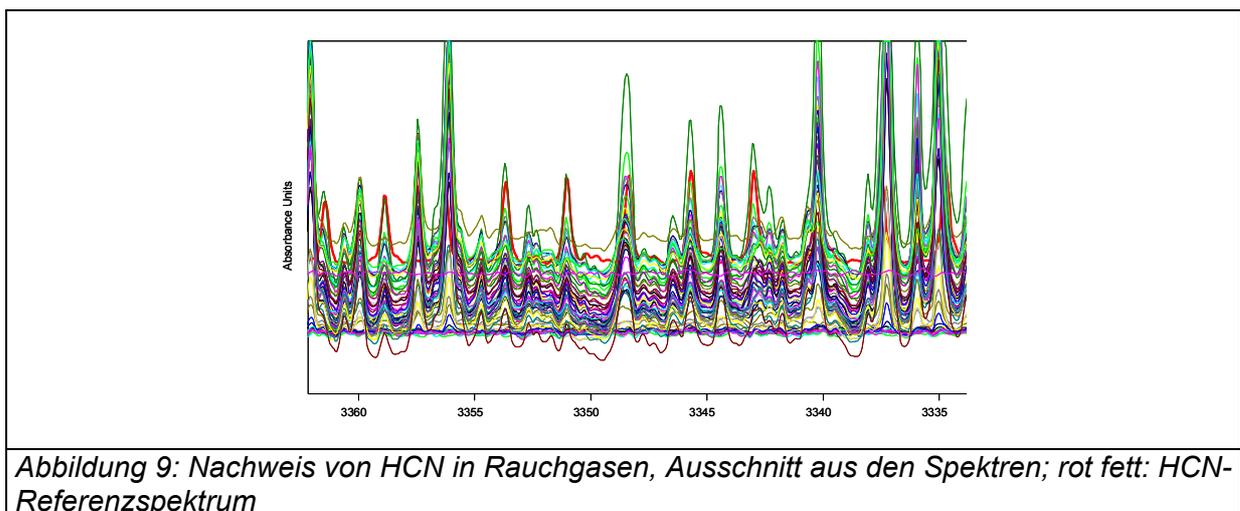
Ein Schnitt in z ergibt das Spektrum zur jeweiligen Temperatur, der Schnitt in x ein Temperaturprofil für die Freisetzung der jeweiligen Substanz („Trace“).

### Qualitativer Nachweis leichtflüchtiger reaktiver N-Verbindungen in Rauchgasen

Die N-Produkte wurden in den Rauchgasen mit Hilfe von Referenzspektren qualitativ nachgewiesen. Abbildung 8 zeigt die Spektren der relevanten Verbindungen:



In Abbildung 9 ist ein HCN-Referenzspektrum verschiedenen Rauchgasspektren gegenüber gestellt.



### Quantitative Bestimmung

Um die Menge freigesetzter Substanz bestimmen zu können, musste für alle N-Produkte eine Kalibrierung vorgenommen werden. Für HNCO steht aufgrund der Reaktivität kein Prüf-gas zur Verfügung. Daher wurde erstmals eine Methode zu Kalibration von gekoppelten TG-FTIR-Systemen für HNCO entwickelt, die unter [Merz (9/2001)] dargestellt wurde.

### Reproduzierbarkeit der Methode am Beispiel des HCN-Nachweises

Die Reproduzierbarkeit der Nachweismethode wird hier am Beispiel des HCN-Nachweises gezeigt [Merz (4/2002)]. Die quantitativen Ergebnisse waren im Rahmen der Versuchsbedingungen unabhängig von der Einwaage (5 bis 30 mg). Heizraten im Bereich von 5 bis 20 K/min wurden untersucht und waren ohne Einfluss auf das Ergebnis. Die Ergebnisse der Quantifizierung der HCN-Freisetzung für jeden proteinhaltigen Abfallteilstrom sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die thermische Behandlung wurde jeweils dreimal voneinander unabhängig wiederholt. Jeder Einzelwert umfasst die Gesamtheit von 90 Spektren, aus denen die Freisetzungsprofile gewonnen und die Fläche unter den Traces (Abbildung 10) berechnet wurden.

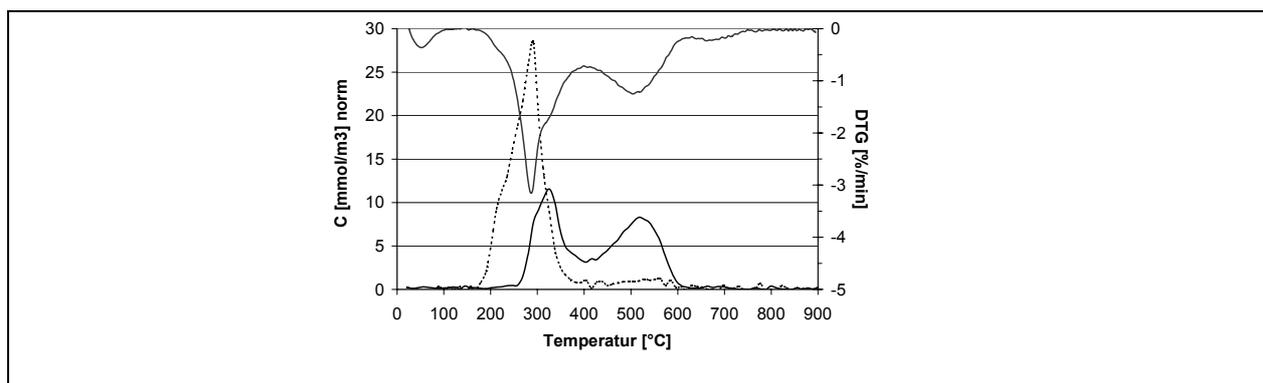


Abbildung 10: Freisetzungsprofil von HCN am Beispiel der Modellsubstanz Casein  
DTG-Daten von Casein in Luft (oben) und HCN-Trace (unten, Konzentration normiert auf 1 mg N-Einwaage); zum Vergleich: NH<sub>3</sub>-Trace (gestrichelt)

Tabelle 1: HCN-Freisetzung in % N des Gesamt-N der Probe bei der thermischen Behandlung verschiedener proteinhaltiger Abfallteilströme, T=[25...900]°C, in Luft

Probe	% N des Gesamt-N, freigesetzt als HCN	Standardabweichung des Mittelwertes (n=3)	rel. Standardabweichung des Mittelwertes (n=3) in %
Gelatine	7	± 0,1	± 2
Casein	15	± 0,2	± 1
Pferdehaar	6	± 0,6	± 10
Horn	8	± 0,1	± 1
Wolle	8	± 0,2	± 2
Seide	5	± 0,2	± 4
Leder	7	± 0,4	± 7

Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist gut. Sie spiegelt insbesondere bei Pferdehaar und Leder auch die Heterogenität der eingesetzten Materialien wider. Trotz der komplexen Gasmatrix ist also eine quantitative Abschätzung der HCN-Freisetzung mittels TG-FTIR möglich. Die erreichte Genauigkeit erlaubt es, Voraussagen über die Freisetzung von N-haltigen Substanzen aus Abfallfraktionen machen zu können.

Entsprechend dem hier beschriebenen Beispiel für HCN wurden auch die übrigen nachgewiesenen N-Substanzen quantifiziert [Merz (5/2001)]

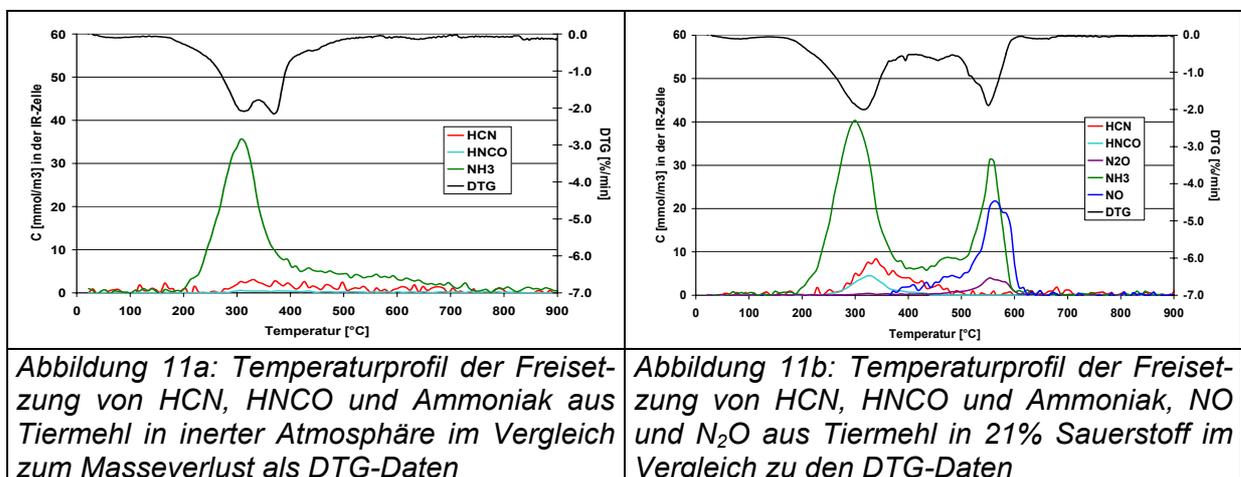
## Ergebnisse der Versuchsreihen an Modellsubstanzen und Abfallteilstromen

### Ergebnis: Übersicht über die für die NO<sub>x</sub>-Bildung bedeutenden N-Substanzen

Als quantitative bedeutende und primär freigesetzte, leichtflüchtige N-Substanzen wurden aus allen untersuchten Brennstoffen mittels TG-FTIR die folgenden Substanzen identifiziert: Ammoniak, HCN, HNCO, N<sub>2</sub>O und NO.

### Temperaturprofile aller wichtigen leichtflüchtigen N-Produkte am Beispiel von Tiermehl

Die Abhängigkeit der Freisetzung der NO<sub>x</sub>-Vorläufer von der Temperatur wurde für alle untersuchten Brennstoffe bestimmt. Als typisches Beispiel sind in Abbildung 11 die Ergebnisse für Tiermehl dargestellt. Abbildung 11a zeigt die Temperaturprofile der quantitativ bedeutendsten N-Vorläufer aus der thermischen Behandlung von Tiermehl in inerter Atmosphäre. Abbildung 11b zeigt die Bedingungen bei 21% Sauerstoff in der Atmosphäre.



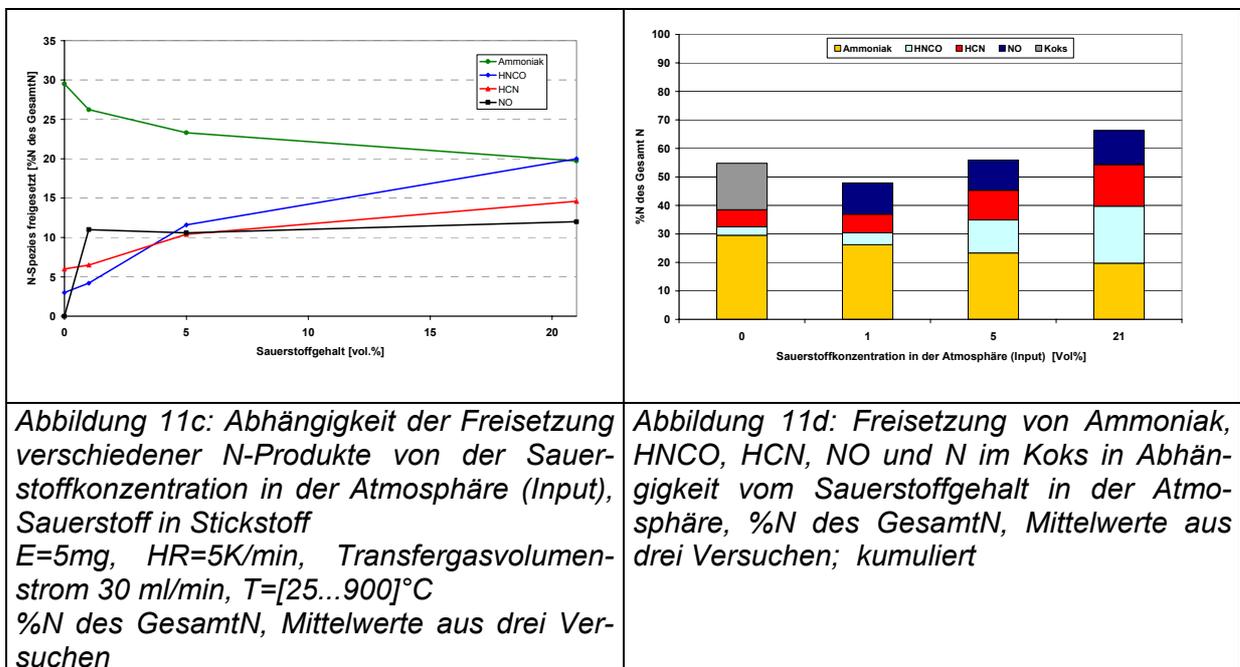
Man erkennt die maximale Freisetzung von Ammoniak jeweils im zweiten DTG-Minimum (erstes DTG-Minimum: Wasserfreisetzung) bei 300 °C. In inerter Atmosphäre werden ausserdem HCN und HNCO bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C freigesetzt. In 21% Sauerstoff werden HNCO und HCN auf der Flanke des zweiten DTG-Minimums bei Temperaturen um 350 °C. NO und N<sub>2</sub>O werden erst bei Temperaturen um 550 °C (Koksverbrennung) gebildet.

Aus diesen Temperaturprofilen lassen sich die molaren Verhältnisse beispielsweise von NH<sub>3</sub> zu HCN unter diskreten Versuchsbedingungen ablesen.

Die Temperaturprofile der Freisetzung von Ammoniak, HCN, HNCO, NO und N<sub>2</sub>O aus der thermischen Behandlung von Leder, Haar, Horn, Wolle, Gelatine, Casein, Seide, Tiermehl, UF-Spanplatten, Melaminharz, Harnstoffharz, Polyurethan und Polyamid wurden für 0 und 21 % Sauerstoff in der Atmosphäre aufgenommen. Die molaren Verhältnisse ausgewählter Spezies wurden bestimmt und die Daten zur Gasphasenmodellierung an TP 2 weitergegeben (siehe Kapitel TP 2).

### Abhängigkeit der Freisetzung von N-Substanzen vom Sauerstoffgehalt der Atmosphäre

Die thermische Freisetzung der N-Produkte ist abhängig vom Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre. In den Abbildungen 11c und 11d ist die Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre und der quantitativen Freisetzung von Ammoniak, HCN, HNCO und NO am Beispiel der Modellsubstanz Casein gezeigt. Die Freisetzung ist für jede N-Substanz in %N des Gesamt-N der Probe berechnet. Auf der x-Achse aufgetragen ist die Sauerstoffkonzentration in der zugeleiteten Atmosphäre. Aufgrund der sehr geringen Abmessungen im Mikrofen der Thermowaage konnten lokale Sauerstoffkonzentrationen über der Probe aus technischen Gründen nicht online gemessen werden. Im Vergleich zur zugeleiteten Atmosphäre (30 ml/min) war die Probeneinwaage sehr gering (5 mg). Einwaage, Heizrate, Transfergasvolumen und Temperaturintervall wurden konstant gehalten.



Für Casein stellt sich das Ergebnis wie folgt dar: Die Freisetzung von Ammoniak fällt exponentiell mit steigendem Sauerstoffanteil. HNCO und HCN wurden mit dem Sauerstoffgehalt in der zugeleiteten Atmosphäre zunehmend nachgewiesen. Insbesondere für HNCO war dieser Trend stark ausgeprägt. HNCO wird bei Proteinen insbesondere aus den intermediär gebildeten Diketopiperazinen (Cyklisierung) freigesetzt, deren Bildung sauerstoffabhängig ist. Die Entstehung von Diketopiperazinen aus Casein wurde in Teilprojekt 1-B nachgewiesen (siehe Kapitel 1-B). NO ist zunächst nicht nachweisbar. Es wird bei TG-FTIR-Versuchen hauptsächlich im Bereich des Koksabbrandes beobachtet. Jedoch steigt die NO-Bildung bei geringen Sauerstoffgehalten (1 Vol%) rasch an und wird danach im Rahmen der Fehlergrenze zu gleichen Mengen nachgewiesen.

### Bilanz der N-Freisetzung für alle untersuchten Modellsubstanzen und Abfallfraktionen

Ziel der Untersuchungen war es, den Verbleib des Brennstoff-Stickstoffes aufzuklären und die Verteilung der quantitativ bedeutenden N-Produkte zu bestimmen. Hierzu wurde die Freisetzung von Ammoniak, HCN, HNCO, NO und N<sub>2</sub>O über den Temperaturbereich von 25 bis 900 °C quantifiziert. Die Untersuchungen wurden in inerter Atmosphäre und unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Freisetzung wurde in % des N-Inventars der Probe berechnet. So wurden Bilanzen für alle nachgewiesenen N-Spezies bezogen auf das N-Inventar der Probe erstellt. Als Beispiel sind hier die proteinhaltigen Abfallteilströme gezeigt. Abbildungen 12 und 13 zeigen die Bilanzen für alle untersuchten proteinhaltigen

Abfallteilströme:

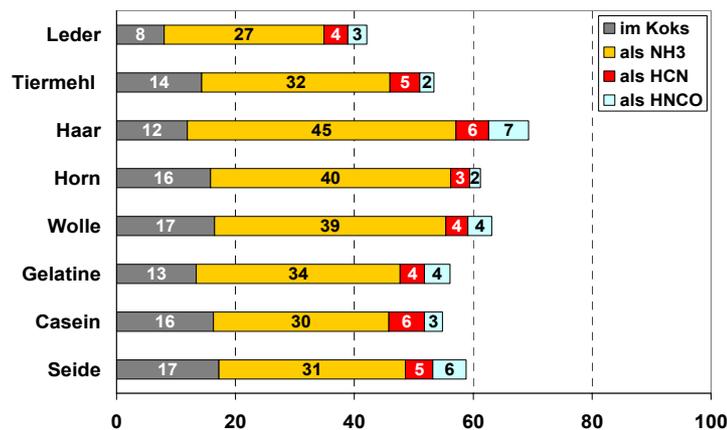


Abbildung 12: Bilanz der N-Freisetzung aus proteinhaltigen Abfallteilströmen, Ergebnisse in %N des GesamtN T=[25...900]°C, inerte Atmosphäre,

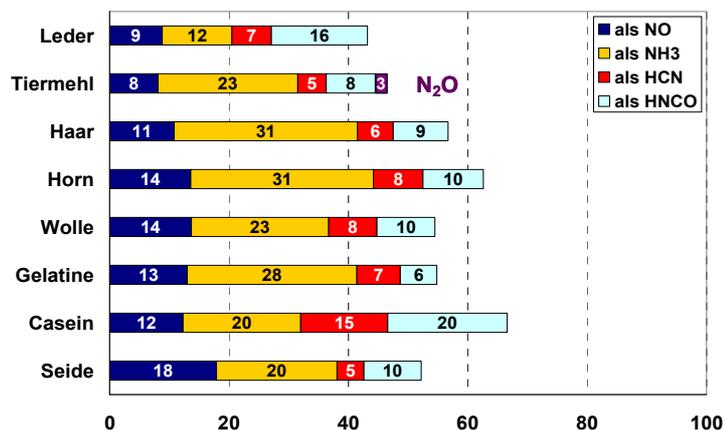


Abbildung 13: Bilanz der N-Freisetzung aus proteinhaltigen Abfallteilströmen, Ergebnisse in %N des GesamtN T=[25...900]°C, Atmosphäre syn. Luft (21% O<sub>2</sub>)

Man erkennt, dass sowohl in inerter Atmosphäre als auch in Luft das N-Produkt Ammoniak in Bezug auf den Gesamt-N-Gehalt der Probe dominiert. Im Koks verbleiben im Mittel 16 % des GesamtN. In Luft beobachtet man die Bildung von HNCO und HCN, sowie NO. N<sub>2</sub>O wird in vergleichsweise geringer Menge gebildet.

Es wird deutlich, dass die Eigenschaften der Proteinhauptkette dominieren: Trotz der verschiedenen Komplexität der Substanzen, von Gelatine zum Tiermehl, und der verschiedenen Aminosäurezusammensetzung ist die quantitative Aufteilung der freigesetzten N-Substanzen sehr ähnlich. Dieses Ergebnis ermöglicht eine Aussage, die über den einzelnen proteinhaltigen Abfallteilstrom hinausgeht: Die in Abbildung 12 und 13 gezeigten Bilanzen spiegeln ein für Proteine allgemein gültiges Verhalten bei der thermischen Behandlung wider.

Ebenso wurden N-haltige Kunststoffe und Harze sowie Spanplatten untersucht. Aus den N-haltigen Kunststoffen dominieren die freigesetzten Monomere, bspw. aus Polyamiden das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam. Im ICT-EBI/VT wurde ergänzend nachgewiesen, dass bis zu 90 % des Gesamt-N-Gehaltes von Polyamiden unter pyrolytischen Bedingungen in Form von  $\epsilon$ -Caprolactam freigesetzt werden (siehe Kapitel 1-B). Bei Polyurethanen dominieren Diisocyanate und HCN als Zersetzungsprodukte.

Aus Harnstoff und UF-Spanplatten wurden hauptsächlich Ammoniak und HNCO unter inerter Atmosphäre freigesetzt, in Luft wurden hierbei zusätzlich 10% des Gesamt-N in NO umgewandelt. Melaminharze zeigten dagegen ein anderes Verhalten: Obwohl auch hier Ammoniak als Freisetzungprodukt dominierte, war in großer Menge substituierte Melamine und HCN, unter Sauerstoff bis zu 20 % des Gesamt N als NO nachweisbar.

Der Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der quantitativen Bestimmung reaktiver Substanzen, die für die Gasphasenmodellierung benötigt wurden. Das nicht-reaktive N-Produkt  $N_2$  wird in ebenfalls quantitativ bedeutender Menge auftreten.  $N_2$  ist in Rauchgasen nicht ohne hohen technischen Aufwand quantifizierbar. Ein Bestimmungsverfahren mittels gekoppelter TG-FTIR-GC/MS ist in der Entwicklung.

Die Bilanzen wurden für alle proteinhaltigen Abfallteilströme sowie für Spanplatten, Melaminharze, Harnstoffharze, Polyurethan und Polyamid bestimmt und die Daten zur Gasphasenmodellierung an TP 2 weitergegeben.

#### Bilanz für die Freisetzung von leichtflüchtigen N-Spezies aus Hausmüll

Auch für die komplexen Abfälle wie MBA und Hausmüll wurde die Freisetzung der N-Substanzen untersucht. Der geringe N-Gehalt von Hausmüll (ca. 1 % i.Tr.) und die große Anzahl Matrixprodukte stellte dabei hohe Anforderungen an die analytische Nachweisbarkeit. Die Signale für HCN bewegten sich an der analytischen Bestimmungsgrenze. HNCO war nur in Spuren nachweisbar, der Wert ist daher mit einem analytischen Fehler von ca. 20 % behaftet. Das Ergebnis für Hausmüll ist in Abbildung 14 dargestellt.

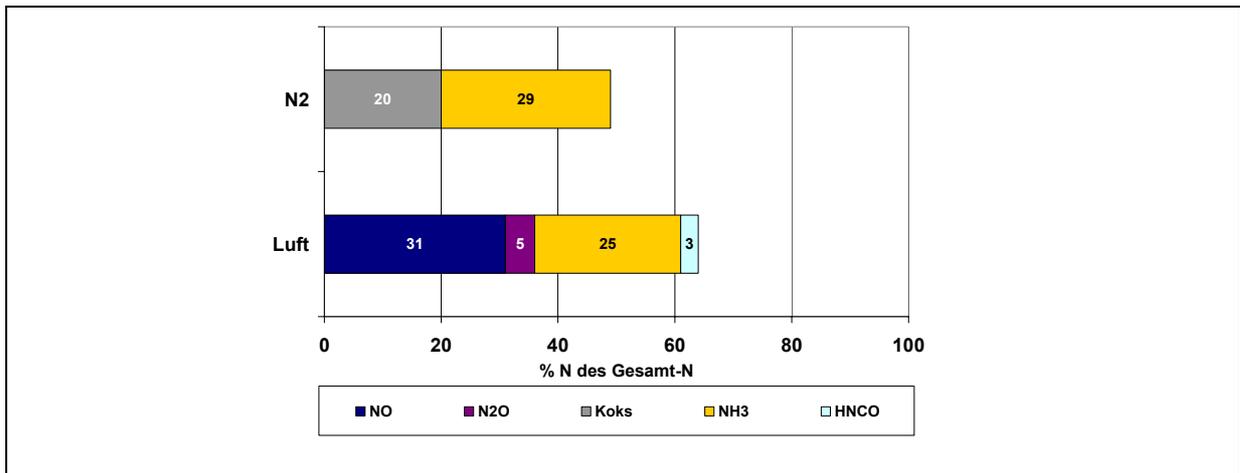


Abbildung 14: Bilanz der freigesetzten N-Vorläufer für eine Hausmüllprobe, gesiebt, oben in inerter Atmosphäre unten in Luft.  $T = [25...900]^{\circ}\text{C}$ .

Wie bei den Modellsubstanzen ist auch für Hausmüll Ammoniak das quantitativ bedeutendste N-Produkt. Auch HNCO war nachweisbar. 20% des Gesamt-N dieser Hausmüllprobe verblieben im Pyrolyse-Koks. Der hohe Anteil NO an der Gesamt-Bilanz entsteht bei Temperaturen um  $500^{\circ}\text{C}$ , während der Hauptanteil des Ammoniaks bei Temperaturen von 300 bis  $400^{\circ}\text{C}$  freigesetzt wird.

#### Verifizierung der Laborversuche

##### Online-Messungen am Feuerraum der Technikumsanlagen KLEAA und TAMARA

Messungen am Feuerraum der Technikumsanlagen hatten zum Ziel, die Ergebnisse der Laborversuche zu validieren. Insbesondere ging es darum, die im Labor identifizierten Haupt-N-Produkte auch im Feuerraumgas der Anlagen nachzuweisen. Mit Hilfe spezieller, im ITC-TAB bewährter Probenahmesonden wurden Gasproben aus dem Feuerraum direkt über dem Gutbett entnommen, durch eine beheizte Filterkartusche geleitet und bei  $200^{\circ}\text{C}$  in die beheizte IR-Zelle eingeleitet. Die N-Produkte Ammoniak, HCN und NO wurden online während ihrer lokalen Entstehung am Probenahmeort nachgewiesen. Abbildung 15 zeigt ein Ergebnis der Ammoniak-Bestimmung im Gutbett der Batch-Anlage KLEAA.

Entsprechend der Inhomogenität des verwendeten Brennstoffes MBA schwanken die Ammoniakgehalte im Gasraum des Gutbettes zwischen 500 und  $1000\text{ mg/Nm}^3$ . Deutlich zu sehen ist das Wandern der Flammenfront von oben nach unten und damit die zeitlich verzögerte Freisetzung von Ammoniak aus dem unteren Bereich des Probenbehälters.

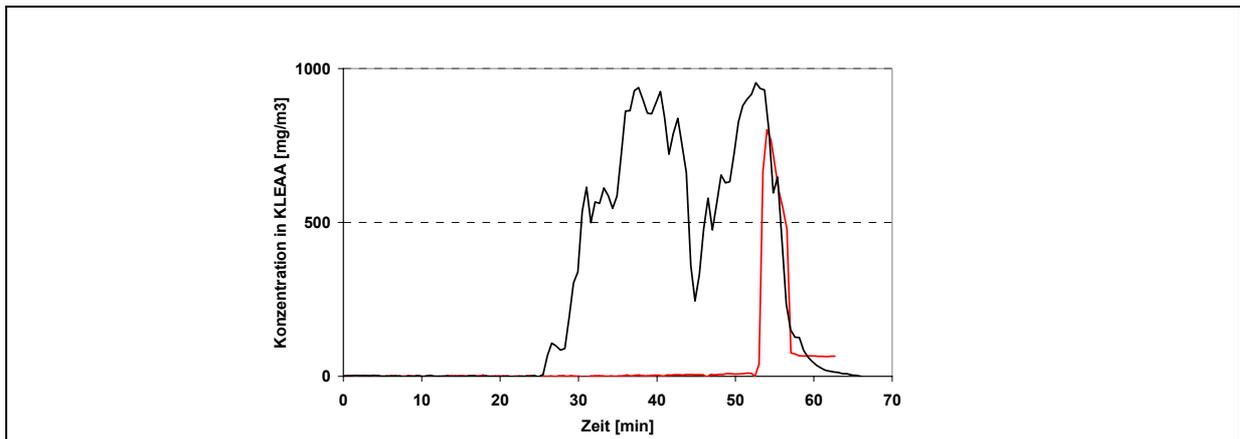


Abbildung 15: online-Quantifizierung von Ammoniak als quantitativ wichtigem N-Vorläufer an zwei Positionen im Gutbett der Batch-Anlage KLEAA, Schwarz: Mittlere Position, rot: Position unten im Gutbett; Brennstoff MBA

In Abbildung 16 ist beispielhaft ein Ergebnis aus den Online-Messungen am Feuerraum der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA zu erkennen (siehe auch Kapitel Teilprojekt 5). Drei verschiedene Positionen quer über dem Rost an einer Probenahmestelle 70 cm unterhalb der Müllaufgabe sind dargestellt. Die Freisetzung der N-Substanzen HCN, NO und Ammoniak direkt über dem Gutbett wurden online verfolgt. Die mittels TG-FTIR entwickelten Nachweis- und Auswertemethoden wurden auf das Feuerramgas angewandt. So konnten NO, HCN und Ammoniak mittels speziell angepasster Auswertemethoden über hochaufgelöste FTIR-Spektroskopie ohne vorherige Kondensation im Feuerraumgas von TAMARA online quantifiziert werden.

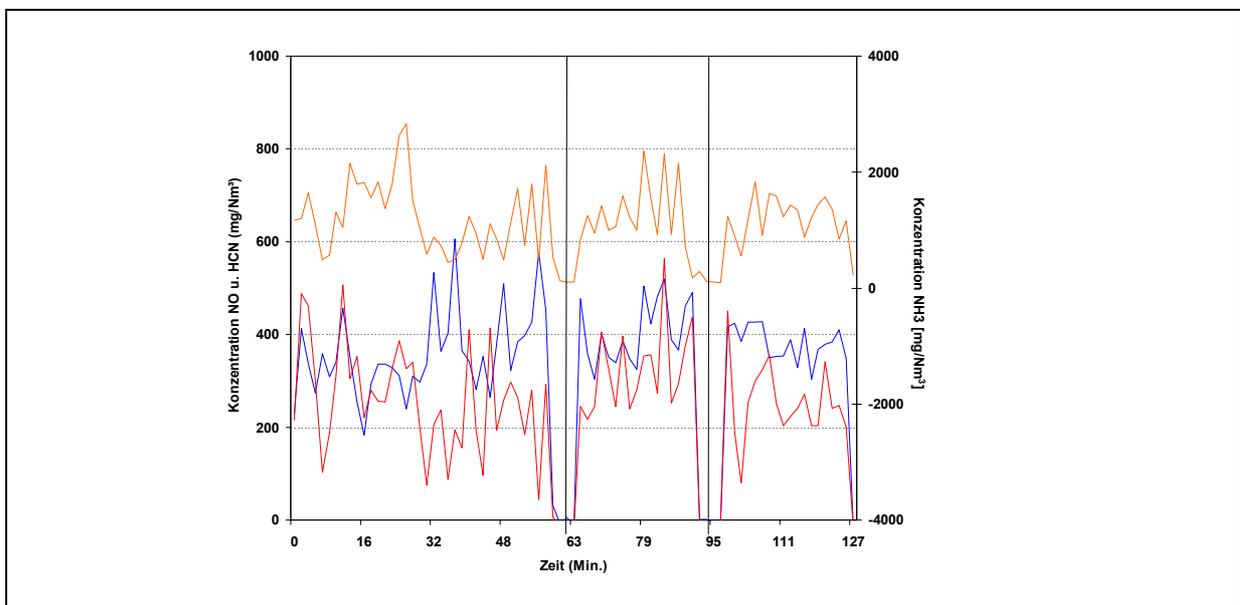


Abbildung 16: online-Quantifizierung von Ammoniak (orange), HCN (rot) und NO (blau) als quantitativ wichtigen N-Produkten im Feuerraumgas der halbtechnischen Versuchsanlage TAMARA, Probenahme position 70 cm von der Müllaufgabe, Positionen 38, 50 und 60 cm von der Wand quer über dem Rost, Gasprobenahme mit Sonde, Nachweis mittels HR-FTIR

Ammoniak, HCN und NO sind bedeutende N-Produkte über dem Gutbett. Die Konzentrationschwankungen an der Probenahmestelle direkt über dem Gutbett sind enorm. Die Am-

moniakfreisetzung verläuft gegeläufig zur NO-Entstehung. Die Ergebnisse aus den Modellversuchen wurden damit bestätigt.

### Zusammenfassung

Im Teilprojekt 1-A des HGF-Strategiefondsprojekts „Stickoxidminderung“ wurde die Freisetzung derjenigen primären stickstoffhaltigen Verbindungen aus der Pyrolyse- und Vergasungszone eines Rosts untersucht, die einen wesentlichen Einfluss auf die Stickstoffoxidbildung haben. Die quantitativ bedeutenden NO<sub>x</sub>-Vorläufer wurden bestimmt und in einer Bilanz zusammengefasst.

Im ITC-TAB wurden Methoden entwickelt, um diese leichtflüchtigen Primärprodukte quantifizieren zu können. Insbesondere wurde die hochauflösende FTIR-Spektroskopie implementiert. Dadurch konnten alle relevanten gasförmigen N-Produkte (NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, N<sub>2</sub>O, NO und NO<sub>2</sub>) über charakteristische Rotations-Schwingungsbanden simultan und online in komplexen Rauchgasmatrices quantifiziert werden.

Mittels statistischer Daten war abgeschätzt worden, dass Proteine (aus Lebensmitteln, Textilien und Gartenabfällen), Harze und N-haltige Kunststoffe den wesentlichen Beitrag zum Gesamt-N-Gehalt des Hausmülls leisten und daraus Modellsubstanzen ausgewählt worden. Ausgehend von einfachen Modellsubstanzen bis hin zu komplexen Abfallfraktionen wurde die Bilanz der in die Gasphase freigesetzten N-Verbindungen mit dieser Methode erstellt.

Verschiedene proteinhaltige Abfallfraktionen, wie Leder, Haar, Horn, Wolle, Seide u.a., sowie Harze, Spanplatten, Polyamide, Polyurethan und Tiermehl wurden in Laboröfen thermisch behandelt und die Auswirkungen der Variation des Sauerstoffgehaltes und der Temperatur auf die Freisetzung bestimmt. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden Hausmüll- und MBA-Proben untersucht und online-Messungen mittels HR-FTIR-Spektroskopie an Technikumsanlagen durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. N-haltige Hauptprodukte sind NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, N<sub>2</sub>O, NO sowie N-Monomere. Die Abhängigkeit der Freisetzung vom Sauerstoffgehalt wurde jeweils bestimmt. Der Sauerstoffbedarf zur HNCO-Bildung ist abhängig vom Ausgangsmaterial.
2. Die N-Bilanzen, die molaren Verhältnisse der Haupt-N-Produkte in der Gasphase und die Temperaturprofile wurden berechnet und an Teilprojekt 2 zur Implementierung in das Gasphasenmodell weitergegeben.
3. An den halbtechnischen Anlagen KLEAA und TAMARA wurde erstmals online die Freisetzung von Ammoniak, HCN und NO über dem Gutbett während des Abbrandes einer MBA-Unterkornfraktion mittels HR-FTIR-Spektroskopie verfolgt. Mit Maximal-Konzentrationen von 1000 bis zu 3000 mg/Nm<sup>3</sup> ist NH<sub>3</sub> eine dominierende N-Substanz im Feuerraumgas. Auch HCN und NO wurden quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen wurden damit bestätigt.

## Veröffentlichungen im Rahmen dieses Projektes

**Merz D. (12/2002)**, Dregert O., Vehlow J.; Formation of NO<sub>x</sub> precursors in relation to the air supply during waste combustion. Investigations by means of online high-resolution FTIR-spectroscopy. 3rd European Meeting on Environmental Chemistry, Geneve, CH, December 11-14, 2002

**Merz D. (9/2002)**, Dregert O., Seifert H., Vehlow J.; High resolution FTIR spectroscopy - a powerful tool for online quantification of primarily released products during waste incineration. 17th Internat.Conf.on High Resolution Molecular Spectroscopy, Praha, CZ, September 2-5, 2002

**Merz D. (4/2002)**, Geisert H., Seifert H., Vehlow J.; Identification of precursors for NO<sub>x</sub> formation in waste combustion by means of TG-FTIR. *Proc. of the 6th European Conf.on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB)*, Estoril, P, April 2-5, 2002

**Merz D. (9/2001)**; Kalibration eines FTIR-Spektrometers für HNCO mittels Thermoanalyse. GEFTA-Symp.'Thermische Analyse und Kalorimetrie', Bochum, September 18-20, 2002

**Merz D. (6/2001)**, Geisert H., Seifert H., Vehlow J.; TG-FTIR-Grundlagenuntersuchungen zu NO<sub>x</sub>-Vorläufern in der Abfallverbrennung. Kapsch, E. [Hrsg.] *Gekoppelte Techniken in der Thermischen Analyse : 4.Selber Kopplungstage, Selb, 26.-27.Juni 2001 Selb : Proc 2001 S.15-28 NGB-SKT2001-11/01-No.4*

**Merz D. (8/2001)**, Geisert H., Seifert H., Vehlow J.; Improving thermal processes by TG-FTIR parameter studies. 1st Internat.Conf.on Advanced Vibrational Spectroscopy, Turku, SF, August 19-24, 2001

**Merz D. (9/2001)**, Geisert H., Seifert H., Vehlow J.; Leichtflüchtige Primärprodukte in Rauchgasen stickstoffhaltiger Abfälle. GEFTA-eurostar-science-STK-Symp.'Thermische Analysenmethoden in der Materialwissenschaft', München, 10.-13.September 2001

**Merz D. (5/2001)**, Geisert H., Seifert H., Vehlow J.; Ammonia release in the thermal treatment of high-protein waste fractions. Parameter studies conducted by TG-FTIR. Kapsch, E. [Hrsg.] *Hyphenated Techniques in Thermal Analysis : Proc. 3rd SKT 2000, Bad Orb, May 28-31, 2000 S.159-74*

**Merz D. (8/2000)**, Geisert H., Seifert H., Vehlow J.; Thermal treatment of high-protein waste fractions. 28th Internat.Symp.on Combustion, Edinburgh, 30.7.– 4.8. 2000

## Literatur

**Chandler, A.J. (1993)**, Sawell, S.E. & Rigo, H.G.: *The WASTE Program (1993), Waste Analysis, Sampling, Testing and Evaluation (WASTE) Program*: A.J. Chandler & Associates Ltd., Compas Environmental Inc., Rigo & Rigo Associates, Inc., The Environmental Research Group - University of New Hampshire, Waste Water Technology Centre

**International Ash Working Group (IAWG 1997)** A.J. Chandler, T.T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlow (1997), *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Elsevier, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo

## 1 - B Freisetzung kondensierbarer Substanzen bei der Pyrolyse von stickstoffhaltigen Modellsubstanzen

*Dipl.-Chem. M. Haußmann, Dipl.-Chem. M. Müller-Hagedorn, Prof. Dr. H. Bockhorn  
Institut für Chemische Technik (ICT), Universität Karlsruhe*

### Zusammenfassung

Das Pyrolyseverhalten der Modellsubstanzen Gelatine, Casein, Melamin und Polyamid 6 wird mittels isothermer [1] und dynamischer [2] Reaktionsführung sowie der fraktionierten Pyrolyse mit anschließender GC/MS-Analyse hinsichtlich der entstehenden gasförmigen Produkte untersucht, außerdem wird deren formale Freisetzungskinetik beschrieben.

Die ermittelten Reaktionsparameter bei den dynamischen Experimenten liegen für beide Peptide im Bereich von  $E_A = 140-170 \text{ kJ/mol}$ ,  $\log k_0/\text{min}^{-1} = 14-15$  und  $n = 4,3-5,9$ . Die Polypeptide verhalten sich bei ihrem thermischen Abbau sehr ähnlich. Die durch Rechnung erhaltenen hohen Reaktionsordnungen können als eine Folge von mehreren Parallelreaktionen erklärt werden. Für die Pyrrolbildung aus den beiden Proteinen ergeben sich formalkinetische Parameter mit vergleichbaren Werten von  $E_A = 160-190 \text{ kJ/mol}$ ,  $\log k_0/\text{min}^{-1} = 13-16$  und  $n = 3,6$ . Der Abbau von Melamin hingegen zeigt eine ausgesprochen schwierige Kinetik und ist mit den derzeitig verfügbaren Methoden in seiner Gesamtheit noch nicht zu beschreiben.

Der Abbau von Polyamid 6 wurde hinsichtlich des Einflusses von sauren und basischen Katalysatoren untersucht. Es ergeben sich deutliche Effekte, die sich an den formalkinetischen Parametern ablesen lassen. So erniedrigt sich die Aktivierungsenergie von  $E_A = 211 \text{ kJ/mol}$  auf  $E_A = 163 \text{ kJ/mol}$  ( $\log k_0/\text{min}^{-1} = 15$ , katalysiert 14,  $n = 0,8$  bzw. 1,9 bei Katalyse) und der Abbau wird um 100 K zu niedrigeren Temperaturen gesenkt verglichen zu reinem Polyamid.

Bei den isothermen Untersuchungen ergeben sich für PA 6 mit den dynamisch erhaltenen Parametern übereinstimmende Werte für die formalkinetischen Parameter. Bei den komplizierter aufgebauten Modellsubstanzen werden geringere formalkinetische Parameter als bei den dynamischen Methoden ermittelt. Dies ist ein weiteres Indiz auf einen sehr komplexen Abbauvorgang, da bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen verschiedene Konkurrenzreaktionen in den Vordergrund treten können.

In den bei der Pyrolyse entstandenen Gasen können etliche aromatische Verbindungen (Toluol und Xylol, bei Casein zusätzlich Ethylbenzol, Styrol, Phenol, Cresol und Dimethylanilin) und heteroaromatische Verbindungen (Pyrrol, Ethylpyrrol, Pyrazin bei Casein zusätzlich Indol) identifiziert werden. Bei der Caseinpyrolyse treten diese in größerem Ausmaß auf als bei der Gelatinepyrolyse. Dies könnte mit dem größeren Anteil von aromatischen Aminosäuren am Aufbau von Casein zu erklären sein. Ansonsten zeigen die GC/MS-Chromatogramme große Übereinstimmungen, ein Indiz dafür, dass die Pyrolyse der beiden Polypeptide durch ähnliche Reaktionen abzulaufen scheint. Imidazole und Carbazole lassen sich nicht eindeu-

tig nachweisen. Als charakteristische Stickstoffverbindungen kann die Stoffklasse der Diketopiperazine in den Pyrolysaten identifiziert werden, die in der Literatur bei der Pyrolyse reiner Peptide beschrieben werden [3]. Die Diketopiperazine treten bereits ab einer Reaktionstemperatur von 200 °C auf, die Aromaten und Heteroaromaten lassen sich erst ab einer Temperatur von 300 °C nachweisen.

Bei der Pyrolyse von gehärtetem MF-Harz findet sich im Pyrolysat lediglich Melamin und mehrfach methyliertes Melamin. Dadurch lässt sich der Abbauvorgang chemisch als ein einfacher Prozess deuten, bei dem das Polymer an den Etherbindungen gespalten wird.

Die Pyrolyse von Polyamid liefert abhängig von den eingesetzten Katalysatoren unterschiedliche Produkte in unterschiedlichem Ausmaß. Zu über 90 % entsteht als Hauptprodukt das cyclische Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam, als Nebenprodukte finden sich 5-Hexennitril, Hexannitril, 2-Cyclohexen-1-on, 5-Hexensäureamid, das cyclische Dimer und im basischen zusätzlich das 1,11-Diaminoundecan-6-on [4,5].

## Ergebnisse

### 1. Zusammensetzung der Polypeptide

Es ist für die Aufklärung des Pyrolyseprozesses von großer Wichtigkeit, den strukturellen Aufbau der Substanz und die charakteristischen Strukturelemente zu kennen. Mit bekannten Bindungsenergien kann damit schon eine Abschätzung der möglichen Abbauvorgänge gemacht werden. Tabelle 1 zeigt den Anteil der einzelnen Aminosäuren am Aufbau der Polypeptide. Die chemischen Strukturen der Aminosäuren, die mindestens 5% Massenanteil am Peptidaufbau besitzen, sind in Abbildung 1 dargestellt. Außerdem sind Histidin und Tryptophan mit ihrer chemischen Struktur aufgeführt. Bei folgenden Aminosäuren ergeben sich aus ihrem besonderen strukturellen Aufbau schon Hinweise auf eventuell zu findende Pyrolyseprodukte, so etwa durch den Triaminomethylrest im Arginin, den Imidazolrest in Histidin, das Hydroxypyrrolidin vom Hydroxyprolin, den Toluylrest vom Phenylalanin, den Pyrrolidin vom Prolin, den Indolrest vom Tryptophan und den Cresolrest vom Thyrosin. Einfach aufgebaute Aminosäuren, wie beispielsweise Alanin, Glycin, Serin oder Valin, die bei Gelatine einen erheblichen Mengenanteil ausmachen, zersetzen sich unspezifisch in leicht flüchtige Produkte wie Wasser, Blausäure und Ammoniak [6] (vgl. auch TP 1-A, Nachweis der leichtflüchtigen N-Verbindungen).

	<b>Gelatine [7]</b> <b>(Anteil in Massen- %)</b>	<b>Casein [8]</b> <b>(Anteil in Massen- %)</b>
<b>Alanin</b>	8,9	3,1
<b>Arginin</b>	7,6	4,1
<b>Asparagin</b>	1,9	-
<b>Asparaginsäure</b>	3,4	7,0
<b>Cystin</b>	-	0,3
<b>Glutamin</b>	3,3	-
<b>Glutaminsäure</b>	6,3	23,4
<b>Glycin</b>	22,3	2,1
<b>Histidin</b>	0,6	3,0
<b>Hydroxyprolin</b>	10,7	-
<b>Hydroxylysin</b>	0,7	-
<b>Isoleucin</b>	1,8	5,7
<b>Leucin</b>	2,8	10,5
<b>Lysin</b>	3,5	8,2
<b>Methionin</b>	4,8	3,0
<b>Phenylalanin</b>	2,1	5,1
<b>Prolin</b>	13,7	12,0
<b>Serin</b>	3,3	5,5
<b>Threonin</b>	-	4,4
<b>Tryptophan</b>	-	1,5
<b>Tyrosin</b>	0,5	6,1
<b>Valin</b>	2,7	7,0

Tab. 1: Durchschnittliche Aminosäurezusammensetzung der untersuchten Polypeptide

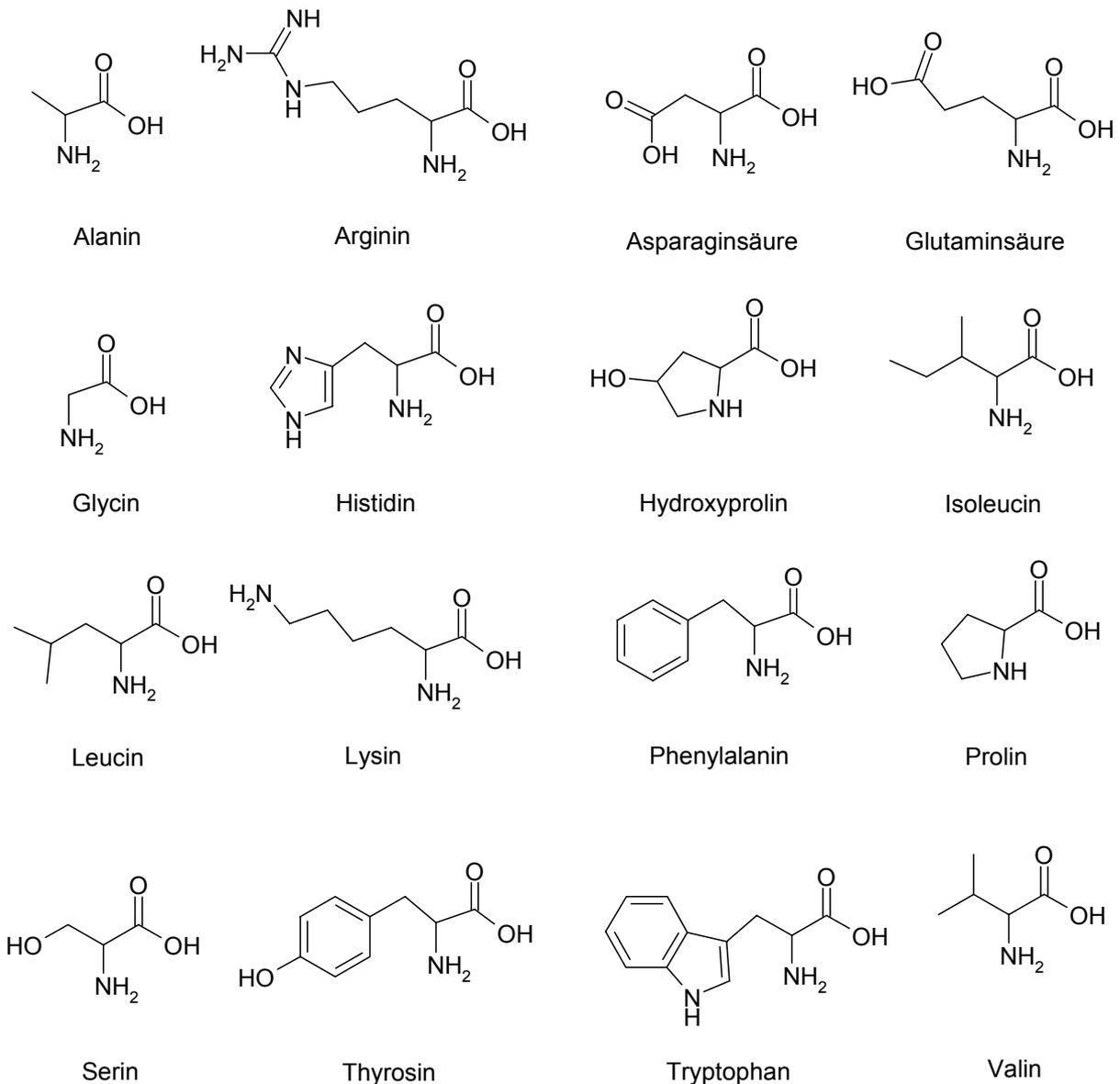


Abb. 1: Struktur von häufig vorkommenden Aminosäuren in Polypeptiden

## 2. Ergebnisse aus den TG/MS-Untersuchungen

Der apparative Aufbau sowie das Messprinzip werden ausführlich in [1] beschrieben, weshalb hier nur auf die für das Verständnis wichtige Auswertung eingegangen werden soll.

Als formalkinetisches Modell zur Beschreibung des thermischen Abbaus von Kunststoffen, bei denen der thermische Abbau chemisch kontrolliert ist, kann Gleichung F1 verwendet werden.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad \text{F1}$$

Hierbei ist  $k(T)$  der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient und  $n$  die scheinbare Reaktionsordnung der Zersetzungsreaktion.

Der Umsatz  $\alpha(t)$  lässt sich durch den bei der Thermogravimetrie gemessenen Verlauf der Masse  $m(t)$  bestimmen:

$$\alpha(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad \text{F2}$$

Dabei ist  $m_0$  die Anfangsmasse der Probe und  $m_\infty$  die Endmasse der Probe.

Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k(T)$  wird durch einen Arrheniusansatz mit dem präexponentiellen Faktor  $k_0$  beschrieben, vergleiche Gleichung F3:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{F3}$$

Die dynamische Thermogravimetrie ist dadurch charakterisiert, dass die Temperatur während der Messung mit der Heizrate  $\beta = dT / dt$  kontinuierlich verändert wird. Wird dies unter Berücksichtigung von Gleichung F3 in Gleichung F1 eingesetzt, ergibt sich der Ansatz für den Umsatz  $\alpha$  nach Gleichung F4:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad \text{F4}$$

Mit Hilfe der Software „MARQ“ wird Gleichung F4 durch ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung integriert. Die Summe der Fehlerquadrate zwischen der gemessenen Abbaukurve und der aus den Parametern berechneten Abbaukurve dient als Optimierungskriterium. Die eigentliche Parametersuche erfolgt nach dem Levenberg-Marquardt-Verfahren [9].

Über die Ermittlung der Overall-Reaktionsparameter hinaus besteht die Möglichkeit, aus dem zeitlichen Verlauf eines detektierten Massefragmentes analog kinetische Daten für ein entstehendes Pyrolyseprodukt zu bestimmen. Dies wird dadurch erschwert, dass eine Einzelmasse nicht charakteristisch für nur eine Verbindung sein muss. Zum Beispiel kann aus dem Verlauf der molaren Masse von Pyrrol mit  $m/z = 67$  kein Rückschluss auf die Pyrrolbildung gezogen werden, da diese Masse ebenfalls im Fragmentierungsmuster von weiteren, bei der Pyrolyse ebenso entstehenden substituierten Pyrrolen auftritt [10]. Sind im Produktspektrum unterschiedliche Pyrrole vorhanden, kann vom Verlauf von  $m/z = 67$  nur auf die Reaktionsparameter der Substanzklasse, nicht jedoch auf eine spezielle Produktbildungsreaktion geschlossen werden. Da die Substanzklassen für die Ermittlung der entstehenden stickstoffhaltigen Gase eher interessant sind als einzelne Produkte selbst, erfolgt eine Berechnung für die Hauptsubstanzklassen der Pyrolyse für jede Modellsubstanz.

Bei allen drei Modellsubstanzen verbleiben bei den TG-Messungen zum Teil große Rückstandsmassen, die von der Endtemperatur abhängig sind. Da im Restanteil  $1 - \alpha$  auf die Differenz  $m_0 - m_\infty$  normiert wird (vgl. Gleichung F2), ist es teilweise sinnvoller, die aktuelle Masse  $m_t$  auf die Ausgangsmasse  $m_0$  zu normieren und  $m_t/m_0$  gegen die Temperatur aufzutragen.

## Gelatine

Zur Klärung der Frage einer Einwaageabhängigkeit der Zersetzung wurden Messungen mit Einwaagen von 10-30 mg bei einer konstanten Heizrate von  $10 \text{ K}/\text{min}$  sowie zur Frage des Einflusses der Heizratenabhängigkeit mit Heizraten von  $\beta = 2 \text{ K}/\text{min}$ ,  $5 \text{ K}/\text{min}$  und  $10 \text{ K}/\text{min}$  durchgeführt. Bei den verschiedenen Einwaagen liegt kein Hinweis auf eine Einwaageabhängigkeit vor, der Rückstandsanteil liegt bei durchschnittlich 23 %. Die Thermogramme von Gelatine mit unterschiedlichen Heizraten sind in Abbildung 2 dargestellt.

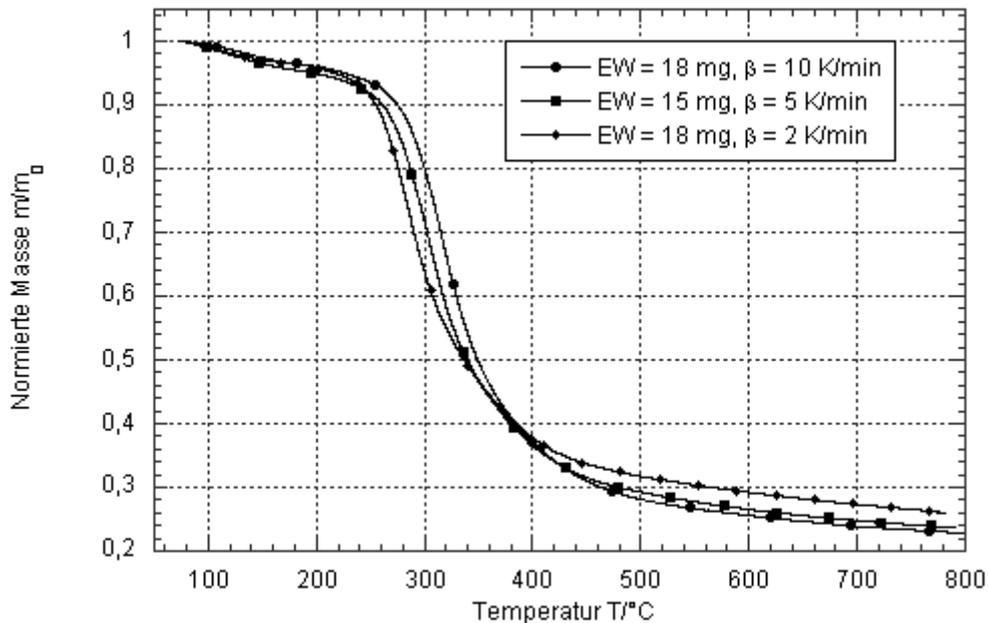


Abb. 2: Thermogramm zur Klärung der Heizratenabhängigkeit von Gelatine

Gelatine besitzt in Wasser ein starkes Quellvermögen und bindet Wasser an sich, weshalb der anfängliche Gewichtsverlust von 5 % bei Temperaturen bis  $160 \text{ °C}$  einem Entwässerungsprozess zuzuschreiben ist. Die Massenspektren für diesen Bereich bestätigen dies. Es zeigt sich im Temperaturbereich von  $200 \text{ °C}$  bis  $400 \text{ °C}$  die erwartete Verschiebung des Thermogramms zu höheren Temperaturen mit größeren Heizraten. Das Maximum des Hauptabbaus verschiebt sich von in  $282 \text{ °C}$  bei  $\beta = 2 \text{ K}/\text{min}$  über  $302 \text{ °C}$  bei  $\beta = 5 \text{ K}/\text{min}$  zu  $314 \text{ °C}$  bei  $\beta = 10 \text{ K}/\text{min}$ . Außerdem wird zusätzlich eine geringe, aber systematische Heizratenabhängigkeit der Rückstandsbildung deutlich. So verbleibt bei  $700 \text{ °C}$  bei einer Heizrate von  $2 \text{ K}/\text{min}$  ein Rückstand von 27 %, während der Rückstand bei  $700 \text{ °C}$  und bei Heizraten von  $\beta = 5 \text{ K}/\text{min}$  und  $\beta = 10 \text{ K}/\text{min}$  bei 24 % liegt.

## Casein

Bei Casein wurden analoge Untersuchungen durchgeführt. Auch hier lässt sich kein Einfluss der Einwaage auf den Rückstand erkennen. Die Heizratenabhängigkeit auf die Rückstandsmasse ist deutlich geringer als bei der Gelatine und unsystematisch. Bei einer Heizrate von

$\beta = 2 \text{ K/min}$  verbleibt bei  $700 \text{ °C}$  ein Rückstand von  $28 \%$ , bei  $\beta = 5 \text{ K/min}$  von  $29,0 \%$  und bei  $\beta = 10 \text{ K/min}$  beträgt dieser wieder  $28,0 \%$ . Die Thermogramme der unterschiedlichen Heizraten sind in Abbildung 3 dargestellt.

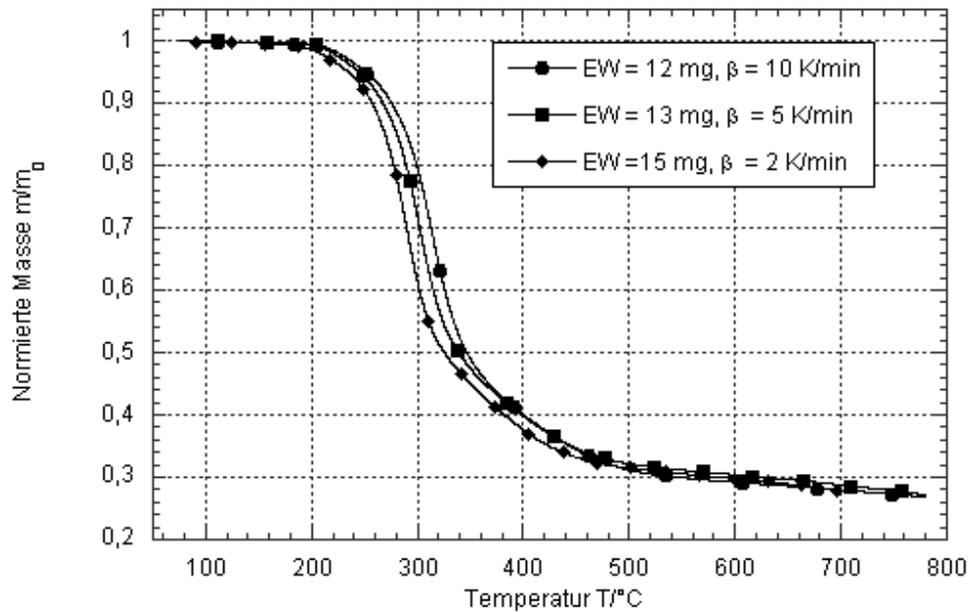


Abb. 3: Thermogramm zur Klärung der Heizratenabhängigkeit von Casein

#### Melamin

Da sich das rohe Melamin beim Aushärten stark aufbläht, wurde das Harz vor den Untersuchungen bei  $120 \text{ °C}$  über Nacht im Trockenschrank gehärtet. Durchgeführte Vergleichsmessungen zeigen, dass dies keinen Einfluss auf den Abbau des Harzes hat, da im Aushärtungsschritt nur ein Kondensationsprozess unter Freisetzung von Wasser stattfindet. Außerdem entspricht das ausgehärtete Harz eher den in Müll vorkommenden Harzen.

Bei der Untersuchung der Einwaagenabhängigkeit zeigte sich kein Einfluss der Einwaage auf den Abbauprozess. Das Abbauverhalten bei unterschiedlichen Heizraten zeigt Abbildung 4.

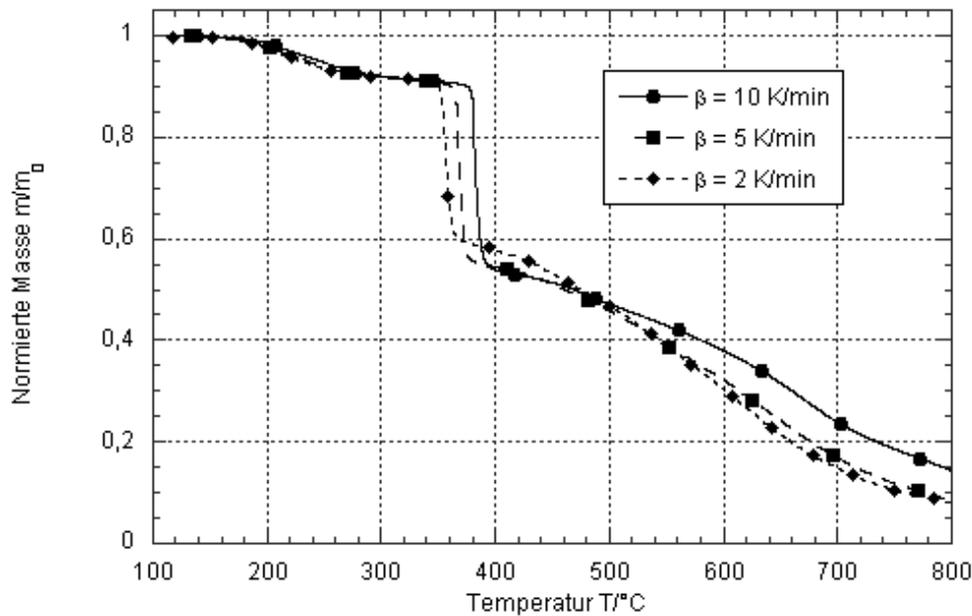


Abb. 4: Thermogramm zur Klärung der Heizratenabhängigkeit von gehärtetem MF-Harz

Die Rückstandsmasse zeigt eine ausgeprägte Heizratenabhängigkeit. Sie steigt bei 700 °C von 15 % ( $\beta = 2 \text{ K/min}$ ) über 17 % ( $\beta = 5 \text{ K/min}$ ) zu 24 % bei einer Heizrate von  $\beta = 10 \text{ K/min}$ . Außerdem ist beim rasanten Hauptabbau ein deutlicher Unterschied im Ausmaß des Abbaus zu erkennen. Bei  $\beta = 10 \text{ K/min}$  verbleibt ein Rückstand von 54 %, bei  $\beta = 5 \text{ K/min}$  verbleiben 56 % und bei  $\beta = 2 \text{ K/min}$  bleiben 59 % zurück. Die Heizratenabhängigkeit des Rückstandes verläuft im ersten Schritt also umgekehrt zur Heizratenabhängigkeit des Gesamtrückstandes und liefert bei niedrigen Heizraten geringere Rückstände. Da es bei einer kleinen Heizrate viel länger dauert, bis eine gewünschte Temperatur erreicht wird, ergeben sich längere Reaktionszeiten, wodurch die Reaktion weiter fortschreiten kann. Beispielsweise ist bei einer Messung mit gleicher Endtemperatur bei einer Heizrate von  $\beta = 2 \text{ K/min}$  die Reaktionszeit fünf mal länger als bei einer Heizrate mit  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

Bei Gelatine und den Hauptabbaustufen der MF-Harze zeigt sich der umgekehrte Effekt: Hier wird das Ausmaß des Abbaus größer mit steigender Heizrate. Dies wird auch bei der Pyrolyse von anderen Naturstoffen, wie beispielsweise Maiskolben [11] beobachtet und wird dort als ein Indiz für mehrere untereinander konkurrierende Einzelmechanismen gedeutet, die durch die unterschiedlichen Heizraten verschieden stark angesprochen werden. Die hohen Reaktionsordnungen bei den Proteinen und das Verhalten der Rückstände bei unterschiedlichen Heizraten sind Indizien für sehr komplex ablaufende Abbaureaktionen aus untereinander konkurrierenden Einzelreaktionen. Für diese Vermutung der unterschiedlich angesprochenen Reaktionskanäle finden sich in den Massenspektren keine Hinweise. Es sind keine Unterschiede in den Produktspektren erkennbar.

Von den erhaltenen Rückstandsaschen aus den Thermogravimetrieuntersuchungen (End-

temperatur 900 °C, Heizrate  $\beta = 10 \text{ K}/_{\text{min}}$ ) wurden zur Bestimmung des freigesetzten Stickstoffs vor und nach der Pyrolyse Elementaranalysen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Substanz		$\omega \text{ (C) / \%}$	$\omega \text{ (H) / \%}$	$\omega \text{ (N) / \%}$	Rückstand m/m <sub>0</sub> / %	freigesetzter N-Anteil / %
Gelatine	vorher	44,9	7,1	16,7	21	84
	nachher	75,3	1,7	12,7		
Casein	vorher	49,9	6,8	14,7	27	80
	nachher	53,5	3,2	10,8		
Melamin	vorher	34,2	5,0	62,8	5	98
	nachher	66,9	1,7	22,7		

Tab. 2: Ergebnisse der Elementaranalysen der 900 °C-Rückstandsaschen

Die Polypeptide setzen also ungefähr 80 % ihres Ausgangsanteils an Stickstoff frei, beim MF-Harz wird beinahe der gesamte Stickstoff freigesetzt.

Bei den Berechnungen der Reaktionsparameter durch das Programm „MARQ“ ergeben sich für die Polypeptide die in Tabelle 3 angegebenen Werte. Die MF-Harze zersetzen sich in einem mehrstufigen Abbauprozess. Basierend auf den Massenspektren findet im ersten Abbauschritt bis 280°C eine weitere Vernetzung unter Wasser- und Formaldehydabgabe statt. Ammoniak wird hier nur in unbedeutenden Mengen freigesetzt. Der zweite, äußerst rasch verlaufende Abbauschritt, in dem sich die eigentliche Freisetzung der Stickstoffprimärverbindungen vollzieht, kann durch den kinetischen Ansatz nach Gleichung F4 nicht mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden. Da sich bei Melamin bei der Berechnung des ersten Abbauschrittes bei verschiedenen Heizraten faktisch keine Unterschiede ergeben, ist in Tabelle 3 von den Parametern nur ein Durchschnittswert angegeben. Da der dritte Abbauschritt aufgrund der MS-Daten einen Verkohlungsprozess darstellt, der hauptsächlich Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, aber keine Stickstoffverbindungen liefert, wird nahezu der gesamte vorliegende Stickstoffs in den ersten beiden Abbauschritten freigesetzt. Auf eine weitere Separierung des Pyrogramms und die Berechnung der Verkohlungsreaktionen wird daher verzichtet.

Substanz	Heizrata $\beta / \text{K}/\text{min}$	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ}/\text{mol}$	log. Vor- faktor $\log k_0 / \text{min}^{-1}$	Reaktionsordnung $n$
Gelatine	10	$159 \pm 2,7$	$14 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,1$
	5	$170 \pm 17$	$15 \pm 1,6$	$5,3 \pm 0,4$
	2	$170 \pm 8$	$15 \pm 1,4$	$5,9 \pm 0,6$
Casein	10	$144 \pm 8$	$13 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,4$
	5	$153 \pm 6$	$14 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,4$
	2	$162 \pm 11$	$13 \pm 1,0$	$5,6 \pm 0,6$
Melamin	-	$142 \pm 14$	$7,1 \pm 1,3$	$1,7 \pm 0,8$

Tab. 3: Rechnerische Bestimmung der Reaktionsparameter bei dynamischer Reaktionsführung, für Melamin nur erster Abbauschritt

### Polyamid 6

Bei Polyamid erfolgte eine analoge Überprüfung des Einflusses der Einwaage sowie unterschiedlicher Heizraten. Beides hat auf die den Abbau beschreibenden formalkinetischen Parameter keinen Einfluss. Ein deutlicher Einfluss wird hingegen durch den Zusatz von Säuren oder Basen erreicht. Dazu werden dem Polymer jeweils 10 Massen-% des sauren Katalysators  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder des eutektischen Gemischchies von  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$  ( $n(\text{NaOH})/n(\text{KOH})=60/40$ ) als basischer Katalysator zugemischt und die Mischungen untersucht. Ein Vergleich der erhaltenen Abbaukurven zeigt Abbildung 5.

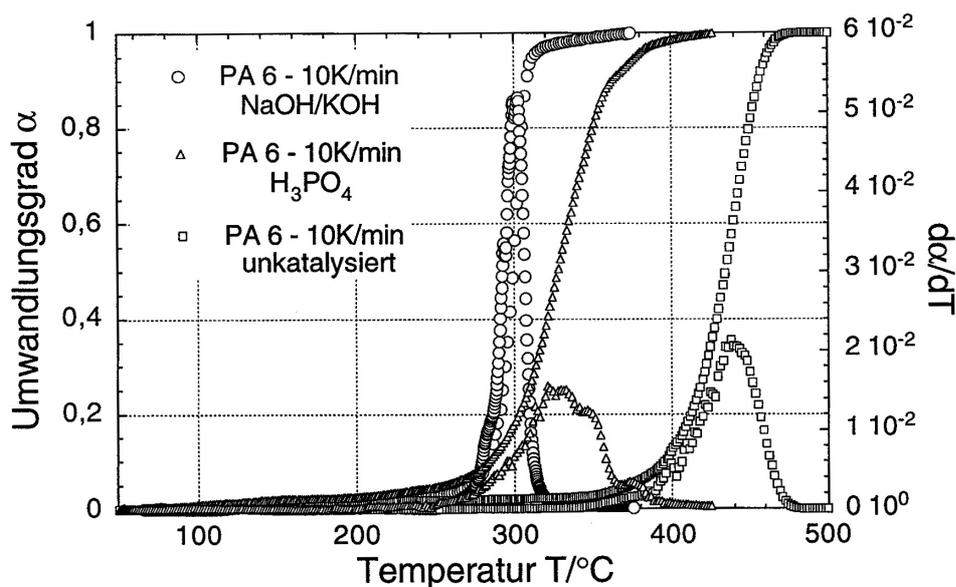


Abb. 5: Vergleich des thermischen Abbaus von PA 6 mit unterschiedlichen Katalysatoren

Eine rechnerische Bestimmung der diese Abbaukurven am besten beschreibende formalki-

netischen Parameter ist für die einzelnen Bedingungen in Tabelle 4 aufgeführt.

	<b>Aktivierungsenergie <math>E_A /</math> <math>\text{kJ/mol}</math></b>	<b>log. Vorfaktor <math>\log k_0 / \text{min}^{-1}</math></b>	<b>Reaktionsordnung  n</b>
<b>unkatalysiert</b>	210,8	15,01	0,82
<b>+ 10 % <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></b>	163,9	14,02	1,9
<b>+10% Na-OH/KOH</b>	340,4	31,0	0,83

*Tab.4: Formalkinetische Parameter für den PA 6-Abbau bei dynamischer Reaktionsführung für unterschiedliche Katalysatoren*

Zusätzlich zur Bestimmung der Overall-Reaktionsparameter werden kinetische Parameter zur Bildung einer Substanzklasse berechnet. Bei den Peptiden Gelatine und Casein werden hierfür die substituierten Pyrrole mit Signalen im Massenspektrum bei 67, 81 und 95 m/z gewählt. Da höher substituierte Pyrrole beim Abbau eine  $\alpha$ -Umlagerung zu den Pyridinen eingehen, werden für den Pyrrolabbau zusätzlich noch die hierfür charakteristischen Massen 80 und 94 m/z berücksichtigt [12]. Die gemittelten formalkinetischen Parameter für die Pyrrolbildung bei Heizraten von  $\beta = 2, 5$  und  $10 \text{ K/min}$  zeigt Tabelle 5.

<b>Substanz</b>	<b>Aktivierungsenergie <math>E_A / \text{kJ/mol}</math></b>	<b>log. Vorfaktor <math>\log k_0 / \text{min}^{-1}</math></b>	<b>Reaktionsordnung  n</b>
<b>Gelatine</b>	$189 \pm 7$	$16 \pm 0,9$	$3,6 \pm 0,4$
<b>Casein</b>	$160 \pm 11$	$13 \pm 1,2$	$3,6 \pm 0,8$

*Tab. 5: Berechnete Werte der Pyrrolbildung bei dynamische Reaktionsführung*

Bei der Untersuchung von Melaminharz kommen zur Parameterberechnung die für den Abbauvorgang charakteristischen Massen 140, 126, 111, 85 und 69 m/z in Frage. Allerdings ergeben sich bei der Durchführung auch hier die selben Probleme, wie bei der Berechnung der Overall-Kinetik. Die Methode ist zur Beschreibung der Abbauschritte zwei und drei nicht geeignet. Beim ersten Zersetzungsschritt besitzt die bei diesem Abbauschritt entstehende Stickstoffverbindung Ammoniak die gleiche Masse wie das bei der Kondensation ebenfalls in großem Ausmaß entstehende Wasserfragment OH. Es findet sich kein Massenfragment, dessen Masse nur spezifisch für die charakteristische Verbindung ist. Aus den genannten Gründen unterbleibt eine Berechnung der kinetischen Parameter von Einzelmassenfragmenten beim MF-Harz.

### 3. Ergebnisse aus den isothermen Untersuchungen

Analog zur Auswertung der dynamischen TG-Kurven wird derselbe formalkinetische Ansatz F1 verwendet. Im isothermen Fall ist der Abbau lediglich eine Funktion der Zeit. Es ergibt sich ein konstanter Wert für  $k(T)$  und der Ansatz kann zur weiteren Auswertung direkt verwendet werden. Durch Integration erhält man daher aus F1 für  $n \neq 1$

$$\alpha_{kin}(t) = 1 - (kt(n-1) + 1)^{\frac{1}{1-n}} \quad \mathbf{F\ 5}$$

Für den Spezialfall  $n = 1$  ergibt sich:

$$\alpha_{kin}(t) = 1 - e^{-k(T)t} \quad \mathbf{F\ 6}$$

Der experimentelle Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient  $k(T)$  und die Reaktionsordnung  $n$  ergeben sich aus der Anpassung von Gleichung F5 an den experimentell ermittelten Umwandlungsgrad F2 durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme nach Gleichung F7

$$\sum (\alpha_{exp}(t) - \alpha_{kin}(t))^2 = Min. \quad \mathbf{F\ 7}$$

Die aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen und anschließender Berechnung gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k(T)$  werden zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des Arrheniusfaktors herangezogen.

Die zu einem Zeitpunkt  $t$  aus dem Reaktor ausgetragene Masse entspricht dem bis zum

Zeitpunkt  $t$  integrierten Ionenstrom  $\int_0^t I(t)\overline{M}(t)\dot{V}dt$  und die sich im Gasraum zu diesem

Zeitpunkt befindliche Masse entspricht  $I(t)\overline{M}(t)V_R$ . Beide zusammen addiert sind ein Maß

für die insgesamt bis zu diesem Zeitpunkt umgesetzte Masse. Die insgesamt umsetzbare

Masse entspricht dem über unendliche Messzeit integrierten Gesamtionenstrom. Damit

ergibt sich für den experimentell ermittelten Umwandlungsgrad:

$$\alpha_{exp}(t) = \frac{\int_0^t I(t)\overline{M}(t)\dot{V}dt + I(t)\overline{M}(t)V_R}{\int_0^{\infty} I(t)\overline{M}(t)\dot{V}dt} \quad \mathbf{F\ 8}$$

Dabei ist  $I(t)$  der Gesamtionenstrom in Abhängigkeit der Zeit,  $m(t)$  die Masse des Edukts in Abhängigkeit der Zeit,  $M(t)$  die mittlere Molmasse in Abhängigkeit der Zeit.  $\dot{V}$  ist der Volumenstrom und  $V_R$  das Reaktorvolumen.

## Gelatine

Es werden Messungen im Temperaturbereich von 330-370 °C in Abständen von 10 K durchgeführt, deren Umsatzkurven in Abbildung 6 dargestellt sind. Die Rückstände sind bei moderaten Temperaturen eine aus kleinen Kohlepartikeln bestehende Asche, bei Messtemperaturen ab 350 °C sind die erhaltenen Aschen zu einem lockeren, schwammartigen Rückstand aufgebläht.

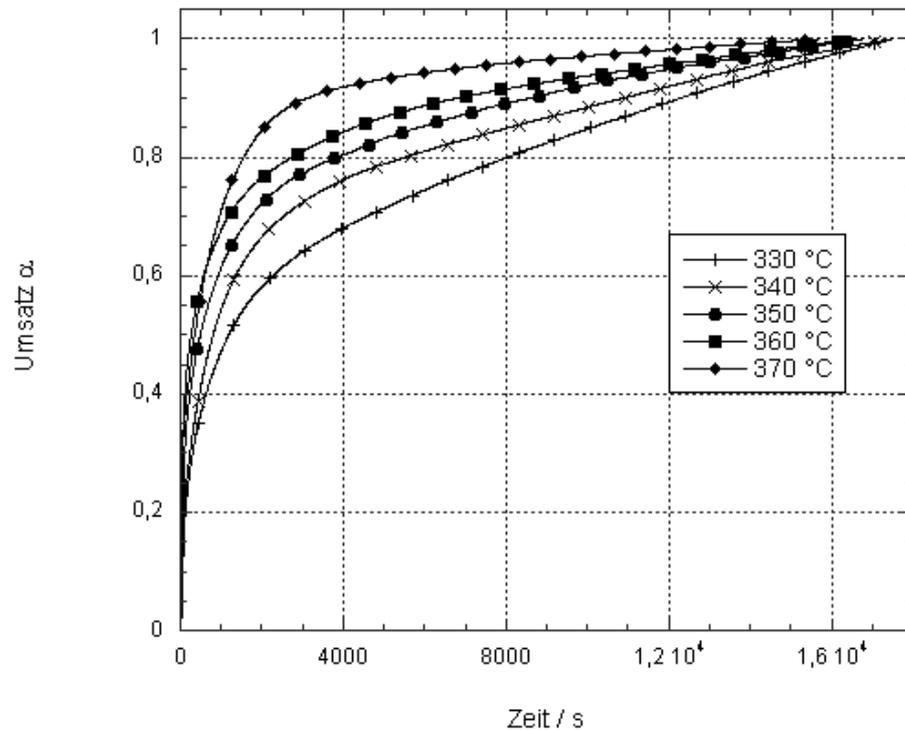


Abb. 6: Umsatzkurven für verschiedene Temperaturen bei der Gelatinepyrolyse

Der Verlauf der Umsatzkurven zeigt den Einfluss der langsamen Verkohlungsreaktion auf den Umsatz. Bei niedrigen Temperaturen ergeben sich Reaktionszeiten von über fünf Stunden. Bei den Messungen mit höheren Temperaturen zeichnen sich die Umsatzkurven durch eine stärkere Krümmung aus. Das bei höheren Messtemperaturen höhere Ausmaß der Umsetzung macht sich außerdem in einer geringeren Rückstandsmasse deutlich. Die formalkinetischen Daten und die Rückstandsanteile sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Temperatur $\vartheta$ / °C	Rückstand / %	Geschwindigkeitskoeffizient k / min <sup>-1</sup>	Reaktionsordnung n
330	44	0,033	1,979
330		0,045	2,159
340	42	0,073	2,028
340		0,090	2,120
350	39	0,084	2,130
350		0,073	2,239
360	35	0,097	1,94
360		0,081	2,003
370	36	0,116	2,210
370		0,078	2,130

Tab. 6: Erhaltene kinetische Parameter für Gelatine bei isothermer Reaktionsführung

Die Werte aus Tabelle 6 werden in einem Arrheniusplot (Abbildung 7) aufgetragen. Aus dem Achsenabschnitt wird der logarithmische Vorfaktor und aus der Steigung die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnet. Die aus der linearen Regression erhaltenen Standardfehler für die Steigung und den Achsenabschnitt sind ebenso angegeben. Es ergibt sich:  $E_A = 61 \pm 1,8 \text{ kJ/mol}$  und  $\log(k_0) / \text{min}^{-1} = 3,98 \pm 0,02$ .

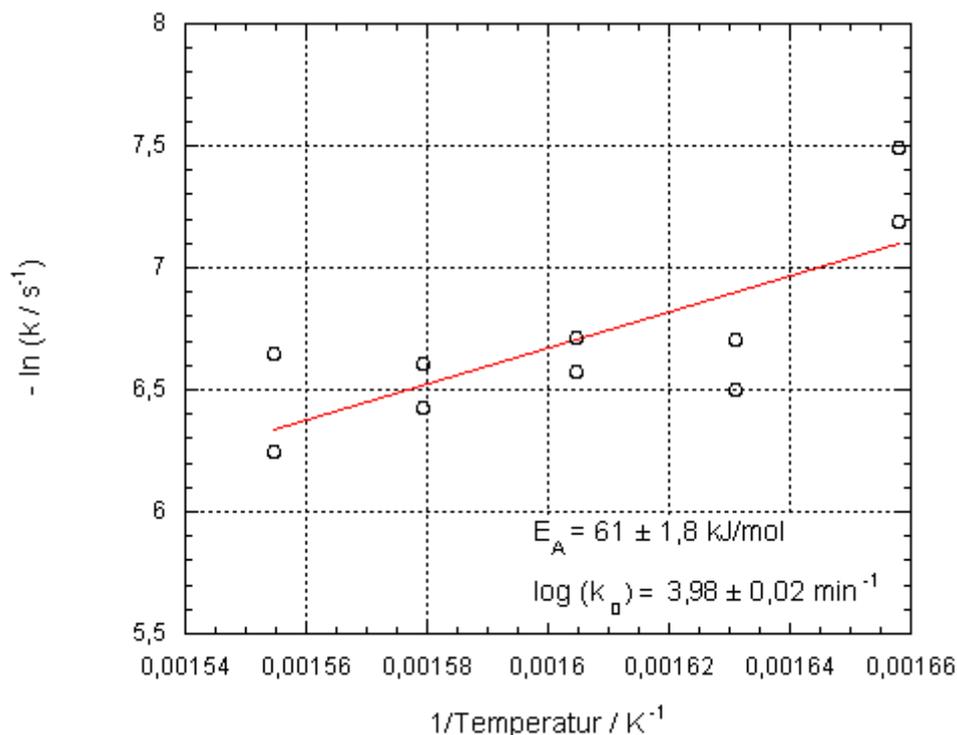


Abb. 7: Arrheniusauftragung für Gelatine

Die scheinbare Reaktionsordnung zeigt keine Abhängigkeit von der Temperatur auf (vgl.

Abbildung 8). Für die scheinbare Reaktionsordnung ergibt sich ein Mittelwert von  $\bar{n} = 2,1 \pm 0,01$ .

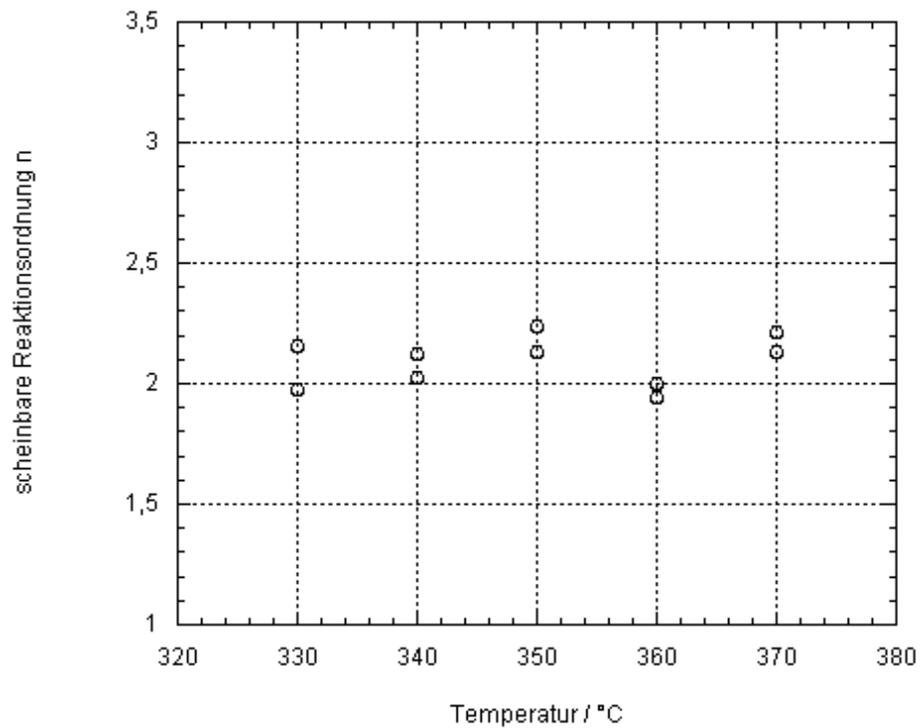


Abb. 8: Verlauf der Reaktionsordnung mit der Temperatur

### Casein

Der thermische Abbau von Casein wird unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Gelatineuntersuchung im Temperaturbereich von 330-370 °C in Abständen von 10 K untersucht. Die Rückstände sind bei moderaten Temperaturen braune, aus dem Ausgangspulver zusammen gebackene Massen, bei hohen Messtemperaturen ab 360 °C ergeben sich schwarzen kohleähnliche Rückstände.

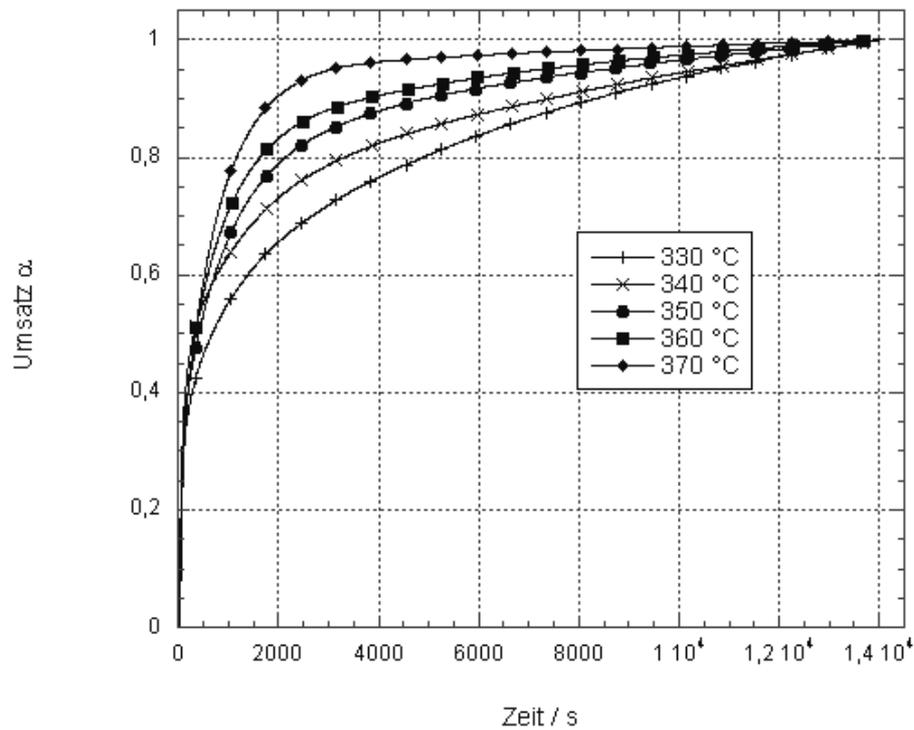


Abb. 9: Umsatzkurven für verschiedene Temperaturen bei der Caseinpyrolyse

Die Darstellung in Abbildung 9 zeigt den Vergleich der Umsatzkurven für die einzelnen Temperaturen. Die errechneten Werte für die formalkinetischen Parameter und die Rückstandsanteile sind in Tabelle 7 aufgelistet. Auffällig ist die für die einzelnen Temperaturen fast exakte Übereinstimmung der Rückstandsanteile bei Gelatine und Casein.

Temperatur $\vartheta$ [°C]	Rückstand /%	Geschwindigkeitskoeffizient $k$ /min <sup>-1</sup>	Reaktionsordnung $n$
330	43	0,125	2,310
330		0,087	2,119
340	42	0,117	2,287
340		0,072	2,112
350	39	0,087	2,332
350		0,117	2,380
360	36	0,090	2,243
360		0,125	2,380
370	34	0,138	2,415
370		0,160	1,713

Tab. 7: Erhaltene kinetische Parameter für Casein bei isothermer Reaktionsführung

Die Auftragung von  $-\ln k$  gegen  $1/T$  in einem Arrheniusplot ergibt  $E_A = 27 \pm 1,6 \text{ kJ/mol}$  und  $\log k_0 / \text{min}^{-1} = 1,3 \pm 0,4$ .

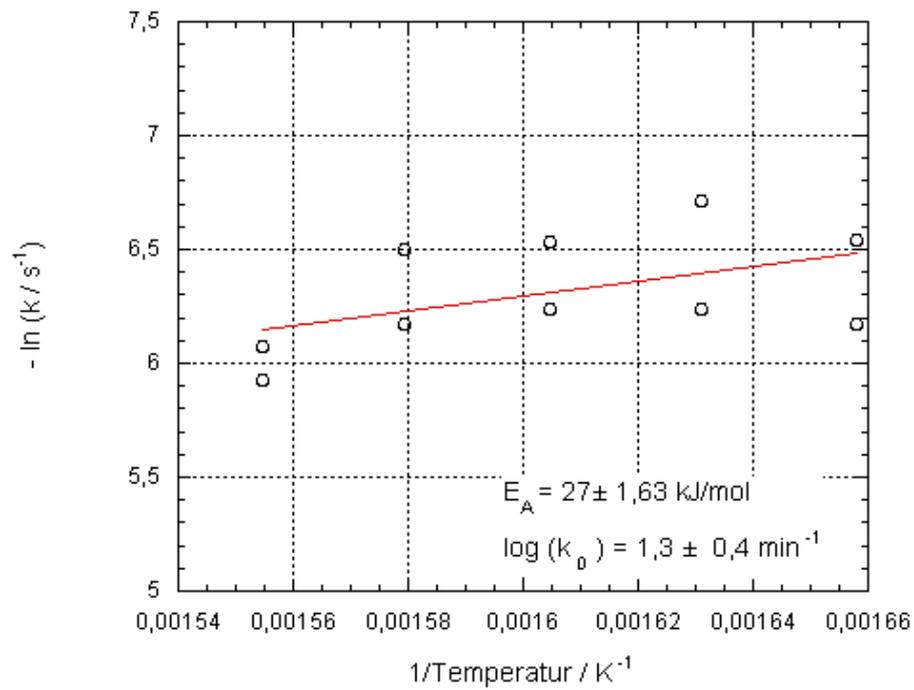


Abb. 10: Arrheniusauftragung für Casein

Eine Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung von der Temperatur lässt sich aus Abbildung 10 - ebenso wie bei der Gelatine - nicht erkennen. Durchschnittlich berechnet sich im betrachteten Temperaturbereich eine scheinbare Reaktionsordnung  $\bar{n} = 2,2 \pm 0,02$ .

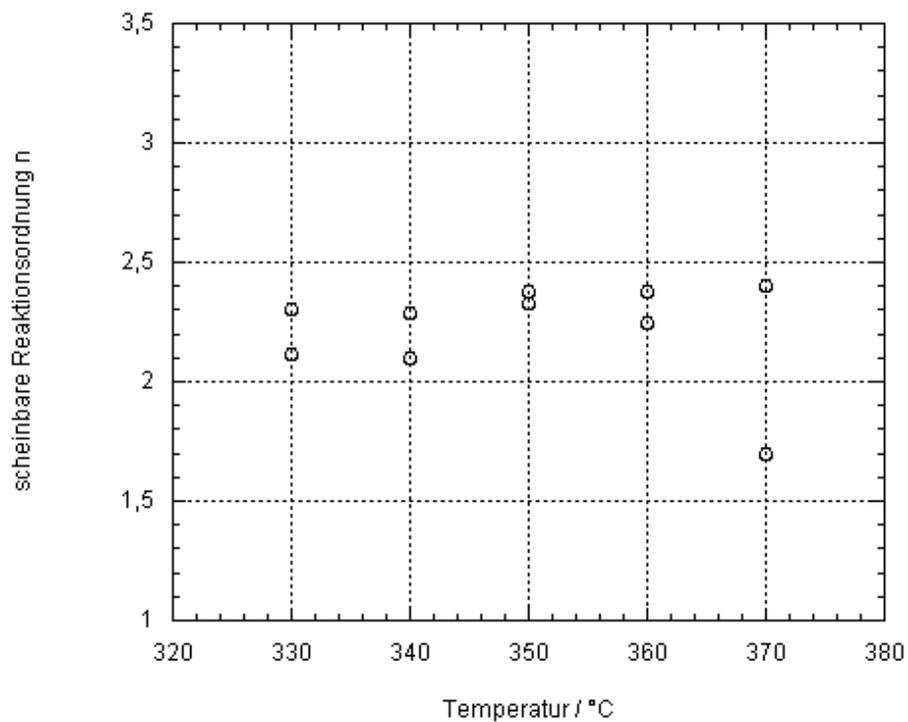


Abb. 11: Verlauf der Reaktionsordnung mit der Temperatur

## Melamin

Die Zersetzungsreaktion von Melamin ergibt sich bei den Thermogravimetrieuntersuchungen im Einklang zu den Ergebnissen von [13] als ein dreistufiger Prozess. Die Reaktion der Hauptstickstofffreisetzung findet hierbei als eine äußerst schnell ablaufende Reaktion bei ungefähr 380 °C statt. Bei isothermer Versuchsdurchführung kann sie aber von den parallel stattfindenden weiteren Abbaureaktionen nicht getrennt werden, weshalb die daraus erhaltenen Umsatzkurven für eine weitere Auswertung nicht verwendet werden können.

## Polyamid 6

Der thermische Abbau von Polyamid 6 wird im Temperaturbereich von 380-470 °C untersucht. Aus den aus Einzelmessungen erhaltenen formalkinetischen Parameter wird ein Arrhenius-Diagramm erstellt, das für die Aktivierungsenergie einen Wert von  $E_A = 211 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  und für den präexponentiellen Faktor  $\log k_0/\text{min}^{-1} = 14,90 \pm 0,05$  liefert, siehe Abbildung 12.

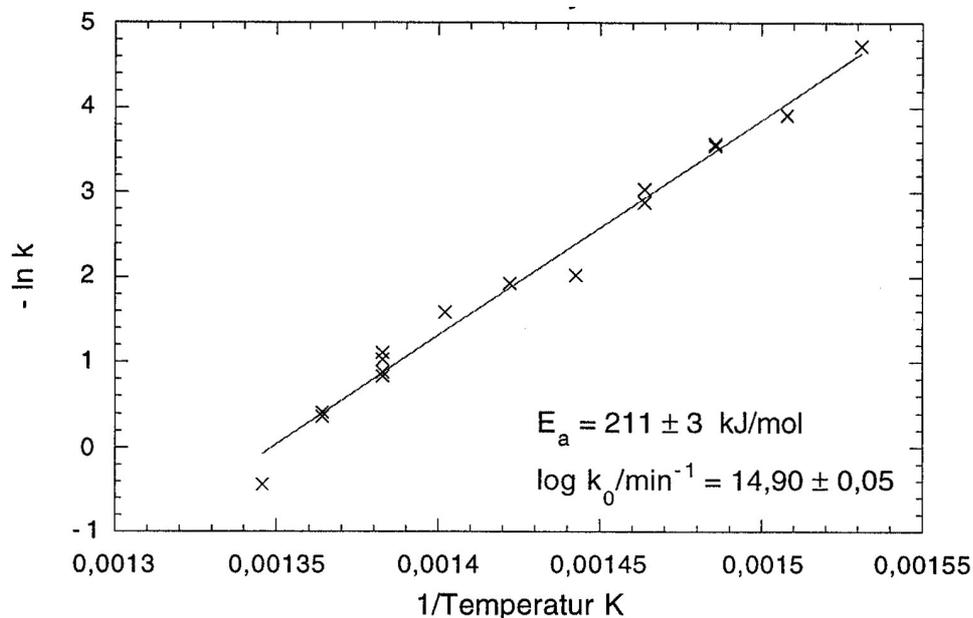


Abb. 12: Arrhenius-Diagramm für den thermischen Abbau von Polyamid 6

Eine Überprüfung der scheinbaren Reaktionsordnung innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs ergibt für Temperaturen bis 410 °C eine scheinbare Reaktionsordnung zwischen 0,8 und 1. Für höhere Temperaturen ergeben sich Werte zwischen 1,2 und 1,5. Der Bereich niedrigerer Temperatur mit kleiner Reaktionsordnung ist in Abbildung 13 hell unterlegt, der Bereich höhere Temperatur mit größeren Reaktionsordnung ist dunkel unterlegt.

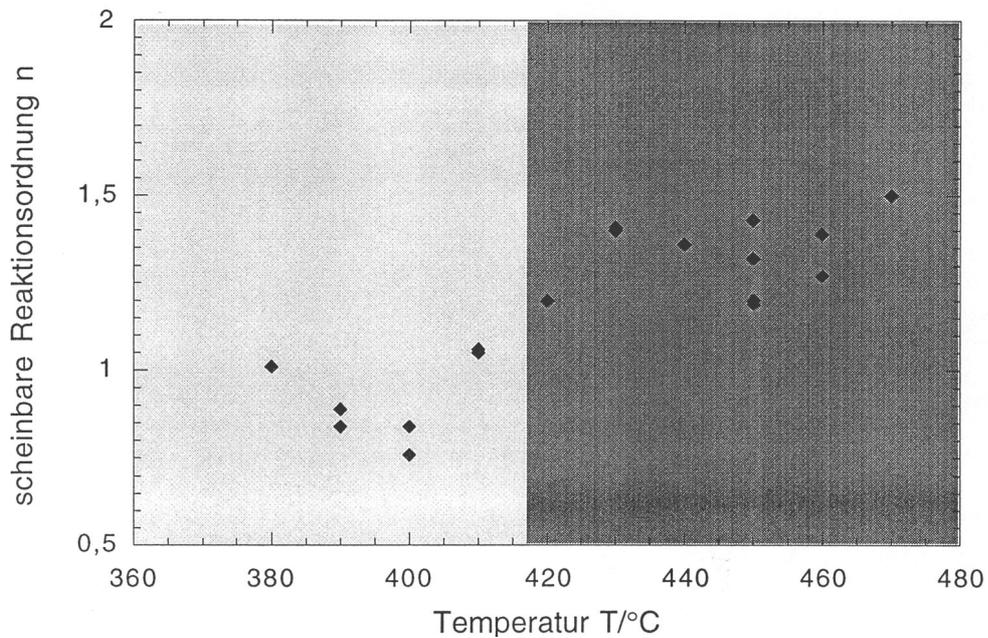


Abb. 13: Verlauf der Reaktionsordnung mit der Temperatur beim Abbau von PA 6

Für den basisch katalysierten Abbau ergeben sich aus Abbildungen 14 und 15 Werte für die Aktivierungsenergie zu  $E_A = 113 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ ,  $\log k_0/\text{min}^{-1} = 8,67 \pm 0,07$  und eine scheinbare Reaktionsordnung von  $n = 1,06$ . Diese Werte beschreiben den Einfluss des Katalysators auf den thermischen Abbau von Polyamid 6 geeigneter als die werte aus der dynamischen Messmethode. Da sich bei der Untersuchung der Pyrolyseprodukte außerdem andere Nebenprodukte finden lassen, verläuft der basisch katalysierte Abbau wahrscheinlich nach einem anderen Mechanismus, der sich durch den gewählten Ansatz einer degressiven Kinetik nach Gleichung F4 nicht exakt beschreiben lässt.

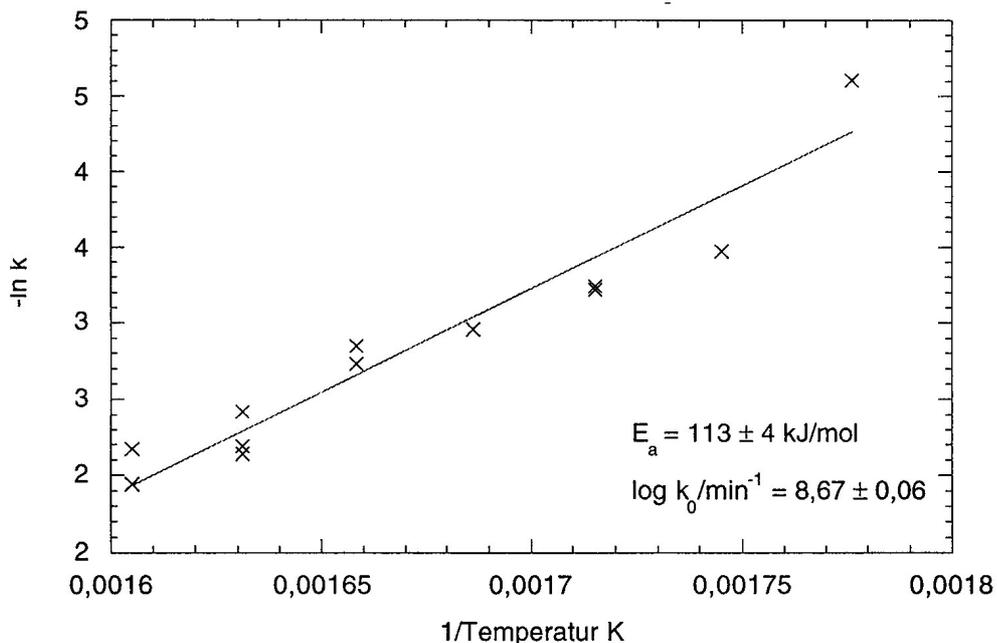


Abb. 14: Arrhenius-Diagramm für den basisch katalysierten Abbau von Polyamid 6

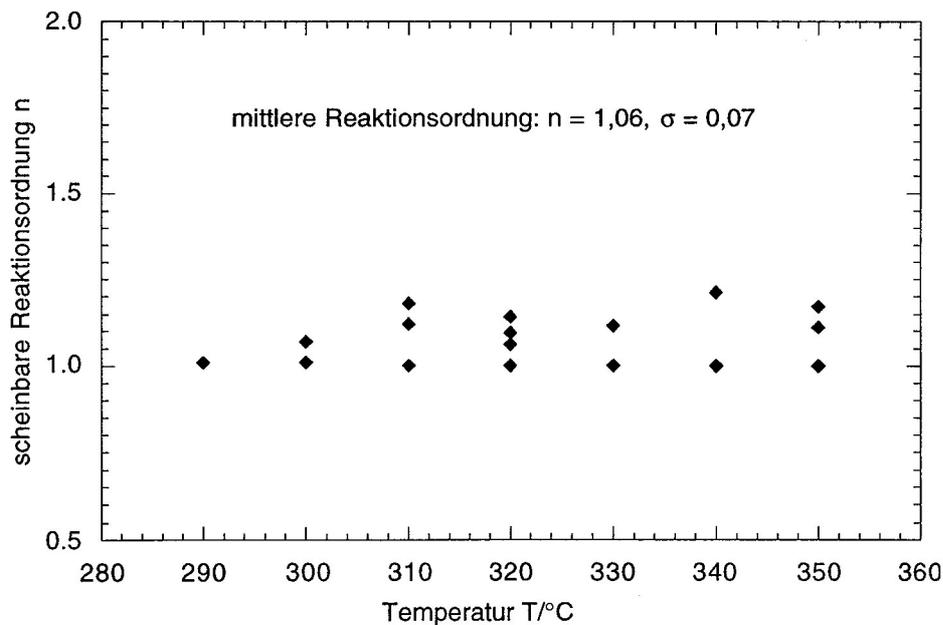


Abb. 15: Verlauf der Reaktionsordnung mit der Temperatur für den basisch katalysierten Abbau von Polyamid 6

Für die beiden Polypeptide sind die erhaltenen kinetischen Parameter für die isotherme Versuchsführung in Tabelle 8 zusammengefasst. Beide scheinbaren Aktivierungsenergien sind außerordentlich klein und deuten auf Diffusionseinflüsse hin. Eine durchgeführte Überprüfung der kinetischen Ansätze konnte dies jedoch nicht bestätigen und wird deshalb hier nicht weiter ausgeführt.

Substanz	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ/mol}$	log. Vorfaktor $\log k_0 / \text{min}^{-1}$	Reaktionsordnung n
Gelatine	$61 \pm 2,0$	$3,98 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,01$
Casein	$27 \pm 2,0$	$1,3 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,02$

Tab. 8: Kinetische Parameter der Polypeptide bei isothermer Reaktionsführung

Der Versuchsaufbau der isothermen Messungen macht es ebenso wie bei den dynamischen Messungen möglich, kinetische Reaktionsparameter auch für spezielle Massen, die für den Abbau charakteristisch sind, zu bestimmen. Bei den Peptiden Gelatine und Casein werden hierfür die gleichen Massensignale der substituierten Pyrrole wie bei den dynamischen Berechnungen ( $m/z = 95, 94, 81, 80$  und  $67$ ) verwendet. Beim Abbau von Polyamid wird die isotherme Kinetik für das Hauptprodukt  $\epsilon$ -Caprolactam ( $m/z = 113$ ) bestimmt.

Der Ablauf der Auswertung ist analog zu denen bei der Betrachtung aller Massenfragmente, weshalb nur die Ergebnisse der Berechnungen in tabellarischer Form angegeben werden.

Substanz	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ/mol}$	log. Vorfaktor $\log k_0 / \text{min}^{-1}$	Reaktionsordnung n
Gelatine	$89 \pm 2,3$	$7,7 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,4$
Casein	$41,0 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,4$

Tab. 9: Berechnete Werte der Pyrrolbildung bei isothermer Reaktionsführung

Wie bei den berechneten Werten für die kinetischen Parameter der Gesamtreaktion, ist auch die Aktivierungsenergie der Pyrrolbildung aus Casein nur halb so groß wie die bei der Pyrrolbildung aus Gelatine. Die Reaktionsordnung und der Vorfaktor sind in beiden Fällen nahezu identisch.

Die Berechnung der formalkinetischen Parameter für die Bildung von  $\epsilon$ -Caprolactam ergibt die in Tabelle 10 angegebenen Werte.

	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ/mol}$	log. Vorfaktor $\log k_0 / \text{min}^{-1}$	Reaktionsordnung n
$\epsilon$ -Caprolactam	$205 \pm 1$	$14,5 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,14$

Tab. 10: Berechnete Werte der Bildung von  $\epsilon$ -Caprolactam bei isothermer Reaktionsführung

### Vergleich der Ansätze für TP3

Die für Gelatine und Casein erhaltenen formalkinetischen Parameter werden Teilprojekt 3-B übergeben. Da in den Simulationsrechnungen zur Freisetzung von Stickstoffspezies aus dem Festbett vom CUTEC-Institut ein Ansatz erster Ordnung verwendet wird, muss überprüft werden, in wie weit sich die Pyrolysereaktionen durch diesen Ansatz beschreiben lassen.

Die vom CUTEC-Institut verwendeten Parameter sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Spezies	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ/mol}$	log. Vorfaktor $k_0 / \text{s}^{-1}$
NO,HCN,HNCO,NH <sub>3</sub>	210	$1,4 \cdot 10^{14}$
Pyrrol	185	$5,3 \cdot 10^{12}$

Tab.11: Formalkinetischen Parameter bei  $n=1$

Diese kinetischen Parameter werden bei dynamischen Bedingungen mit den ermittelten Parametern aus Ansatz F4 verglichen. Dazu werden die Parametertripel in den Ansatz F4 eingesetzt und die Gleichung integriert. Bei isothermen Bedingungen können die formalkinetischen Parameter direkt in den Ansatz F5 eingesetzt werden. Die sich für den dynamischen Ansatz ergebende Abbaukurven und die sich im isothermen Ansatz erhaltenen Umsatzkurven sind in den folgenden Vergleichspyrogrammen dargestellt. Es wird also die Freisetzung der in der Gasphase nachgewiesenen Stickstoffspezies NO,HCN,HNCO und NH<sub>3</sub> mit dem Verlauf der Abbaukurve für den Gesamtabbau verglichen.

Dynamische Messungen:

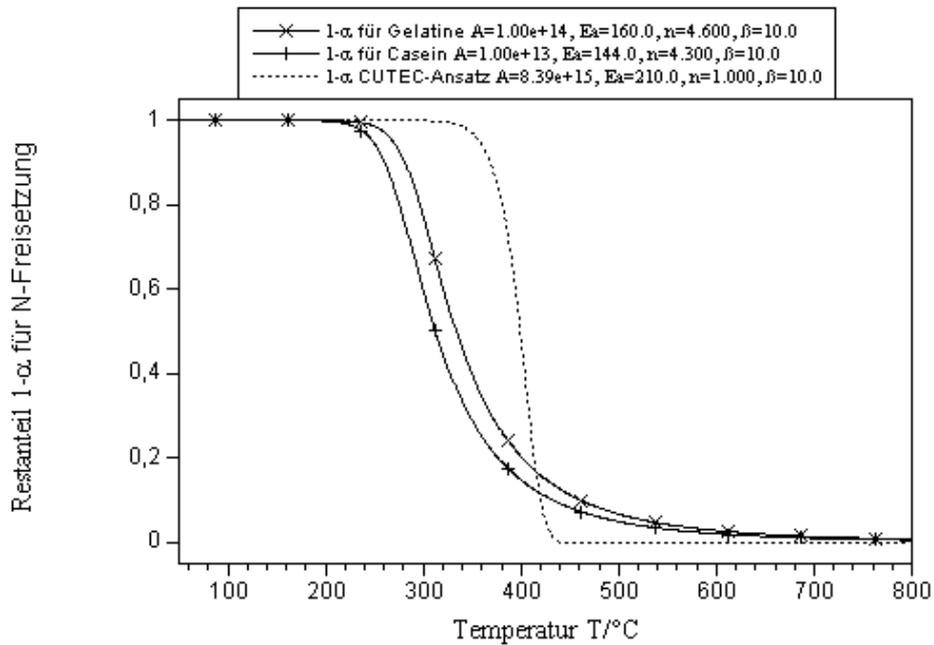


Abb. 16: Vergleich ICT-CUTEC-Ansatz bei Heizrate 10 K/min

Es ergeben sich für den aus den kinetischen Daten berechneten Gesamtabbau vergleichbare Umsetzungen, insbesondere für Temperaturen ab ca. 400 °C zeigen die Kurvenverläufe in Abbildung 16 eine große Übereinstimmung. Für den Fall der Pyrrolbildung sind die in Abbildung 17 dargestellten Umsatzkurven mit einer noch besseren Übereinstimmungen als für den Gesamtabbau.

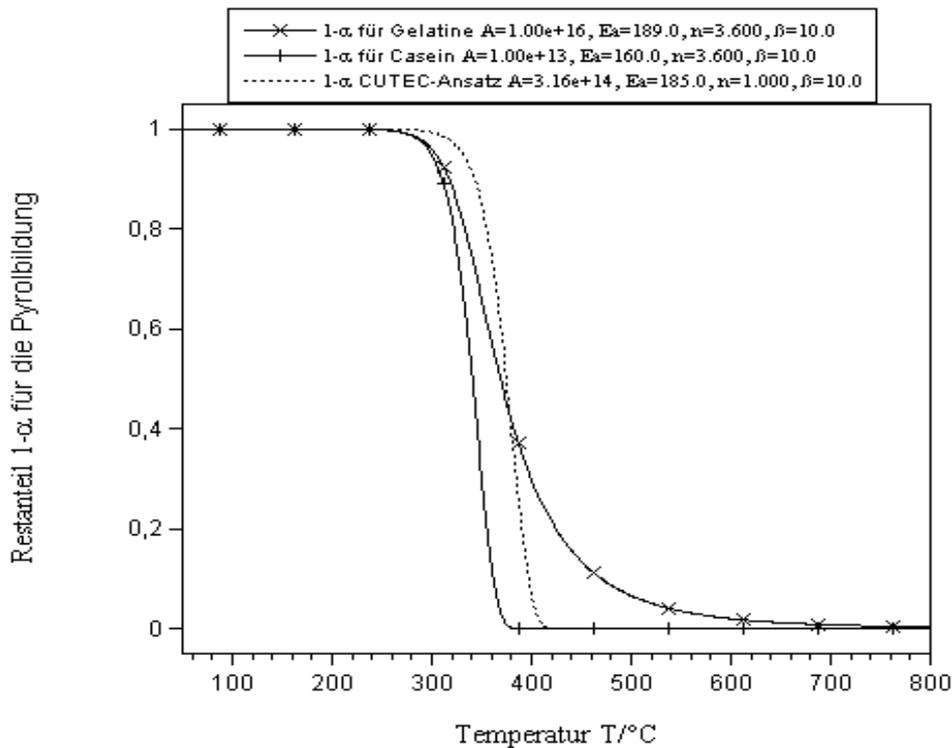


Abb. 17: Vergleich ICT-CUTEC-Ansatz für Pyrrolbildung bei Heizrate 10 K/min

## Isotherme Messungen

Bei den isothermen Messungen ergeben sich bei einer gewählten Temperatur von 350 °C mit dem Ansatz von CUTEC für die Spezies NO, HCN, HNCO, und NH<sub>3</sub> mit  $k_0=1,4 \text{ E}+14 \text{ [1/s]}$   $E_A=2,1 \text{ E}+05 \text{ [J/mol]}$  vergleichbare Übereinstimmung.

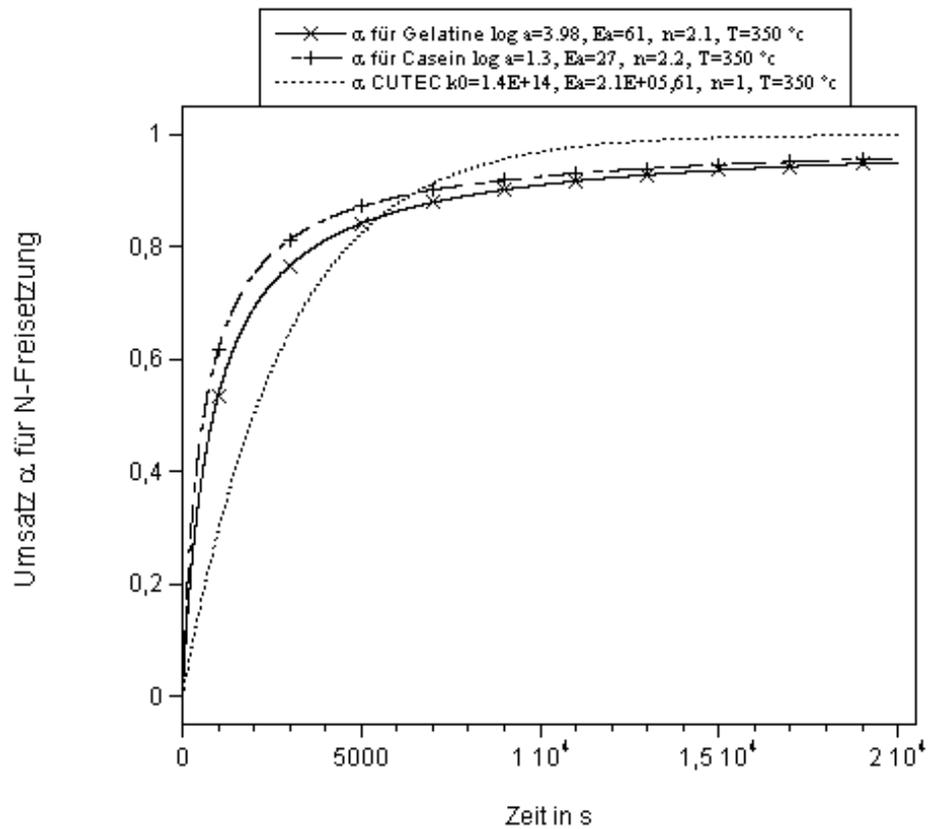


Abb. 18: Vergleich ICT-CUTEC-Ansatz für isothermen Gesamtabbau

Die Überprüfung des Ansatzes mit dem Parametersatz  $k_0 = 5,27 \text{ E}+12 \text{ [1/s]}$ ,  $E_A= 1,85 \text{ E}+05 \text{ [J/mol]}$ ,  $n = 1$  liefert für Pyrrol in Abbildung 13 übereinstimmende Umsatzkurven für die unterschiedlichen kinetischen Parameter.

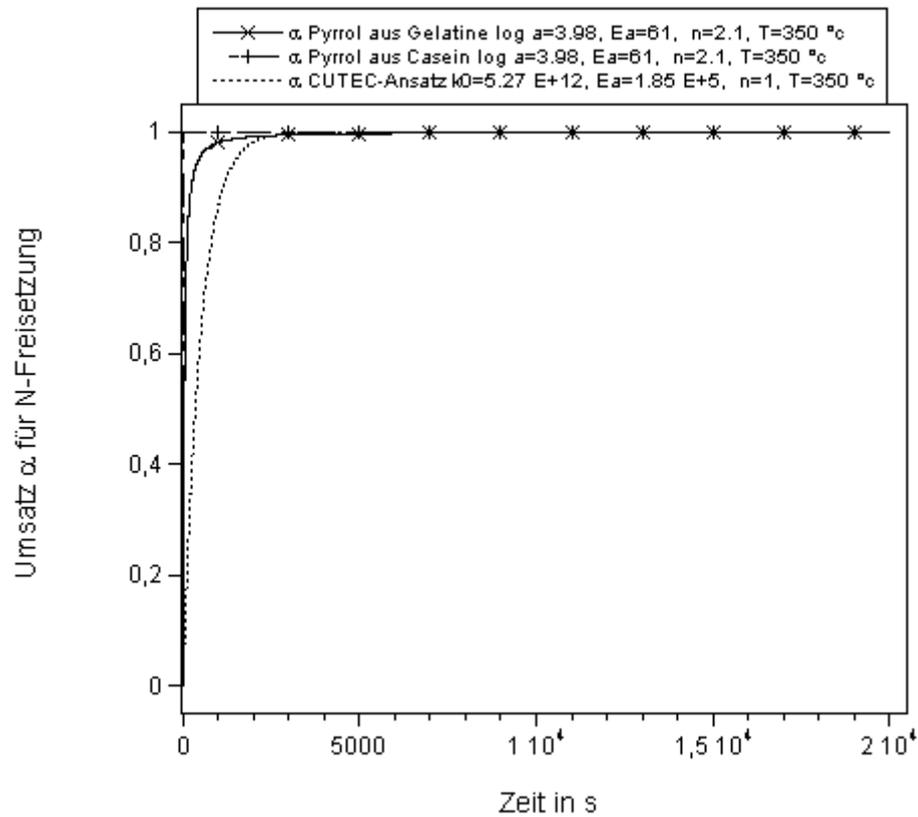


Abb. 19: Vergleich ICT-CUTEC-Ansatz für die Pyrrolbildung

### Fraktionierte Pyrolyse und GC/MS

#### Gelatinepyrolyse

Von Gelatine werden Versuche mit Einwaagen von durchschnittlich 80 mg bei unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Die Heizraten haben auf das Produktspektrum keinen Einfluss, weshalb nur das Gaschromatogramm der Pyrolyse mit  $\beta = 10 \text{ K}_{\min}$  in Abbildung 20 gezeigt wird. Bei der fraktionierten Pyrolyse erfolgt eine Trennung in folgende Temperaturbereiche: Fraktion 1 bis 250 °C, Fraktion 2 250-325 °C, Fraktion 3 325-450 °C, Fraktion 4 450-900 °C. Bei der fraktionierten Pyrolyse lassen sich Produkte aus dem Übersichtsspektrum ausschließlich aus den Bereichen 2 bis 4 nachweisen.

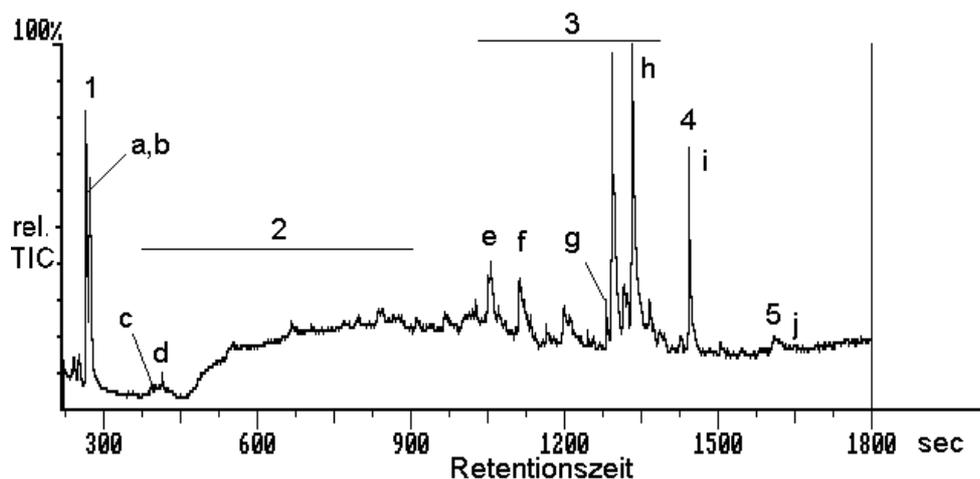


Abb. 20: Übersichtsspektrum einer Gelatinepyrolyse bis 900 °C,  $\beta = 10 \text{ K}/\text{min}$

Bei den fraktionierten Pyrolysen zeigt sich, dass die in Abbildung 20 in den Signalgruppen 3, 4 und 5 zu findenden Substanzen schon ab 250 °C gebildet werden. Die Substanzen im Bereich der Signale 1 und 2 bilden sich erst ab Temperaturen von 325 °C. In der vierten Fraktion lassen sich wieder ausschließlich Signal 1 und Signal 5 nachweisen.

Bei den in Abbildung 20 mit den Buchstaben a bis f markierten Verbindungen handelt es sich beinahe ausnahmslos um aromatische oder heteroaromatische Verbindungen, deren Vorkommen bei der Pyrolyse von Casein und Kollagenen in der Literatur [14] beschrieben wird. Sie sind zur besseren Übersicht in Tabelle 12 zusammengefasst.

Die Auflistung der Zerfallsreihen erfolgt nach abfallender relativer Intensität der Signale. Als Lösungsmittel diente in der Regel Methylenchlorid.

In den folgenden Gaschromatogrammen und Massenspektren sind die Intensitäten der Signale jeweils auf das intensivste Signal normiert angegeben.

Verbindung	Signal	Retentionszeit t / s	M / g/mol	Massensignal $m/z$
<b>Pyrrrol</b>	<b>a</b>	256	67	<b>67,40,51</b>
<b>Toluol</b>	<b>b</b>	272	91	<b>91,65,51</b>
<b>Ethylpyrrrol</b>	<b>c</b>	401	95	<b>95,80,67,53</b>
<b>Xylol</b>	<b>d</b>	414	106	<b>106,91,51,65,77</b>
<b>N-Ethylnitrielpiperidin</b>	<b>e</b>	1056	138	<b>Kein Literaturvgl.</b>
Ethyl-dimethylpiperazin	<b>f</b>	<b>1198</b>	<b>136</b>	<b>136,108,98,80,66,56</b>

Tab.12: Bei der Gelatinepyrolyse im Pyrolysat identifizierte Produkte

Eine weitere Substanz, die aus Aminosäuren durch Kondensation entsteht, wurde als Peak g bei  $t = 1292 \text{ s}$  identifiziert. Es handelt sich um Diketodipyrrol ( $M = 186 \text{ g/mol}$ ), das die charakteristischen Massenfragmente  $m/z = 186, 93, 65, 130$  und  $100$  liefert [6].

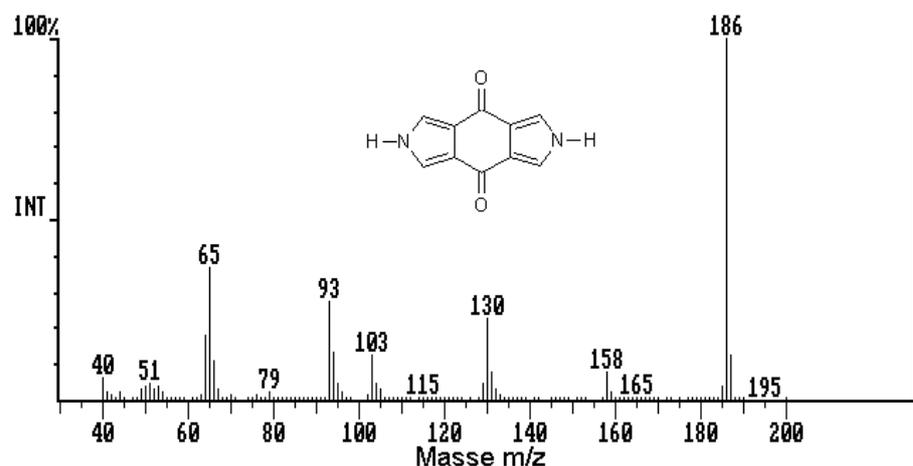


Abb. 21: Scan 1292 (g), Diketodipyrrol

Viele der Signalgruppen im sich anschließenden Bereich von  $t = 1300$  s bis  $1650$  s können einer weiteren Klasse von Kondensationsprodukten von Aminosäuren, den 2,5-Diketopiperazinen (DKP) zugeordnet werden. Die Retentionszeit des Alanin-DKP-Standards mit  $t = 1311$  s liegt ebenso in diesen Bereichen. Zunächst findet sich im Bereich 3 bei  $T = 1333$  s das 3- Isopropyliden-2,5-diketopiperazin (Peak h,  $M = 154$   $^9$ / $_{\text{mol}}$ ), dargestellt in Abbildung 22 mit Massenfragmenten bei  $m/z = 154$ , 41, 83, 111, 70 und 43. Es tritt als Pyrolyseprodukt der Aminosäure Hydroxyprolin auf [6]. Die beiden Signale bei  $t = 1386$  s und  $t = 1426$  s zeigen im Zerfallsspektrum ebenfalls dieses Fragmentierungsmuster; sie könnten also Konstitutionsisomere dieses Diketopiperazins sein.

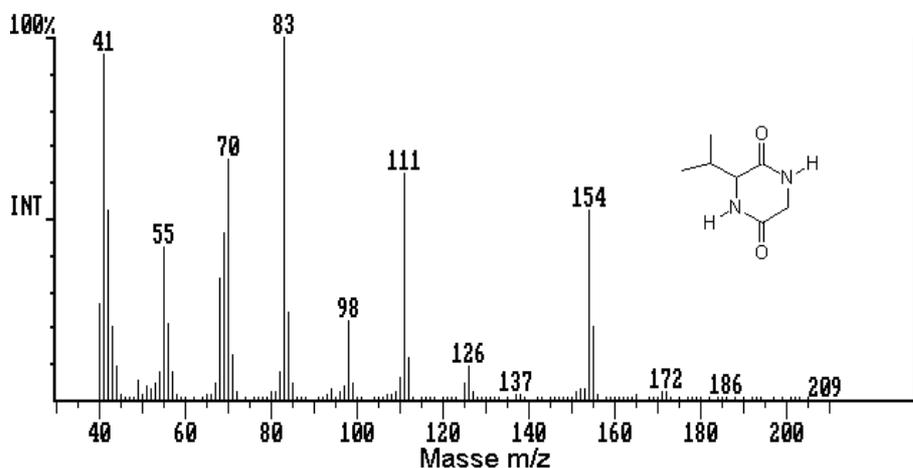


Abb. 22: Scan 1333 (h), 3- Isopropyliden-2,5-diketopiperazin

Bei einer Retentionszeit von  $t = 1443$  s (Peak i) findet sich das Diketopiperazin von Prolin ( $M = 194$   $^9$ / $_{\text{mol}}$ ) mit Massensignalen bei  $m/z = 70$ , 41, 194, 68 und 42 (Abb. 23).

Ein weiteres Diketopiperazin findet sich bei  $t = 1609$  s (Peak j), das gemischte DKP von Prolin/Hydroxyprolin (Abb. 24). Es könnte aus der für Gelatine typischen Aminosäuresequenz Glycin-Prolin-Hydroxyprolin stammen und besitzt eine molare Masse von  $M = 210$   $^9$ / $_{\text{mol}}$ . Von ihm sind keine Fragmentierungsmuster in der Literatur angegeben, es zeigt aber Signale

ähnlich zu den beiden zuvor identifizierten 2,5-Diketopiperazinen.

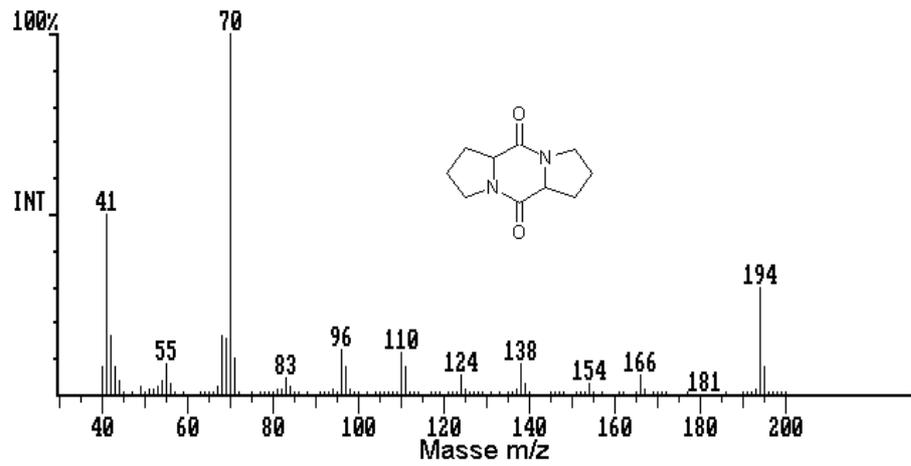


Abb. 23: Scan 1443 (i), Diketopiperazin von Prolin

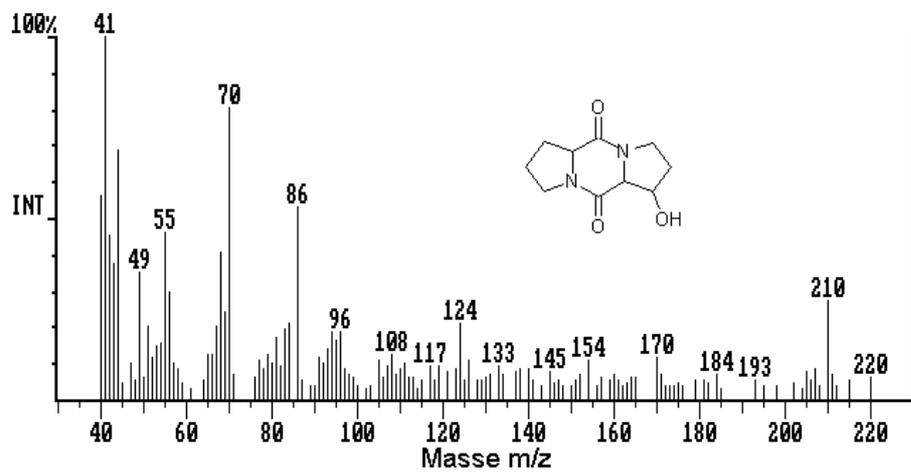


Abb. 24: Scan 1609 (j), 2,5-Diektopiperazin Prolin-Hydroxyprolin

Damit der Anteil des Pyrrols im Pyrolysat größenordnungsmäßig bestimmt werden kann, werden die Signale im Gaschromatogramm integriert und ihre Verhältnisse zur Gesamtsumme bestimmt. Für Pyrrol ergibt sich so ein Massenanteil von 16%.

## Caseinpyrolyse

Von Casein werden Versuche mit durchschnittlich 80 mg Einwaage und unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Die Heizraten haben auch hier keinen Einfluss auf das Produktspektrum, weshalb nur das Gaschromatogramm der Pyrolyse mit  $\beta = 10 \text{ K}/\text{min}$  in Abbildung 25 gezeigt wird. Bei der fraktionierten Pyrolyse erfolgt eine Trennung in folgende Temperaturbereiche: Fraktion 1 bis 100 °C, Fraktion 2 200-300 °C, Fraktion 3 300-400 °C, Fraktion 4 400-500 °C Fraktion 5 500-900 °C. Hierbei finden sich Produkte in den Fraktionen 2 – 4. Auch hier zeigt sich, ähnlich wie bei der fraktionierten Gelatinepyrolyse, dass die Produkte aus dem Bereich 3 schon ab einer Temperatur von  $T = 200\text{-}300 \text{ °C}$  entstehen, wohingegen sich Produkt 1 und Produkte aus den Bereichen 2 und 4 erst später bilden. Die größere Anzahl von Signalen im Bereich 2 zeigt an, dass sich im Vergleich zur Gelatinepyrolyse im Pyrolysat von Casein eine größere Anzahl von Aromaten und Heteroaromaten befindet.

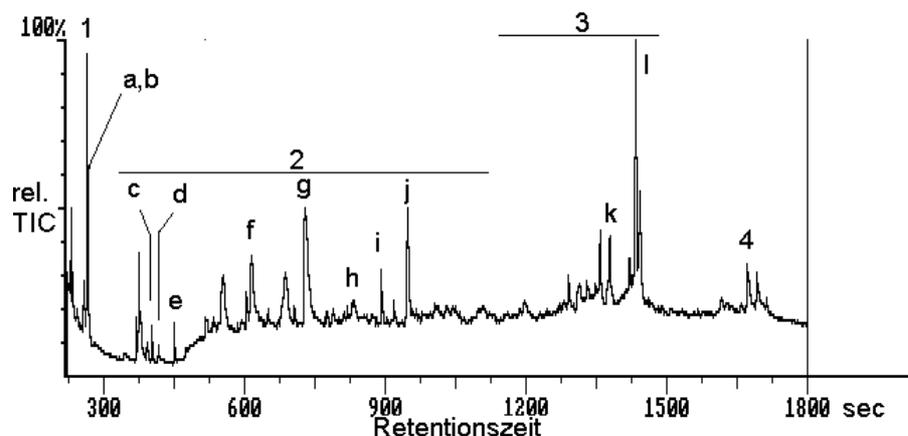


Abb. 25: Übersichtsspektrum einer Caseinpyrolyse bis 900 °C,  $\beta = 10 \text{ K}/\text{min}$

Eine genauere Zuordnung der Signale über Referenzsubstanzen bestätigt dies. In Tabelle 13 sind alle isolierten Produkte übersichtlich zusammengefasst. Auch hier finden sich wieder die Diketopiperazine als typische Kondensationsprodukte, die in der Literatur als Produkte der Aminosäurepyrolyse bekannt sind [3,6].

Verbindung	Signal	Retentionszeit t /s	M / g/mol	Massensignal m/z
Pyrrol	a	257	67	67,40,51
Toluol	b	264	91	91,65,51
Ethylbenzol	c	403	106	106,91,77,65,51
Xylol	d	414	106	106,91,51,65,77
Styrol	e	417	104	104,78,51,63
Phenol	f	614	94	94,66
Cresol	g	727	108	108,79
2,5-Dimethylanilin	h	832	121	121,106,91,78
Propylpyrrol	i	919	109	109,80,95,67
Indol	j	948	117	117,89,90,63,50

Tab. 13: Bei der Caseinpyrolyse im Pyrolysat identifizierte Produkte

Bei Scan 1358 findet sich Peak k, das 3,6 Diisopropyl-2,5-diketopiperazin mit  $m/z = 198$ , 155, 82, 69 und 55 [6].

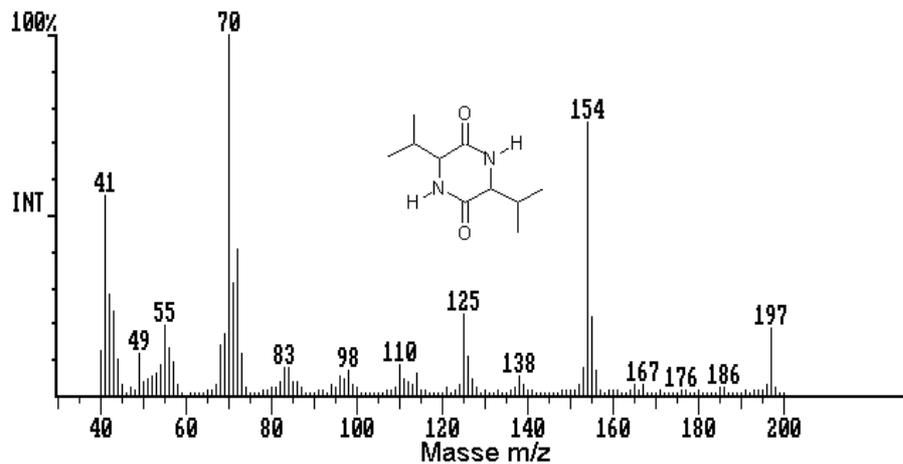


Abb. 26: Scan 1358 (k), 3,6-Diisopropyl-2,5-diketopiperazin

Bei einer Retentionszeit von  $t = 1443$  s befindet sich Peak l. Er liegt exakt bei der selben Zeit wie bei der Gelatinepyrolyse Peak i und wird dem Diketopiperazin ( $M = 194$  g/mol), das für die Aminosäure Prolin mit Massensignalen bei  $m/z = 70$ , 41, 194, 68 und 42 charakteristisch ist, zugeordnet.

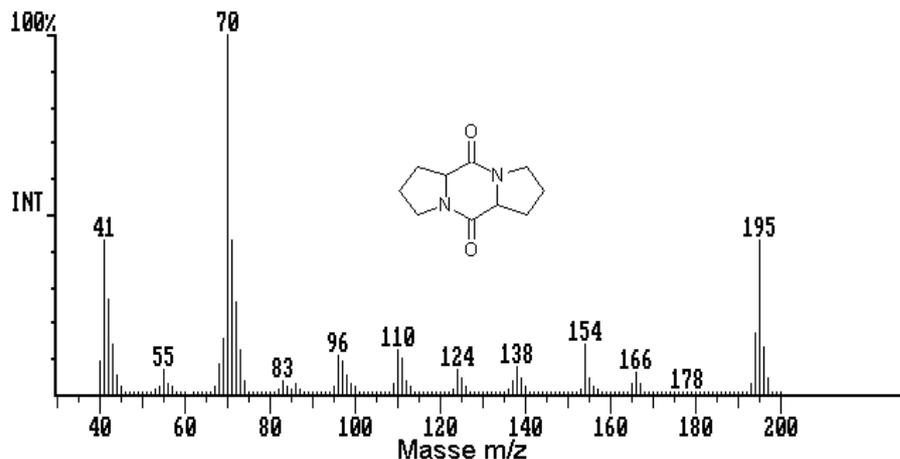


Abb. 27: Scan 1443 (l), Diketopiperazin von Prolin

Die Bestimmung des Pyrrolmassenanteils am Pyrolysat ergab hier lediglich einen Wert von 3%.

Bei beiden Polypeptiden ergeben sich bezogen auf die eingestetzte Ausgangsmasse Pyrolysatrückstände von durchschnittlich 22-25 % Ausbeute. Auf die in der Literatur angeführten heterocyclischen Aromaten, wie substituierte Indole, Imidazol und Carbazol, die als mutagene Substanzen eingeordnet werden, können bei beiden Peptidpyrolysen keine Hinweise gefunden werden. Das Vorhandensein von Indol kann aber als Indiz für deren Existenz angesehen werden.

Insgesamt ist im Pyrolysespektrum von Casein im Vergleich zu dem der Gelatine ein viel höherer Anteil an Aromaten zu finden. Dies könnte mit den bei Casein viel größeren Konzentrationen der Aminosäuren Phenylalanin, Thyrosin und Tryptophan zusammenhängen, die in ihrer Grundstruktur schon Aromateneinheiten besitzen. Diese müssen im Pyrolyseprozess lediglich noch abgespalten werden.

Allgemein scheinen sich die angeführten Kondensationsprodukte (Diektodipyrrol und Diektopiperazine) schon bei niedriger Temperatur > 200 °C zu bilden, wohingegen sich die Aromaten und Heteroaromaten erst bei höherer Temperatur zu bilden scheinen.

Die Diektopiperazinbildung ist eine bei Peptiden bekannte Reaktion. Sie wird in der Literatur durch folgenden Mechanismus beschrieben [3]:

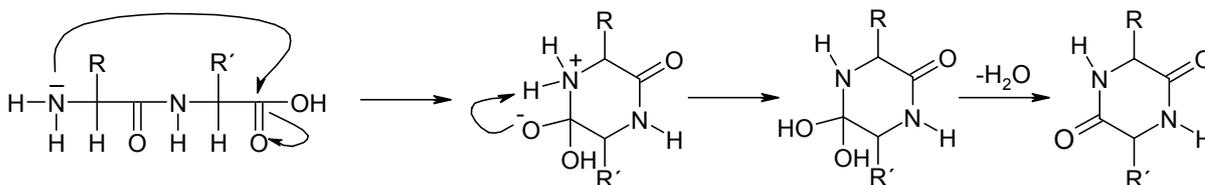


Abb. 28: Bildung von Diektopiperazinen aus Peptiden

Im ersten Schritt wird das Carbonylkohlenstoffatom der Säurefunktion von der Aminofunktion nucleophil angegriffen, danach verläuft unter Wasserabspaltung die Reaktion zum Diektopiperazin. Da sich die Diektopiperazine im Pyrolysat der Peptide finden, ist es wahrscheinlich, dass sich die in der Literatur beschriebenen Zeretzungswege für den Aminosäurenabbau ebenso auf den Abbauprozess der in dieser Arbeit eingesetzten Peptide anwenden lassen.

### Melamin-Formaldehyd-Harz

Es werden aufgrund des Aufschäumens des rohen Melaminharzes nur Versuche mit gehärtetem Harz durchgeführt. Da aufgrund der Ergebnisse aus den Thermogravimetrieuntersuchungen nur wenige Produkte zu erwarten waren, erfolgten nur Komplettpyrolysen bis 900 °C bei Heizraten von  $\beta = 5 \text{ K}_{\text{min}}$  und  $\beta = 10 \text{ K}_{\text{min}}$ , die allerdings keine Unterschiede zeigten. Es wird daher nur das Spektrum einer Messung mit  $\beta = 10 \text{ K}_{\text{min}}$  besprochen. Die Einwaagen betrug durchschnittlich 80 mg, als Lösungsmittel hat sich Dimethylformamid als am besten erwiesen. In den Pyrolysat-Lösungen fanden sich kleine, feste Rückstände einer weißen

Substanz, die sich erst im Laufe der Zeit vollständig auflösten. Diese wurden teilweise abgetrennt, separat untersucht und als Melamin identifiziert.

Im Pyrolysespektrum der Melaminpyrolyse zeigen sich nur zwei breite, nicht scharf getrennte Signale im Bereich von  $t = 1200-1600$  s, deren zugehörige Massenspektren die Abbildungen 23 und 24 zeigen.

Bei einer Retentionszeit von  $t = 1280$  s findet sich ein Massenfragment mit  $m/z = 140$ . Dieses kann dem Methylmelamin zugeordnet werden. Außerdem finden sich im Massenspektrum Signale mit  $m/z = 154$  und  $168$ . Dies sind jeweils die (M-1)-Fragmente des Dimethylmelamins, beziehungsweise Trimethylmelamins. Höher substituiertes Melamin bis  $m/z = 196$  ließ sich nur in sehr geringem Umfang und nicht spezifisch nachweisen.

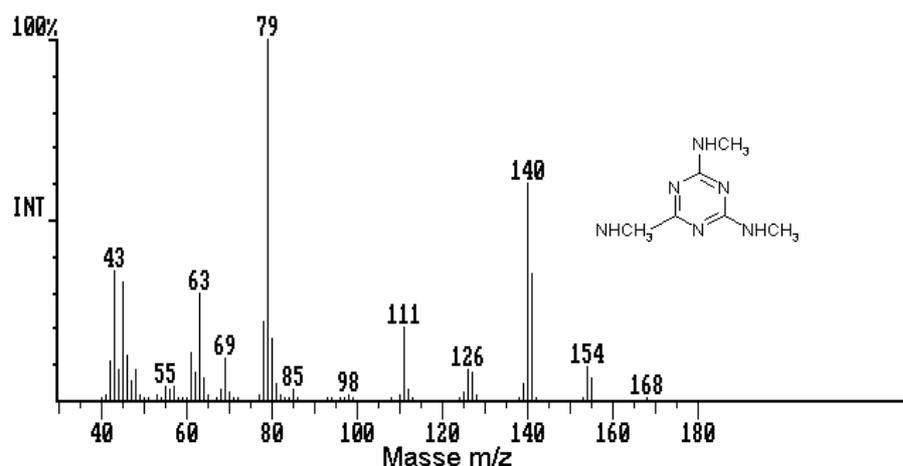


Abb.29: Scan 1280, Trimethylmelamin

Beim zweiten Peak mit einer Retentionszeit von  $t = 1553$  s findet sich im Massenspektrum neben höheren Massen ein Massenfragment bei  $m/z = 127$  als intensivstes Signal. Dieses ist das Melamingrundgerüst, welches auch im zuvor beschriebenen Rückstand gefunden wurde.

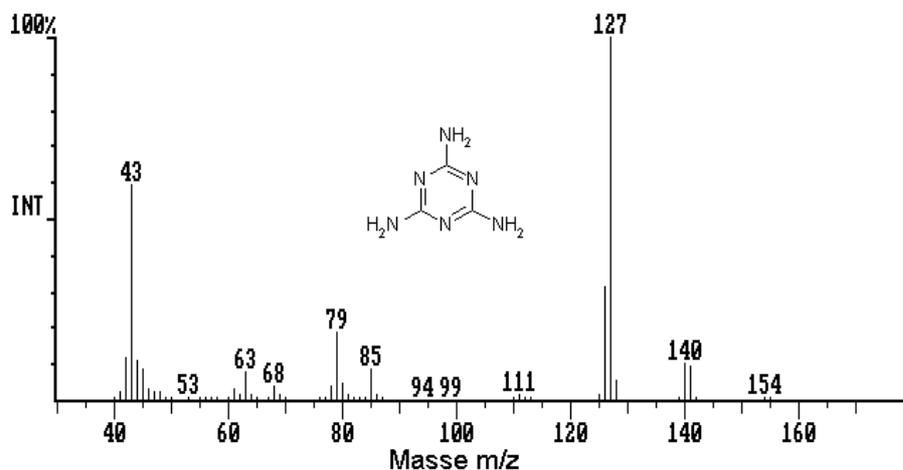


Abb. 30: Scan 1535, Melamin

Die Spektren zeigen, dass sich das Melamin-Formaldehyd-Harz hauptsächlich an den Methylenetherbrücken spaltet, was in der Literatur ebenso beschrieben wird [15]. Außerdem konnte bis zu fünffach methyliertes Melamin nachgewiesen werden.

### Polyamid 6

Bei Polyamid zeigen unterschiedliche Heizraten keinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Da Säuren und Basen einen großen Einfluss auf die formale Abbaukinetik besitzen, ist eine Auswirkung auf das Produktspektrum jedoch zu erwarten [4].

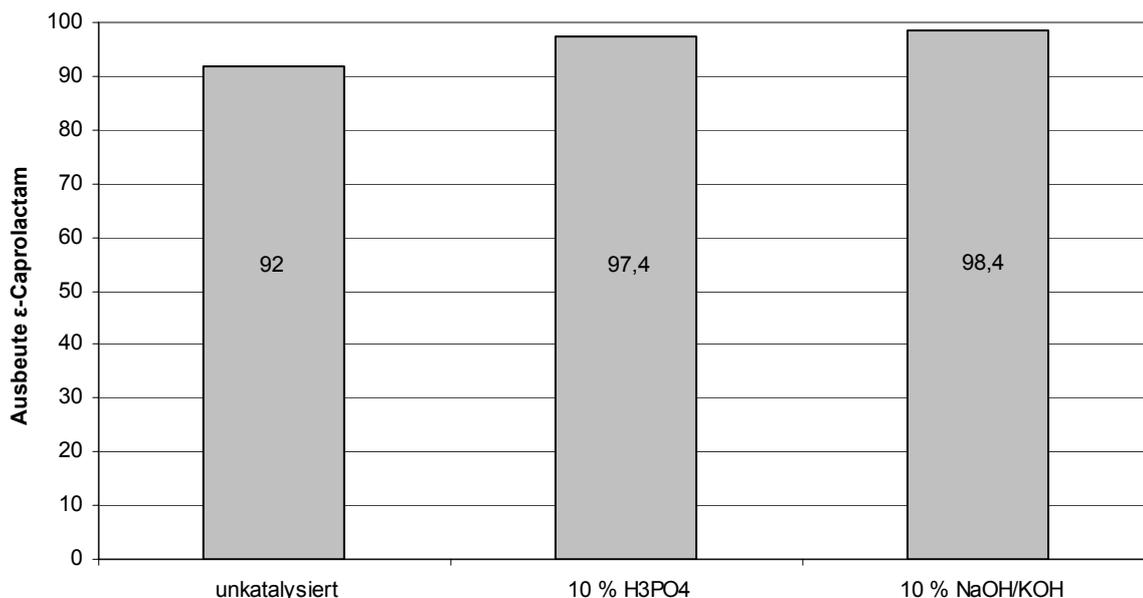


Abb. 31: Einfluss des Katalysators auf die Ausbeute von ε-Caprolactam

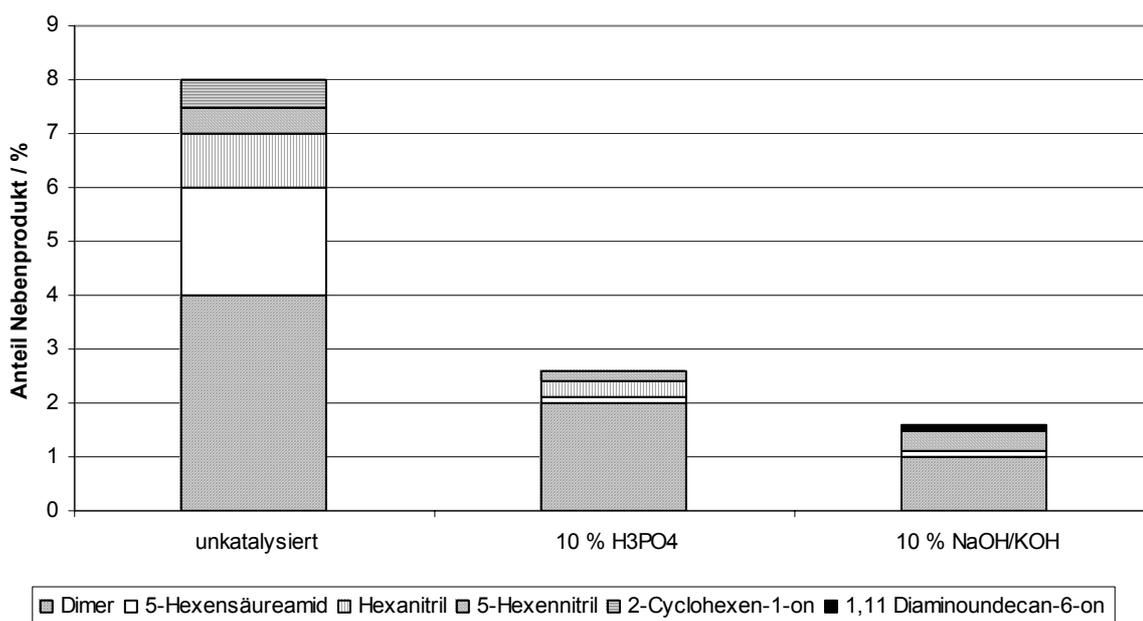


Abb. 32: Einfluss des Katalysators auf das Spektrum der Nebenprodukte

Aus Abbildung 31 ist ersichtlich, dass sich diese Vermutung bestätigt und sich die Ausbeute des entstehenden Hauptproduktes  $\epsilon$ -Caprolactam von 92 % ohne Katalysator über 97,4 % bei saurer Katalyse mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu 98,4 % bei basischer Katalyse mit einem eutektischen NaOH/KOH-Gemisch erhöht.

Bei der Untersuchung der Nebenprodukte ergibt sich die in Abbildung 32 dargestellte Zusammensetzung. Der Massenanteil des cyclischen Dimers sinkt von 4% über 2% bei saurer Katalyse zu 1% unter basischen Bedingungen. Der Anteil von 5-Hexennitril sinkt von 1% über 0,3% zu 0,4%, die Ausbeute an Hexannitril sinkt von 0,5% auf 0,2% und lässt sich bei basischer Katalyse nicht nachweisen. Das 2-Cyclohexen-1-on findet sich nur unter nicht katalysierten Bedingungen mit 0,5%. Der Anteil von 5-Hexensäureamid beträgt 2% bei unkatalysierten Bedingungen und sinkt auf jeweils 0,1% unter saurer und basischer Katalyse. Das 1,11-Diaminoundecan-6-on lässt sich nur unter basischen Bedingungen nachweisen zu 0,1 %. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, dass der thermische Abbau von Polyamid unter basische Bedingungen nach einem anderen Mechanismus abläuft.

- [1] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, S. Teppe, J. Weichmann, *Combust. Sci. and Tech.* 116/117 (1996) 129.
- [2] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 50 (1999) 77.
- [3] A. D. Hendricker, K. J. Voorhees, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 48 (1998) 17-33.
- [4]: H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, J. Weichmann, *Thermochimica Acta*, 337 (1999) 97-110.
- [5] H. Bockhorn, S. Donner, M. Gernsbeck, A. Hornung, U. Hornung, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58 (2001) 79-94.
- [6] G. Chiavari, G. Galletti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 24 (1992) 123-137.
- [7] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Georg Thieme (1995) Stuttgart/New York.
- [8] H. D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie* (2001) Springer, Berlin.
- [9]: W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [10]: National institute of standards of America, NIST Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [11]: M.J. Antal, *Biomass Pyrolysis, a review of the literature*, chapter 4, S. 175 in K. W. Boer, J. A. Duffie, *Advances in solar energy-an annual review of research and development*, American Solar Energy Society (1985).
- [12]: E. Zeeb, *Pyrolytische Untersuchungen an Fructose-Phenylalanin und Fructose-Prolin sowie an ihren Ausgangsverbindungen als Beitrag zur Kenntnis der Maillard-Reaktion*, Dissertation Technische Universität Berlin (1988).

[13]: T. Hirata, S. Kawamoto, A. Okuro, J. Appl. Polym. Sci., 42 (1991) 3147-3163.

[14]: E. B. Higman, I. Schmeltz, W. S. Schlotzhauer, J. Agr. Chem., 18 (1970) 4.

[15]: R. T. Conley, thermal stability of polymers, Vol. 1, Dekker, New York (1970).

## **1 – C NOx Entstehung bei der heterogenen Verbrennung von N-haltigen Pyrolysekoksen**

*Dr. Andrea Kögel, Dr. H. Ederer, Dr. Edmund Henrich, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren*

Der folgende Bericht faßt die in diesem Projekt erhaltenen Versuchsergebnisse zusammen und stellt diese in den Kontext zu den Erkenntnissen aus der Literatur.

### A. Zusammenfassung der Literatur

Bei Verbrennungsprozessen sind die freigesetzten Mengen an NO in Bezug auf den N-Anteil im Brennstoff abhängig vom Brennstoff. Verschiedene Autoren<sup>1,2,3,4</sup> haben gefunden, dass Kohle (und deren Kokse) mit steigendem Inkohlungsgrad prozentual mehr N<sub>2</sub>O und mehr NO bilden. Außerdem wird mit steigender Temperatur die Konversion von Brennstoff-N zu NO größer.

Zur strukturellen Charakterisierung von Koks- und Kohleproben sind in der Vergangenheit eine Anzahl von XPS/XANES- und <sup>15</sup>N-NMR-Messungen durchgeführt worden, um die N-Funktionalitäten im Koks beschreiben zu können, wobei letztere die Ergebnisse aus den XPS-Messungen bestätigen. Für Kokse, die bei Temperaturen über 300-400 °C dargestellt wurden, sind keine oder nur sehr wenig Amin-Gruppen mehr nachweisbar. D.h. die eventuell noch vorhandenen Primärstrukturen von Proteinen und Kunststoffen sind weitgehend zerstört worden. Stickstoff ist in den Koksen über folgende Strukturgruppen eingebaut (Pels et al.<sup>5</sup>, Kapteijn et al.<sup>6</sup>, Kawashima et al.<sup>7</sup>): Pyrrol, Pyridin, Pyridin-N-oxid (Zhu et al.<sup>8</sup>), quaternär und Nitro-Gruppen. Als quaternärer Stickstoff mit einer Formalladung von +1 wird zwischenzeitlich nicht mehr eine ammonium-ähnliche Struktur angenommen, sondern ein in der Graphenebene eingebauter Stickstoff, der ein Kohlenstoff ersetzt.

Die verschiedenen Meßergebnisse<sup>5-9</sup> lassen sich wie folgt zusammenfassen: die Pyrrol-Strukturen werden mit steigender Pyrolyseendtemperatur in pyridinische und letztendlich in quaternäre Strukturen umgewandelt; je höher die Temperatur ist, desto ähnlicher wird die chemische Struktur, was zu erwarten ist, da die Aromatizität in gleichem Maße steigt.

Neben diesen Untersuchungen zur chemischen Struktur wurden von Stańczyk<sup>10</sup> verschiedene Pyrolysekokse (5 Modellsubstanzen, 4 Temperaturen) hergestellt und anschließend bei den Pyrolysetemperaturen verbrannt. Die Konversion des Brennstoff-N zu NO ließ sich nicht

mit einer Veränderung der N-Funktionalität korrelieren. Dieses Ergebnis zeigt also keine direkte Abhängigkeit der NO-Freisetzung mit der chemischen N-Struktur im Koks.

Bei der Verbrennung von N-haltigen Pyrolysekoks wird in erster Näherung jedes Brennstoff-N in NO umgewandelt<sup>11</sup>. Nach der Desorption kann es anschließend in einem Folgeschritt mit der Koksoberfläche reagieren und wird dabei zu N<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O reduziert<sup>12</sup>, wobei stöchiometrische Mengen Kohlenstoff in CO umgewandelt werden. Damit wird die Reduktion eine heterogene Konkurrenzreaktion zur Verbrennung mit O<sub>2</sub>. Die Reaktivität der Koks für die Reduktion zu N<sub>2</sub> ist sehr verschieden. So finden Zawadzki und Wiśniewski<sup>13</sup> mit ihren Koks aus Cellophan bis 350 °C nahezu keine Reduktion; erst die Dotierung mit Cu oder Pt führt zu einer merklichen Reaktivität. Aber nicht die Dotierung alleine ist entscheidend, sondern die Dotierung und der Herstellungsprozeß des Koks in Kombination ergibt eine deutlich erhöhte NO-Reduktion. Zhao et al.<sup>14</sup> untersuchten einen Kohlenkoks (undotiert, mit Ca dotiert und mit Fe dotiert). Der undotierte Koks reduziert NO bis 600 °C nicht, oberhalb 900 °C vollständig. Die dotierten Koks setzen bis 600 °C etwa 10 % des NO um, oberhalb 600 °C steigt die Reaktivität des Fe-dotierten Koks schneller an als die des Ca-dotierten. Zugaben von CO bzw. O<sub>2</sub> (1800 ppm bzw. 0,2 Vol%) beschleunigen die Reduktion merklich, was bereits von anderen Autoren<sup>12,15</sup> gemessen wurde. Arenillas et al.<sup>16</sup> stellten bei ihren Verbrennungsversuchen fest, daß eine höhere Reaktivität mit O<sub>2</sub> auch eine höhere Reaktivität mit NO bedeutet. Dabei führen die Autoren diese auf den unterschiedlichen Mikroporenanteil der eingesetzten Kohlenkoks zurück.

Das bei der Verbrennung entstehende N<sub>2</sub>O ist im Gegensatz zu N<sub>2</sub> nicht stabil. In der Gasphase zerfällt N<sub>2</sub>O oberhalb von 1000 °C in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Bei Anwesenheit einer Koksfläche wird die Zersetzungstemperatur auf 800 bis 850 °C herabgesetzt<sup>17</sup>, wobei auch hier der Koks zu CO oxidiert wird.

Als N-haltiges Nebenprodukt bei der Verbrennung wird noch HCN angenommen. Der Streit, ob HCN als Primärprodukt der Verbrennung<sup>19-22</sup> zu sehen ist, ist noch nicht geklärt. Da aber eine Pyrolyse eine einfache Zersetzung darstellt und daher deutlich schneller ist als eine heterogene Reaktion, kann HCN als Pyrolyseprodukt betrachtet werden. Wenn ein bei den äußeren Bedingungen instabiler Oberflächenkomplex während der Verbrennung gebildet wird, könnte die einfache Zersetzung schneller sein als die Reaktion mit O<sub>2</sub>, so daß HCN freigesetzt wird.

## B. Experimentelle Ergebnisse

Die zur Verbrennung eingesetzten Koks wurden im Haus in einem Rohrofen durch Aufheizen unter Stickstoff auf eine Temperatur von 900 °C (Zahl im Namenskürzel) hergestellt. Die Endtemperatur wurde 3 h gehalten. Als Edukte kamen zum Einsatz: Gelatine-, Casein-, ein PU-Schaum und Hausmüllkoks aus der Pyrolyseanlage in Burgau (im folgenden mit Bur-

gau900 abgekürzt). Da letzterer in der Großanlage nur auf 450 – 500 °C aufgeheizt wurde, wurde er im Haus nachpyrolysiert, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können.

Als Meßergebnisse aus der Verbrennung werden Konzentrations-Zeit-Diagramme für die Komponenten CO<sub>2</sub>, CO, NO, N<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> erhalten. Aus der CO<sub>2</sub> - und CO - Freisetzung läßt sich der Umsatz durch Integration berechnen, so daß man Konzentrations-Umsatz-Diagramme erhält. Stellvertretend ist in Bild 1 das Ergebnis für gemahlene Gelatine900-Koks bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C dargestellt. Alle Experimente sind mit einer Sauerstoffkonzentration von 5,2 Vol-% durchgeführt. Bei dieser Versuchstemperatur bricht der Sauerstoff sofort nach der Dosierung durch, d. h. zu jedem Zeitpunkt liegt ein Sauerstoffüberschuß am Kokskorn vor. Bei den höheren Temperaturen (≥ 700 °C) verschiebt sich der Durchbruch auf 30 – 40 % Kohlenstoffumsatz. Bei einem Umsatz von 30 % schneidet die NO-Konzentration die CO-Konzentration. Diesen Sachverhalt kann man auch anders darstellen, indem man das N:C-Verhältnis im Gas bezogen auf das N:C-Verhältnis im eingewogenen Koks aufträgt, wie das in Bild 2 geschehen ist. Das N:C-Verhältnis im Gas setzt sich aus den beiden gemessenen N-Spezies N<sub>2</sub>O und NO zusammen. Das Diagramm zeigt, daß die Summe überwiegend durch das NO bestimmt wird. Der verbleibende N-Anteil wird als N<sub>2</sub> angenommen. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, daß bei kleinem Kohlenstoffumsatz der Brennstoff-N überwiegend in N<sub>2</sub> umgesetzt wird. Mit steigendem Umsatz verkleinert sich dieser Anteil zu Gunsten des NO. Wenn in erster Näherung der Brennstoff-N vollständig zu NO oxidiert wird, dann sollte das N:C-Verhältnis bei großen Umsätzen gegen eins streben, da die Koksschicht unendlich dünn wird. Bei diesen experimentellen Bedingungen sind die gemessenen Konzentrationen sehr klein und damit der Meßfehler besonders groß. D. h. gerade dieser interessante Bereich ist experimentell schwer zugänglich.

Aus den Meßdaten lassen sich leicht die spezifischen Bildungsgeschwindigkeiten  $r_{spez}$  für jede Komponente erhalten durch:

$$r_{spez} = \frac{c(t) \cdot \dot{V}}{m_{Koks}(t)},$$

wobei  $c(t)$  die zeitabhängige Konzentration,  $\dot{V}$  den Geamtvolumenstrom und  $m_{Koks}(t)$  die zur Zeit t noch verbliebene Koksmenge darstellt.

In den Bildern 3 bis 6 sind die spezifischen Bildungsgeschwindigkeiten für die Kohlen- und Stickoxide gegen den Kohlenstoffumsatz für unterschiedliche Einwaagen aufgetragen, wobei die Reaktionstemperatur immer 500 °C betrug. In der Legende ist die eingewogene Koksmenge durch das Vielfache eines Standards, angegeben durch den Begriff „einfach“, von 50 mg Koks und 15 g Sand aufgeführt. In den ersten sechs Versuchen wurde das Verhältnis von Koks zu Sand nicht verändert, so daß die Schichtdicke mit der Einwaage abnimmt. In den beiden zuletzt aufgeführten Experimenten wurde nur die Schichtdicke variiert, ohne die Koksmenge zu verändern. Es zeigt sich, daß die spezifische Bildungsgeschwindigkeit für

CO<sub>2</sub> und CO sich geringfügig mit zunehmender Einwaage vergrößert. Bei CO<sub>2</sub> bleibt diese über den gesamten Abbrand konstant, für CO stellt sich erst oberhalb eines Umsatzes von 50 % ein konstanter Wert ein. Dagegen ist die spezifische Bildungsgeschwindigkeit von NO unabhängig von der Einwaage oder Schichtdicke, nimmt aber mit steigendem Umsatz zu. Im Unterschied dazu zeigt N<sub>2</sub>O eine deutliche Abhängigkeit von der kleinsten zur größten Schichtdicke (Faktor 6), aber sie bleibt während der Verbrennung konstant wie für das Kohlendioxid. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Bildungsgeschwindigkeit wird in den Bildern 7 bis 10 dargestellt. Wie zu erwarten, wird für alle Komponenten mit steigender Temperatur eine Zunahme beobachtet. Dies gilt aber nur bis zu einer Temperatur von einschließlich 700 °C. Bei 800 und 900 °C nehmen sie häufig wieder ab. Bei den hohen Temperaturen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Gesamtreaktion nicht mehr die chemische Reaktion, sondern der Stofftransport zur Oberfläche. Für das N<sub>2</sub>O ist außerdem zu erkennen, daß bei einer Verbrennungstemperatur von 900 °C die N<sub>2</sub>O-Bildung bei einem mittleren Umsatz Null wird. Vermutlich setzt die N<sub>2</sub>O-Zersetzung an der Oberfläche ein.

Die Versuchsergebnisse kann man in einem Diagramm zusammenfassen, in dem die Gesamtkonversion des Brennstoff-N zu NO bzw. zu N<sub>2</sub>O über die Reaktionstemperatur aufgetragen wird (Bild 11). Die gekreuzten Symbole geben die Konversion zum N<sub>2</sub>O an, die offenen Symbole die zu NO. Da während der Verbrennung die Mengen an gebildetem N<sub>2</sub>O nur gering sind, ist auch die Gesamtkonversion gering. Die höchsten Werte erreicht der PU900-Koks, während der Casein900-Koks N<sub>2</sub>O nur in Spuren bildet. Die beiden anderen Kokse zeigen für N<sub>2</sub>O eine maximale Konversion bei 700-800 °C. Dieses Maximum wird durch die bei diesen Temperaturen beginnende Zersetzung an der Koksoberfläche hervorgerufen.

Anhand des Verhaltens der Kokse bei der Konversion zu NO, können diese in zwei Gruppen eingeteilt werden:

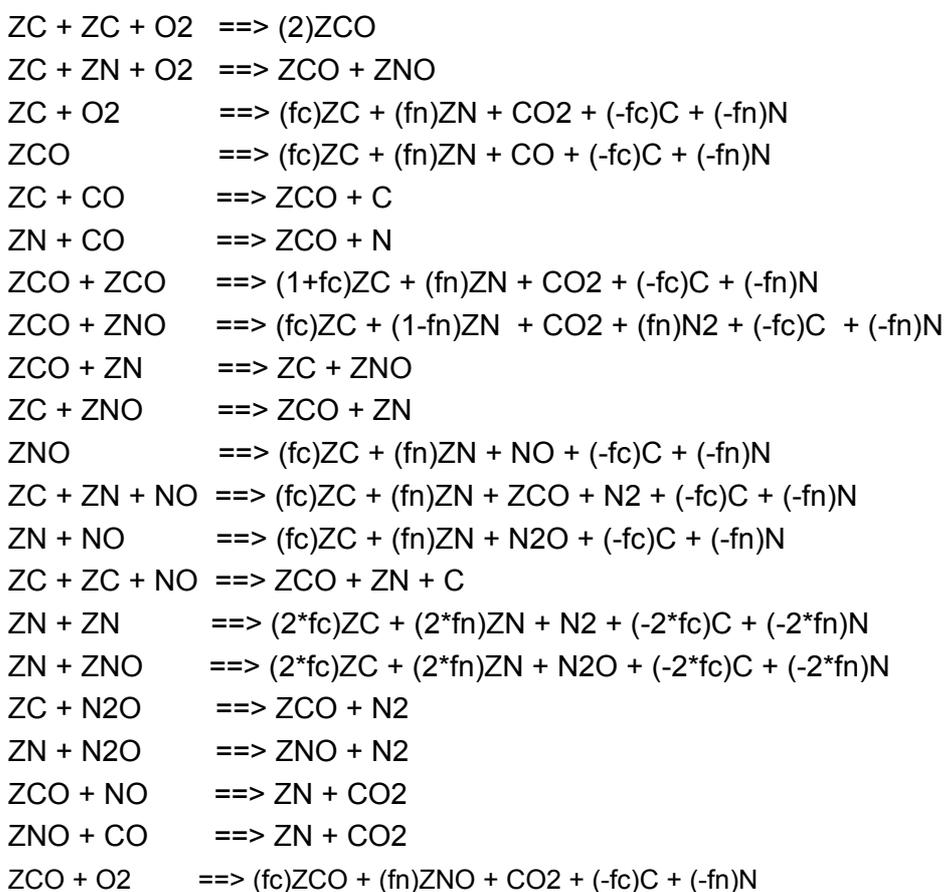
1. Gruppe A zeigt mit zunehmender Temperatur eine fallende Konversion zu NO, wozu der Burgau900- und die beiden Proben des Gelatine900-Kokses gehören. Gelatine900-Koks wurde in einer Meßserie gemahlen und in einer zweiten Serie ungemahlen eingesetzt. Nach der Mahlung wurden die Partikel gesiebt, anschließend wurde die Fraktion ≤ 200 µm zur Verbrennung eingesetzt. Die ungemahlten Partikel sind plättchenförmig mit einem Durchmesser von bis zu 3 bis 4 mm und einer Dicke von zirka 0,5 µm. Für die beiden Proben wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied in Bezug auf die Konversion zu NO festgestellt.
2. Gruppe B zeigt mit steigender Temperatur eine Zunahme in der Konversion zu NO. Dazu gehören der Burgau900- und der Casein900-Koks.

Das Verhalten der beiden Gruppen spiegelt aber nicht nur die Konversion zu NO wieder, sondern auch die Reaktivität gegenüber dem Sauerstoff. Während die Gruppe A bei 800 und 900 °C nach 10 bis 15 min vollständig verbrannt sind, benötigen die Kokse der Gruppe B dafür mehrere Stunden. Die reaktiven Kokse sind also bei den hohen Temperaturen in der

Lage, schnell mit dem Sauerstoff zu reagieren. Entsprechend wird vermutlich auch die heterogene Reduktion des desorbierten NO schnell sein. Folglich ist die Gesamtkonversion klein, weil das im ersten Schritt freigesetzte NO anschließend wieder reduziert wird. Bei den wenig reaktiven Koksen ist die Reaktion mit Sauerstoff aus der Gasphase langsam und damit auch die NO-Reduktion aus der Gasphase. Eine niedrige Konversion zum NO kann in diesen Fällen nur dann erreicht werden, wenn das gebildete NO solange an der Oberfläche verbleibt, bis es durch Oberflächenreaktionen reduziert ist. Ist die Reaktivität zu gering, um einen größeren Anteil NO aus der Gasphase zu reduzieren, aber nicht langsam genug, um das NO lange genug an der Oberfläche zu halten, dann wird die Konversion zu NO hoch. Man findet dieses Zwischenstadium bei niedrigen Temperaturen für reaktive Kokse und bei hohen Temperaturen bei wenig reaktiven Koksen.

Soll also eine Brennstoffstufung zur NO-Reduktion eingesetzt werden, muß ein Koks verwendet werden, der eine hohe Reaktivität aufweist, sichtbar an einer schnellen Verbrennung. Nur diese Kokse scheinen in der Lage zu sein, bereits gasförmiges NO während der kurzen Verweilzeiten zu reduzieren.

Um die große Anzahl an experimentellen Versuchen systematisieren zu können, haben wir eine Modellierung der Daten begonnen. Im folgenden Schema sind die bisher zur Anwendung gekommenen Elementarreaktionen aufgeführt:



(Oberflächenspezies sind durch „Z“ gekennzeichnet; C und N sind Bulk-Kohlenstoff und – Stickstoff; fc und fn sind die molaren Anteile Kohlenstoff und Stickstoff im eingesetzten Koks)

Mit diesem Mechanismus konnte bisher noch keine befriedigende Beschreibung der Versuchsergebnisse erzielt werden. Aber die Verbrennung ist ein komplexes Gesamtsystem mit vielen Einflußgrößen. Zur Vereinfachung haben wir die Verbrennung über die Volumen- und Oberflächenabnahme eines kugelförmigen Kokspartikels angenommen, da über das Verhalten der Koksoberfläche in Abhängigkeit vom Umsatz nichts bekannt ist. Als weitere Näherung wurde nur eine ZCO-Oberflächenspezies eingesetzt, so daß unterschiedlich reaktive Oberflächenspezies nicht berücksichtigt werden können. Die Vereinfachungen können also zu grob sein, so daß die Modellierung bisher scheitert.

### C. Schlußfolgerung

Sowohl die Reaktivität mit O<sub>2</sub> wie auch die Konversion zu NO ist stark vom Koks abhängig. Damit scheint die Reaktion mit Sauerstoff ein Maß für die Fähigkeit zu sein, die Reduktion von NO durchführen zu können. Was bleibt, ist die Frage nach der Reaktivität der Kokse. Durch eine chemische Reaktion läßt diese sich leicht und sehr empfindlich beantworten. Dagegen sind physikalische Meßmethoden wohl eher unempfindlich und, wie die Literatur zeigt, auch häufig schwer zu interpretieren. So wurden eingesetzt: <sup>13</sup>C-NMR, <sup>15</sup>N-NMR, XANES; XPS.

Meist bleibt als Ergebnis, daß die Kokse mit steigender Pyrolysetemperatur und –zeit immer ähnlicher werden. So gleichen sich N-Strukturen an, die Zahl der in einer Graphenschicht enthaltenen Ringe wird größer und die Parallelität der einzelnen Schichten nimmt zu. Aber alle diese Untersuchungsmethoden sind im Vergleich zur Messung der Reaktivität sehr aufwendig.

<sup>1</sup> J.E. Johnsson, Fuel 1994, 73, 1398-1415.

<sup>2</sup> K. Svoboda, J. Čermák, O. Trnka, Chem. Papers 2000, 54, 104-117.

<sup>3</sup> A. W. Harding, S.D. Brown, K.M. Thomas Comb. Flame 1996, 107, 336-350.

<sup>4</sup> M.R. Klein, G. Rotzoll, VGB Kraftwerkstechnik 1994, 74, 1072-1080.

<sup>5</sup> J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, Carbon 1995, 11, 1641-1653.

<sup>6</sup> F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, H.-P. Boehm, Carbon 1999, 37, 1143-1150.

<sup>7</sup> H. Kawashima, Z. Wu, Y. Sugimoto, Fuel 2002, 81, 2307-2316.

<sup>8</sup> Q. Zhu, S.L. Money, A.E. Russell, K.M. Thomas, Langmuir 1997, 13, 2149-2157.

<sup>9</sup> J. Friebel, R.F.W. Köpsel, Fuel 1999, 78, 923-932.

<sup>10</sup> K. Stańczyk, Energy Fuels 1999, 13, 82-87.

<sup>11</sup> G.G. de Soete, 23th Symp. (Int.) on Combustion 1990, 1257-1264.

<sup>12</sup> P. Chambrion, R. Kyotani, A. Tomita, 27<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Combustion, 1998, 3053-3059.

<sup>13</sup> J. Zawadzki, M. Wiśniewski, Carbon 2002, 40, 119-124.

<sup>14</sup> 10 Z. Zhao, W. Li, B. Li, Fuel 2002, 81, 1559-1564.

- <sup>15</sup> C.J. Tullin, A.F. Sarofim J.M. Beér, J. Inst. Energy 1993, 66, 207-215.
- <sup>16</sup> A. Arenillas, F. Rubiera, J.B. Parra, J.J. Pis, Fuel Proc. Techn. 2002, 77-78, 103-109.
- <sup>17</sup> K. Noda, P. Chambrion, T. Kyotani, A. Tomita, Energy Fuels 1999, 13, 941-946.
- <sup>18</sup> P.J. Ashman, B.S. Haynes, A.N. Buckley, P.F. Nelsen, 27<sup>th</sup> Symp. (int.) on Combustion 1998, 3069-3075.
- <sup>19</sup> F. Winter, G. Löffler, C. Wartha, H. Hofbauer, F. Preto, E.J. Anthony, Can. J. Chem. Eng. 1999, 77, 275-283.
- <sup>20</sup> S. Goel, B. Zhang, A.F. Sarofim, Comb. Flame 1996, 104, 213-217.
- <sup>21</sup> G.G. de Soete, E. Croiset, J.-R. Richard, Comb. Flame 1999, 117, 140-154.
- <sup>22</sup> A. Molina, E.G. Eddings, D.W. Pershing, A. F. Sarofim, Prog. Energy Comb. Sci. 2000, 26, 507-531.

### Gel900 gemahlen, 500 °C, einfache Schicht

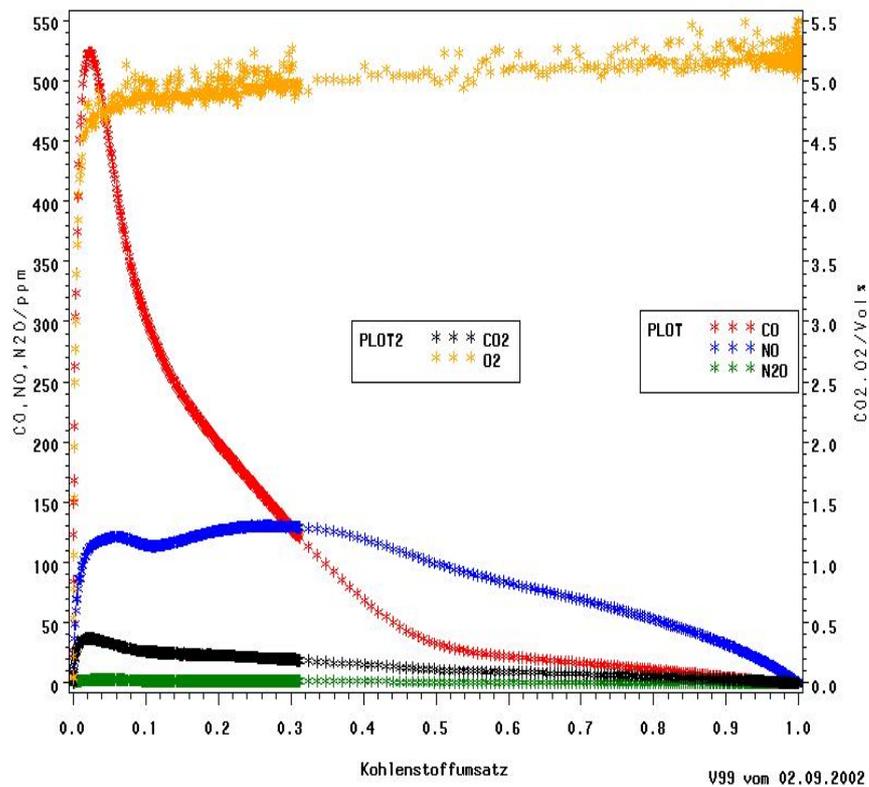


Bild 1

# Gel900 gemahlen, 500 °C, einfache Schicht

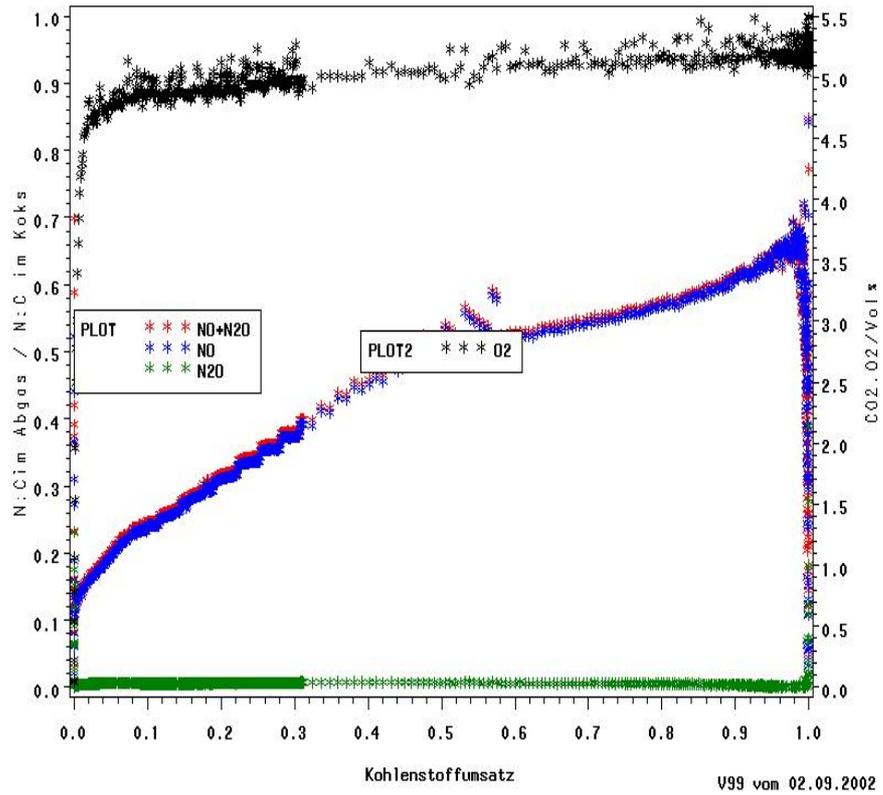


Bild 2

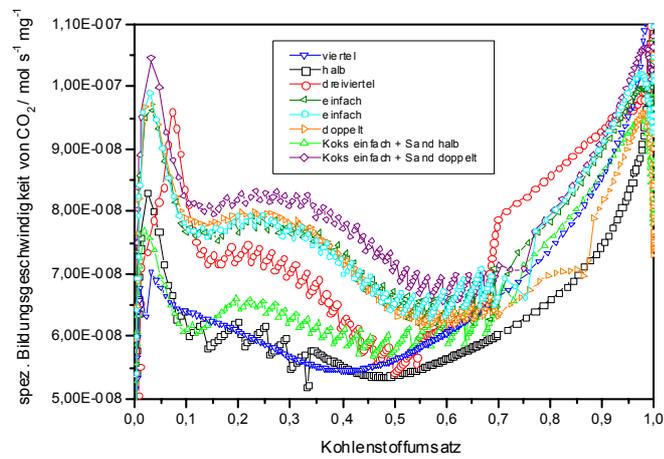


Bild 3

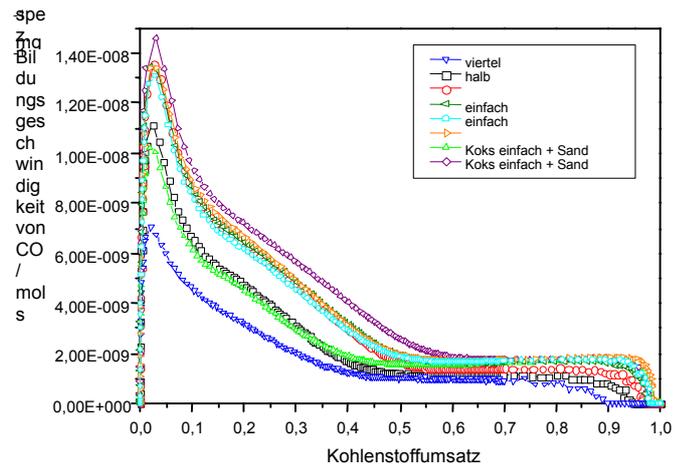


Bild 4

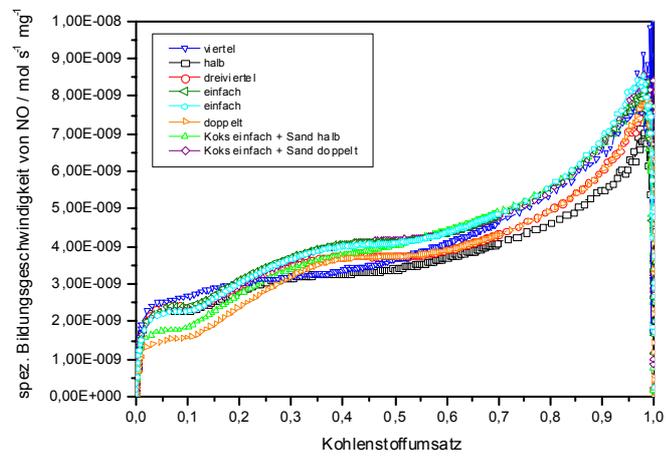


Bild 5

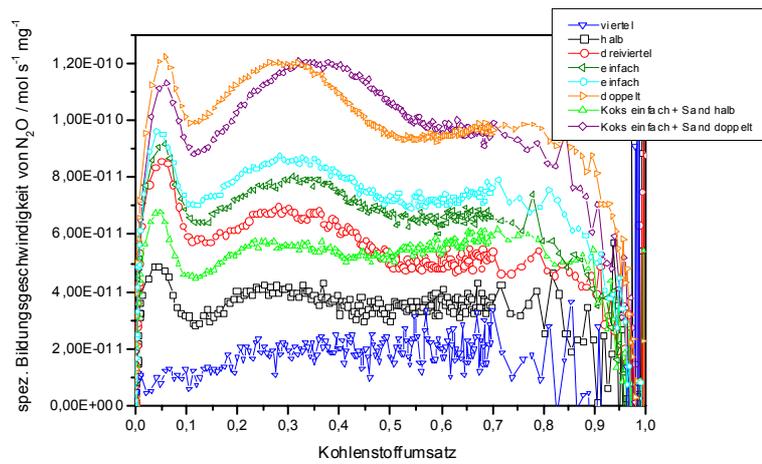


Bild 6

T-Abhängigkeit der spez. Bildungsgeschwindigkeit von GeI900 gemahlen

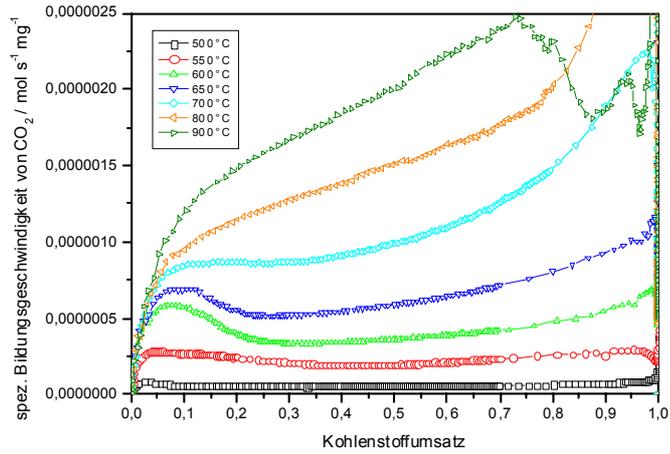


Bild 7

T-Abhängigkeit der spez. Bildungsgeschwindigkeit von GeI900 gemahlen

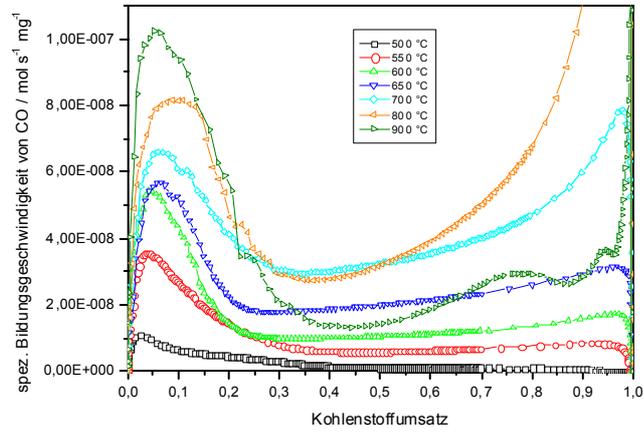


Bild 8

T-Abhängigkeit der spez. Bildungsgeschwindigkeit von GeI900 gemahlen

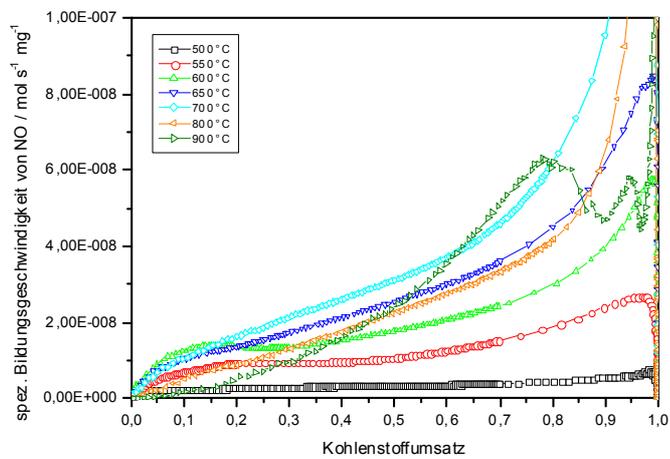


Bild 9

T-Abhängigkeit der spez. Bildungsgeschwindigkeit von GeI900 gemahlen

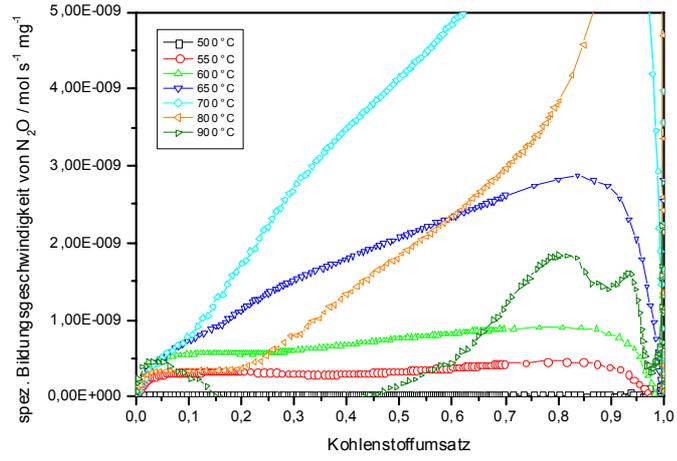


Bild 10

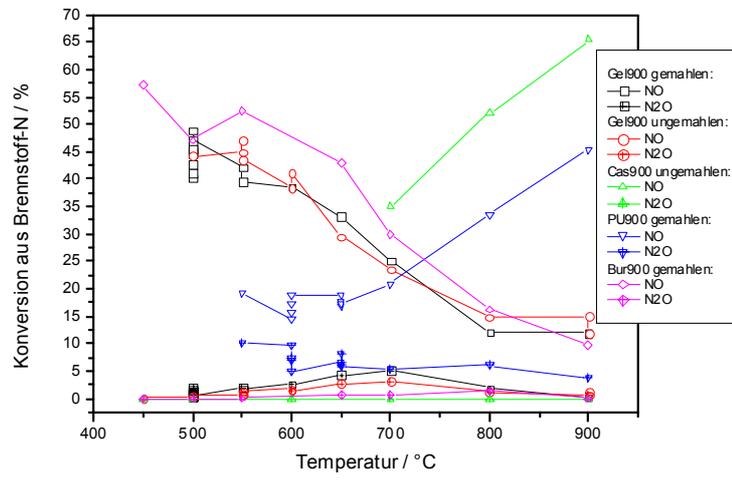


Bild 11



## **Teilprojekt 2: Reaktionskinetik der NO<sub>x</sub>-Bildung**

*Dipl.-Ing. Stefan Koger, Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn,*

*Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik*

### Einleitung

In diesem Teilprojekt wurde ein reaktionskinetisches Modell erarbeitet, das die Umsetzung von stickstoffhaltigen Pyrolyseprodukten sowohl mit der Verbrennungsluft als auch mit anderen evtl. ebenso N-haltigen Stoffen in der Gasphase einer Abfallverbrennungsanlage beschreibt. Aus der Literatur sind einige detaillierte Reaktionsmechanismen bekannt, die die Stickstoffchemie in einem weiten Parameterbereich recht gut wiedergeben und auch unter Bedingungen der technischen Abfallverbrennung anwendbar sein sollten. Da ein Vergleich dieser Mechanismen miteinander unter den hier relevanten Bedingungen große Unterschiede zeigte, war es notwendig die Mechanismen mit Hilfe von eigenen Messdaten zu validieren. Hughes et al. (2001) haben vor kurzem eine Bewertung von detaillierten Reaktionsmechanismen hinsichtlich der N-Chemie durchgeführt. Sie kamen auch zu dem Ergebnis, dass die Mechanismen teilweise große Unterschiede aufweisen und noch Untersuchungsbedarf besteht. Die verfügbaren Messdaten aus der Literatur, die den interessierenden Temperaturbereich von 1000 K bis 1400 K, abdecken sind leider nicht verweilzeit aufgelöst (Wargadalam (2000), Sorum (2001), Glarborg und Miller (1994)), weshalb eine Validierung mit diesen Daten wenig Sinn macht, wenn man nicht nur an den Endprodukten interessiert ist, sondern auch an der Kinetik.

Aus diesem Grund wurden eigene Messungen zur Validierung durchgeführt. Die stickstoffhaltigen Pyrolyseprodukte, die hier untersucht wurden, ergaben sich aus den Untersuchungen des Teilprojektes 1, das sich unter anderem mit der Identifizierung dieser gasförmigen Pyrolyseprodukte aus festen Modellsubstanzen beschäftigte. Die wichtigsten Stoffe mit gebundenem Stickstoff, die schließlich in Teilprojekt 2 untersucht wurden, sind die Folgenden: NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, Pyrrol, Caprolactam, NO und N<sub>2</sub>O. Das Hauptpyrolyseprodukt ist mit Abstand Ammoniak, dessen Freisetzung in N<sub>2</sub>-Atmosphäre größer ist als in Luft. Weiterhin wurden in Teilprojekt 1 durchschnittliche NH<sub>3</sub>:HCN-Verhältnisse von 3:1 in Luft und 7:1 in Stickstoff festgestellt. Diese Verhältnisse wurden bei der Auswahl der Versuchsparameter für die Validierungsexperimente berücksichtigt.

Anhand der Messdaten wurde das Reaktionsmodell aus der Literatur ausgewählt, welches die besten Ergebnisse hinsichtlich der Chemie der Spezies NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, NO und N<sub>2</sub>O lieferte. Anschließend wurde dieser Mechanismus mit Teilmechanismen zur Beschreibung des Pyrrol- und Caprolactamabbaus ergänzt. Zur besseren Übereinstimmung von Messung und Rechnung wurde der umfassende Mechanismus einer Modifizierung unterzogen. Der Gesamtmechanismus wurde schließlich in verschiedenen Vereinfachungsstufen dem Teilprojekt 3 zur Verfügung gestellt.

## Versuchsanlage

Ziel war es, eine Versuchsanlage aufzubauen, die es ermöglicht unter den relativ niedrigen Temperaturen der technischen Abfallverbrennung (1000 K -1400 K) die Umwandlung von N-haltigen Primärprodukten zu untersuchen. Es wurde ein Kolbenströmungsreaktor (PFR) ausgewählt, da hier auf Grund der hohen räumlichen Auflösbarkeit die Möglichkeit besteht, Konzentrationsprofile sehr genau und mit einfacher Sondenmesstechnik aufzunehmen. Die charakteristischen Reaktionszeitmaße, die mit dieser Anlage aufgelöst werden sollten, wurden mit Hilfe von Berechnungen abgeschätzt. Es ergab sich bei einer Temperatur von 1000 K, was in etwa der niedrigsten Versuchstemperatur entsprach, ein Zeitmaß von 0,5 s. Die hohen Wassergehalte, wie sie unter den interessierenden Bedingungen vorkommen, sollten über eine primäre Erdgasverbrennung zur Heißgaserzeugung realisiert werden. Damit ergab sich die im folgenden Abschnitt beschriebene technische Umsetzung (Abbildung 1).

Die Versuchsanlage besteht aus vier Hauptteilen: Der Primärverbrennung, dem Einmischsystem, dem Reaktionsrohr und der Nachverbrennung. In der Primärbrennkammer wird zunächst über die Verbrennung von Erdgas mit einem Drallbrenner eine Heißgasströmung mit definierter Temperatur und Luftzahl erzeugt. Die Temperatur ist über Kühlstäbe, die seitlich in die Brennkammer eingeführt werden, regelbar. Die Drallstärke des Drallbrenners entspricht dem Minimum von ca.  $S_{0,th} = 0,4$ , sodass gerade noch die Existenz einer stabilisierenden inneren Rückströmzone gewährleistet ist und gleichzeitig so wenig wie möglich Drehimpuls in das Reaktionsrohr eingetragen wird. Eine Viertelkreisdüse beschleunigt die Heißgasströmung schließlich in das Reaktionsrohr. Dadurch wird eine Rohranlaufströmung weitestgehend vermieden und schon frühzeitig ein ausgebildetes kolbenförmiges Geschwindigkeitsprofil erreicht.

Der keramische Rohrreaktor ist ca. 2,4 m lang und besitzt einen Innendurchmesser von 0,1 m. Er wurde in halbtechnischem Maßstab umgesetzt, um turbulente Strömungsbedingungen zu ermöglichen sowie Wandeffekte zu reduzieren. Die turbulente Strömung ist notwendig, da nur dadurch ein näherungsweise kolbenförmiges Geschwindigkeitsprofil erreicht werden kann, welches für die einfache, rechnerische Interpretierbarkeit der Messungen erforderlich ist. Bei einer laminaren Strömung bildet sich ein typisches parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus, was an jeder axialen Position zu einer Verweilzeitverteilung der Strömungsteilchen führt, die die rechnerische Simulation sehr erschwert. Die auftretenden Einlaufvorgänge machen die Simulation schließlich noch komplizierter. Abhängig von der Temperatur im Reaktor und der sich daraus ergebenden Reaktionsgeschwindigkeit lagen die Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 5 und 15 m/s. Dies bedeutet Re-Zahlen zwischen 4000 und 8000. Das Reaktionsrohr wird elektrisch beheizt, um Wärmeverluste zu verhindern. Dadurch ist die Temperatur der Strömung näherungsweise konstant, sie erhöht sich nur ein wenig auf Grund der frei werdenden Reaktionswärme.

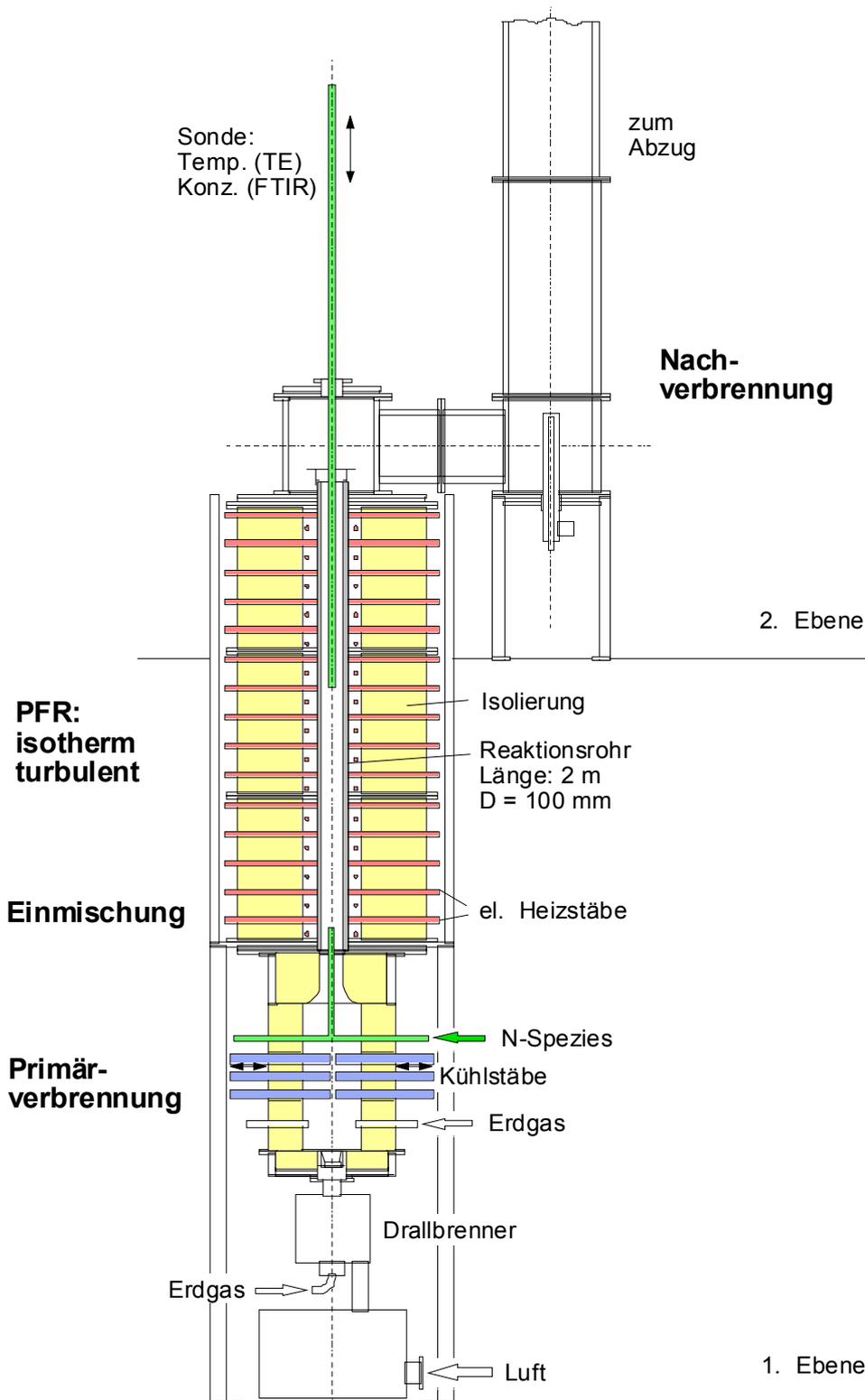


Abbildung 1: Versuchsanlage

Etwa 0,3 m stromab der Viertelkreisdüse werden die stickstoffhaltigen Gasspezies sowie Methan und Sauerstoff radial von innen nach außen in die Rohrströmung eingedüst. Anzahl und Impuls der Strahlen sind hinsichtlich einer schnellen Einmischung optimiert worden (Kolb (1988), Riegel (1992), Kopp (1994), Stapf (1998), Bartenbach (1998)). Um eine gleichbleibende Einmischcharakteristik zu gewährleisten wird zusätzlich Luft oder N<sub>2</sub> mit eingedüst.

Isotherme Untersuchungen des Einmischsystems zeigten ausgeglichene, radiale Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile ab einer Entfernung von einem Rohrdurchmesser zur Eindüsungsebene (Riegel (1992), Kopp (1994)), weshalb die erste Messposition ca. 0,1 bis 0,15 m stromab der Eindüsung gewählt wurde. Aufschluss über die Mikrogemischtheit gaben zeitaufgelöste Temperaturmessungen (Stapf (1998)). Die gemessenen Temperaturverteilungen waren sehr schmal mit sehr hohen Wahrscheinlichkeitsdichten im Bereich der Mitteltemperaturen. Die turbulenten Fluktuationen waren sehr gering, was auf eine ausgeprägte Mikromischung hinweist.

Für die Versuche mit HCN wurde durch Zugabe von Acetonitril über die sekundäre Brennstoffeindüsung in die Primärbrennkammer und luftarme Umsetzung HCN erzeugt. Durch Zugabe von O<sub>2</sub> und Luft über die Radialdüse wurden Luftzahlen größer eins eingestellt.

Die Messung der axialen Temperatur- und Konzentrationsprofile erfolgt über eine wassergekühlte Edelstahlsonde, die von oben in das Reaktionsrohr eingeführt wird. Sie ist stufenlos verstellbar und ermöglicht dadurch eine beliebig kleine räumliche Auflösung der Profile. Zur Konzentrationsmessung wird das Abgas näherungsweise isokinetisch abgesaugt und im Absaugekanal der Sonde innerhalb von wenigen Millisekunden unter Reaktionstemperatur gequentscht. Das Probengas wird anschließend einer Heißgasfiltration unterzogen bevor es den einzelnen Messgeräten zugeführt wird.

Im Anschluss an das Reaktionsrohr befindet sich die Nachbrennkammer, die für den nötigen Ausbrand sowie für die Zerstörung von gebildeten, giftigen Zwischenprodukten sorgt.

### Messtechnik

Zur Messung der Temperatur dient ein Pt/PtRh-Thermoelement, das sich ca. 40 mm stromauf der wassergekühlten Sondenspitze befindet. Der Einfluss der Sonde auf die Temperaturmessung ist vernachlässigbar. Variation des Abstandes vom Thermoelement zur Sondenspitze zeigte unter typischen Messbedingungen erst für Abstände kleiner 20 mm einen Sondereinfluss auf die Temperaturmessung.

Eine Strahlungskorrektur der Temperaturmessung ist nicht notwendig, da die Rohrwandtemperatur mit Hilfe von drei Temperaturreglern auf die Gastemperatur geregelt wird. Auf Grund der Freisetzung von Reaktionswärme war es möglich, dass die Gastemperatur um bis zu 40 K höher lag als die Rohrwandtemperatur. Für diesen extremen Fall liegt der Messfehler unter typischen Messbedingungen unterhalb 5 K, das bedeutet, die Temperaturmessung ist ohne Berücksichtigung von Korrekturen sehr genau.

Die Konzentrationen aller infrarot aktiven Spezies wurden mit Hilfe eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers (FTIR) aufgenommen. Dem Messgerät wurde das heiße Probengas ohne vorherige Kondensation des Wassers zugeführt, um eine Lösung wichtiger Spezies im Kondenswasser zu vermeiden. Das FTIR wurde hinsichtlich folgender Spezies kalibriert: H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sowie NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, CH<sub>3</sub>CN, Pyrrol, Capro-

lactam und NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>. Durch die genaue Berücksichtigung von Querempfindlichkeiten durch das selbst geschriebene Auswerteprogramm ist es möglich die Konzentrationen mit einem maximalen Fehler von 3% zu bestimmen. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt online über Absorptionsflächenberechnungen in für jede Spezies charakteristischen Wellenzahlbereichen. Nur beim CH<sub>3</sub>CN sind auf Grund des schwachen Messsignals und der ausgeprägten Querempfindlichkeit von Wasser Messfehler von bis zu 20 % möglich. Zusätzlich zum FTIR wurden ein Teil der Spezies sowie H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> noch mit konventionellen Messgeräten aufgenommen: CO, CO<sub>2</sub>, und CH<sub>4</sub> mit einfachen, Nicht-Dispersiven-Infrarotmessgeräten, Wasserstoff mit einem Wärmeleitfähigkeits-Messgerät, O<sub>2</sub> über Paramagnetismus und NO mit einem Chemolumineszenz-Analysator. Das Probengas wurde diesen Messgeräten getrocknet zugeführt.

### Untersuchungen zur Turbulenz und Rückvermischung im Rohrreaktor

Mittels Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) wurde die Verteilung der Axialgeschwindigkeit über den Durchmesser des Rohrreaktors gemessen. Die Messebene befand sich 5 mm oberhalb der Rohraustrittskante, da das Reaktionsrohr selbst keinen optischen Zugang besitzt. Die volumetrische Geschwindigkeit betrug 10 m/s bei einer Temperatur von 1173 K. Die Reynoldszahl beträgt unter diesen Bedingungen etwa  $Re = 6000$ . Die Messungen zeigten ein voll ausgebildetes turbulentes Geschwindigkeitsprofil, das recht gut mit dem 1/7-Potenzgesetz übereinstimmt. Die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit besitzt auf der Achse einen Wert von 0,6 m/s, was bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 11,5 m/s einem Turbulenzgrad von etwa 5 % entspricht. Die turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen sind also sehr gering.

Zur Quantifizierung der Rückvermischung im Strömungsreaktor wurde die Bodensteinzahl über Gleichung (1) gemäß Wen und Fan (1975) berechnet. Darin sind  $u$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit,  $d$  und  $L$  der Durchmesser und die Länge des Rohres und  $D$  der axiale Dispersionskoeffizient.

$$\frac{1}{Bo} = \frac{3 \cdot 10^7}{Re^{2,1}} + \frac{1,35}{Re^{1/8}} \quad \text{mit} \quad Bo = \frac{u \cdot d}{D} \quad \text{und} \quad Pe = \frac{u \cdot L}{D} \quad (1)$$

Für eine minimale Reynoldszahl von  $Re = 4000$  in den Experimenten errechnet sich damit eine Bodensteinzahl von  $Bo = 1,22$  und eine Pecletzahl von  $Pe = 24,4$ . Mit Hilfe des Dispersed-Plug-Flow Modells lässt sich gemäß Otake und Kuniguta (1958) die Verweilzeitverteilung und damit auch die relative Varianz der Verweilzeit entsprechend Gleichung (2) berechnen.

Eine zweite Möglichkeit die Rückvermischung zu berücksichtigen bietet das Modell einer Rührkesselkaskade. Die relative Varianz der Verweilzeit in einer Rührkesselkaskade lässt sich gemäß Gleichung (3) berechnen (Westerterp et al. (1984)).

$$\sigma^2 = \frac{2Pe - 2 - 2e^{-Pe}}{Pe^2} \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \quad (3)$$

Bestimmt man nun die Anzahl an Rührkesseln in einer Kaskade, die die gleiche relative Varianz der Verweilzeit besitzt wie die zuvor mit dem Dispersed-Plug-Flow Modell berechnete Varianz, so ergibt sich eine Anzahl von  $N = 13$ . Testrechnungen mit einer solchen Rührkesselskaskade haben gezeigt, dass oberhalb einer Anzahl von  $N = 10$  Rührkesseln kein Einfluss der Rührkesselanzahl  $N$  auf die berechneten Konzentrationsprofile mehr besteht. Dadurch sind die Charakteristiken einer eindimensionalen Kolbenströmung gegeben und die Simulation der Messungen mit einem einfachen Kolbenstrom-Reaktor-Modell ist möglich.

Weitere Überlegungen zur Chemie-Turbulenz-Interaktion lassen sich unter Berücksichtigung des turbulenten Makrolängenmaßes anstellen. Gemäß Damköhler (1940) ist dieses turbulente Makrolängenmaß fast nicht von der Reynoldszahl abhängig, es besitzt aber eine ausgeprägte radiale Abhängigkeit. Das Maximum liegt in der Rohrmitte und beträgt in etwa 6 % des Rohrdurchmessers, in unserem Fall sind dies 6 mm. Laut Damköhler ist das Makrolängenmaß in etwa mit der mittleren freien Weglänge  $l$  der größten Turbulenzballen gleichzusetzen. Damit ergibt sich für die mittlere Lebensdauer der Makrowirbel im Rohrreaktor ein Zeitmaß von  $t = l/u = 0,6$  Millisekunden, wobei  $u$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Rohr darstellt. Dieses Zeitmaß liegt um mehr als eine Größenordnung niedriger als die schnellsten Zeitmaße des  $\text{CH}_4$ -,  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HCN}$ -Abbaus bei Experimenten. Die schnellen chemischen Prozesse, wie das Einstellen von Quasistationaritäten, besitzen kürzere Zeitmaße als die der Makrowirbel. Dadurch kann man die chemische Reaktion als näherungsweise entkoppelt vom turbulenten Austausch betrachten.

### Versuchsparameter

Insgesamt wurden 18 Versuchsreihen durchgeführt. 5 zum reinen Abbau von Ammoniak, 3 zum  $\text{HCN}$ -Abbau und 4 Reihen zur Untersuchung des gemeinsamen Abbaus von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$ . Der Abbau von Pyrrol und Caprolactam wurde jeweils in 3 Experimenten untersucht.  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  wurden nicht gesondert untersucht. Sie entstanden bei einem Teil der Experimente in der Primärverbrennung und nahmen dann am Reaktionsgeschehen im Rohrreaktor teil oder sie wurden im Verlauf der Experimente gebildet wurden. Das gleiche gilt für  $\text{HNCO}$ , was zum Teil als Zwischenprodukt beim  $\text{HCN}$ -Abbau in geringen Konzentrationen auftrat.

Als Grundlage für die Bestimmung der Versuchsparameter dienten die Ergebnisse von Teilprojekt 1 sowie Konzentrations- und Temperaturmessungen an der Versuchsanlage zur Abfallverbrennung TAMARA wenige Zentimeter über dem Gutbett (Hunsinger et al. (1999)). Die durchgeführten Versuchsreihen decken einen Luftzahlbereich von 0,93 bis 1,49 ab. Die Temperaturen liegen zwischen 1100 K und 1350 K. Temperatureinstellungen unter 1100 K waren nicht möglich, da hier auf Grund der sehr langsamen Reaktionskinetik kein ausreichender Umsatz im Rohrreaktor mehr erreicht werden konnte. Die Anfangskonzentrationen

des NH<sub>3</sub> lagen zwischen 1500 ppm und 3000 ppm, die von CH<sub>4</sub> zwischen 0 % und 0,8 % und die von NO zwischen 0 ppm und 300 ppm. Methanzusatz war erforderlich, da ohne CH<sub>4</sub> die Reaktionsgeschwindigkeit der N-Spezies-Umwandlungsreaktionen zu langsam war. Die Verhältnisse von NH<sub>3</sub>:HCN wurden gemäß Teilprojekt 1 zwischen 3 bis 9 variiert. Die Anfangskonzentrationen von Pyrrol und Caprolactam lagen zwischen 100 ppm und 400 ppm.

#### Durchführung der Rechnungen

Die gemessenen Profile wurden mit dem Programm SENKIN (Lutz et al. (1988)) in Verbindung mit dem Programmpaket CHEMKIN II (Kee et al. (1989)) nachgerechnet. SENKIN berechnet zeitliche Konzentrationsverläufe in einem homogenen Reaktor. Konvertiert man die Zeitachse in eine Ortskoordinate, so kann man den homogenen Reaktor bei konstantem Druck auch als Kolbenströmungsreaktor betrachten. Eingangsgrößen für die Berechnungen waren die gemessenen Konzentrationen der stabilen Spezies am ersten Messpunkt nach der radialen Eindüsung. Hier wurde die Zeit  $t = 0$  gesetzt. Außerdem wurde das gemessene Temperaturprofil längs des Reaktors vorgegeben, da auf Grund von Reaktionswärme die Temperatur leicht anstieg.

Für die Berechnungen werden natürlich noch umfassende Reaktionsmechanismen benötigt, die eine Zusammenstellung reaktionskinetischer Daten von Elementarreaktionen stabiler und instabiler Spezies darstellen. Wegen der Vielzahl möglicher Elementarreaktionen bleiben viele unberücksichtigt bzw. deren kinetische Daten sind sehr ungenau. Dies führt dazu, dass jeder Mechanismus nur für einen bestimmten Parameterbereich (Luftzahl,  $p, T, [i]$ ) anwendbar ist und verschiedene Mechanismen auch unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  von Elementarreaktionen wird im allgemeinen durch den erweiterten Arrheniusansatz beschrieben:

$$k = A_0 \cdot T^\beta \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

Der präexponentielle Faktor  $A_0$ , der Temperaturexponent  $b$  sowie die Aktivierungsenergie  $E_A$  werden für die Berechnungen von den jeweiligen Mechanismen geliefert.

Um die bei den Berechnungen aufgetretenen Induktionszeiten des CH<sub>4</sub>- bzw. N-Spezies-Abbaus, die durch Radikalenbildung verursacht werden, zu verkürzen, wurden Anfangskonzentrationen der Radikale vorgegeben. Im realen Messsystem beginnt die Reaktion natürlich sobald die zu untersuchenden Spezies eingedüst werden. Das bedeutet, dass am ersten Messpunkt schon Radikale vorhanden sind. Abbildung 2 zeigt den berechneten CH<sub>4</sub>-Abbau ohne Radikalevorgabe, sowie zwei Fälle mit Radikalen. Kleinere Radikalkonzentrationen wurden mit einer Gleichgewichtsberechnung der primären Erdgasverbrennung ermittelt und liefern eine etwas kürzere Induktionszeit. Wie auch die Messungen zeigen, ergaben sich keine Induktionszeiten durch Radikalkonzentrationen, die bei einem CH<sub>4</sub>-Abbau von 50 %

berechnet wurden, was in etwa den quasistationären Radikalkonzentrationen beim CH<sub>4</sub>-Abbau entspricht.

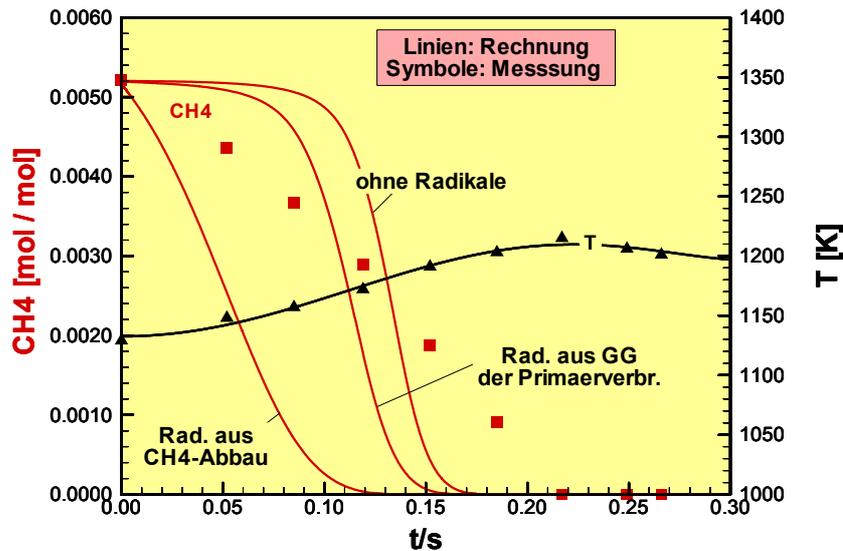


Abbildung 2: Induktionszeit durch Radikalenbildung

#### Vergleich detaillierter Reaktionsmechanismen

Es wurden bezüglich der einfachen N-Chemie (ohne Pyrrol und Caprolactam) insgesamt 7 Reaktionsmechanismen aus der Literatur getestet: Leeds (2001), Glarborg et al. (1998), Dean and Bozzelli (2000), Konnov (2000), LLNL (1998), GRI 3.0 (1999), Dagaut (2000). Grundsätzlich ist festzustellen, dass kein Mechanismus in der Lage ist die Messdaten zufriedenstellend zu reproduzieren. Die Mechanismen von LLNL, GRI, Konnov und Dean/Bozzelli zeigen viel zu schnelle Reaktionszeitmaße des CH<sub>4</sub>-, NH<sub>3</sub>- und HCN-Abbaus unter allen untersuchten Bedingungen, wohingegen die Mechanismen von Leeds, Dagaut und Glarborg teilweise die Reaktionszeitmaße recht gut wiedergeben. Dass die einzelnen Mechanismen zum Teil starke Unterschiede in den Reaktionszeitmaßen zeigen, liegt vor allem daran, dass sie hauptsächlich mit nicht verweilzeit aufgelösten Messungen validiert wurden. Die verwendeten Validierungsdaten sind bei konstanter Verweilzeit aufgenommen worden und liefern somit nur Informationen über die jeweiligen Endkonzentrationen der Spezies, aber nicht über die genaue Reaktionsgeschwindigkeit.

Berücksichtigt man dies, so sollten die Mechanismen zumindest ähnliche Endkonzentrationen der Produktspezies NO und N<sub>2</sub>O liefern. Aber auch hier sind die Unterschiede zum Teil sehr groß. Insbesondere die Mechanismen von LLNL, GRI, Konnov und Dean/Bozzelli zeigen untereinander stark unterschiedliche und auch von den Messdaten sehr stark abweichende Ergebnisse für die NO- und N<sub>2</sub>O-Konzentrationen unter allen untersuchten Bedingungen. Der Mechanismus von Leeds zeigt bezüglich der Konzentration von NO und N<sub>2</sub>O zumindest schon die gleiche Größenordnung wie die Experimente. Aber die besten Ergebnisse erhält man mit den Mechanismen von Glarborg und Dagaut. Für einen Teil der Expe-

perimente findet man mit diesen Mechanismen schon eine recht gute Übereinstimmung von Messung und Simulation. Da insbesondere im Niedertemperaturbereich (1130 K) der Mechanismus von Glarborg etwas bessere Ergebnisse liefert als der Mechanismus von Dagaut, ist das Reaktionsmodell von Glarborg als das beste anzusehen. Aus diesem Grund wurde dieser Mechanismus für eine genauere Betrachtung ausgewählt, auf Basis derer der Mechanismus schließlich modifiziert wurde.

Eine letzte Anmerkung lässt sich noch bezüglich der HCN-Konzentrationsverläufe machen. Bei einem Teil der Experimente ist eine Bildung von HCN zu erkennen, die wahrscheinlich aus Umwandlungsreaktionen von Abbauprodukten des Ammoniaks resultiert. Bis auf den Mechanismus von Dean/Bozzelli ist kein Reaktionsmodell in der Lage diesen HCN-Aufbau vorherzusagen, weshalb dieser Mechanismus auch einer genaueren Betrachtung unterzogen wurde.

### Diskussion des Mechanismus von Glarborg und Modifikationen

In diesem Abschnitt werden die wichtigen Unterschiede von Messungen und Rechnungen mit dem Mechanismus von Glarborg et al. (1998) aufgezeigt. Weiterhin wird auf die Modifizierung des Mechanismus auf Basis von Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen eingegangen. Es sei schon im Vorhinein darauf hingewiesen, dass alle Modifikationen innerhalb der jeweils vorgegebenen Toleranz liegen.

Wie oben schon erwähnt ist eines der Hauptprobleme des Mechanismus, dass er den unter einigen Bedingungen auftretenden HCN-Aufbau, vermutlich aus  $\text{NH}_3$ -Abbauprodukten, nicht wiedergeben kann (Abbildung 3). Insbesondere für Luftzahlen kleiner eins ist dieser Pfad sehr wichtig, gemäß den Messungen beschränkt sich hier das Reaktionsgeschehen auf die Umwandlung von  $\text{NH}_3$  zu HCN sowie einem  $\text{NO}$ -Abbau.

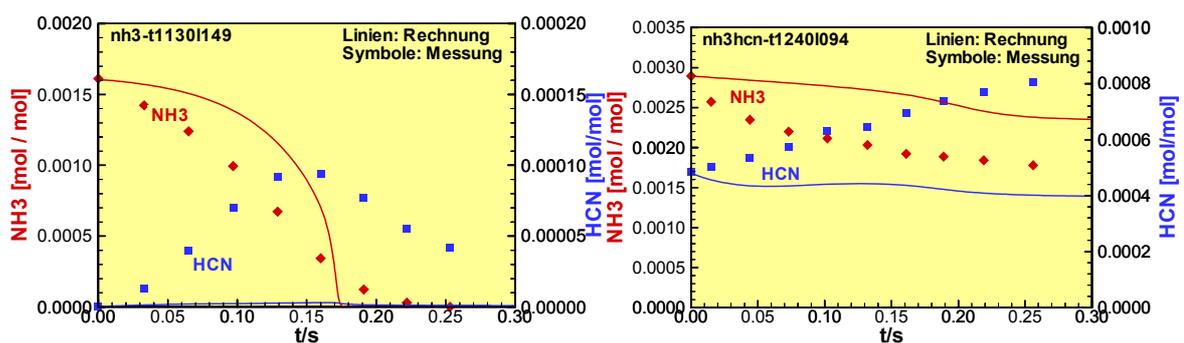


Abbildung 3:  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HCN}$ -Konzentrationsverläufe berechnet mit dem original Mechanismus von Glarborg

Da der Mechanismus von Dean/Bozzelli anscheinend über diesen Bildungspfad verfügt, wurden die Rechnungen mit diesem Mechanismus bei den entsprechenden Bedingungen einer Reaktionsflussanalyse unterzogen. Dabei stellte sich heraus, dass für die HCN-Bildung

die Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2$  verantwortlich ist. Das hierbei gebildete Methylamin wird schließlich über H-Abstraktionsreaktionen zu HCN abgebaut. Der HCN-Bildungsweg über Methylamin ist ein eigenständiger Submechanismus mit 50 Reaktionen. Er wurde in unveränderter Form in den Mechanismus von Glarborg eingebaut. Mit dem neuen Mechanismus ist es schließlich möglich die HCN-Bildung bei den Messungen für Luftzahlen größer und kleiner eins gut vorherzusagen (Abbildung 4).

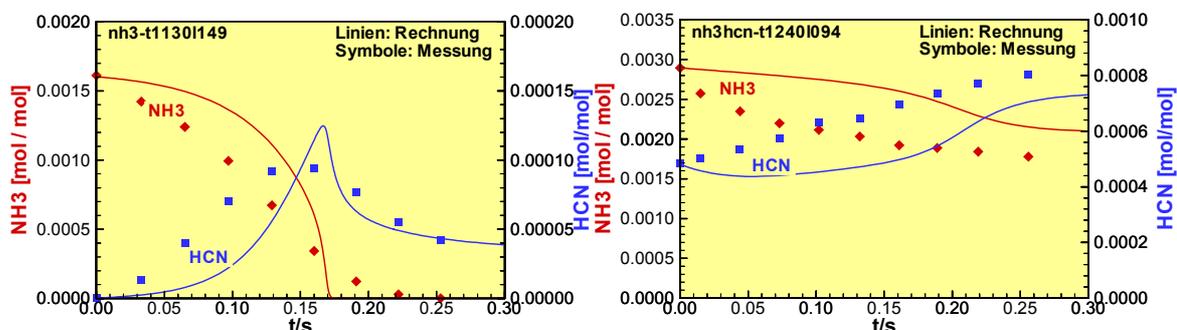


Abbildung 4:  $\text{NH}_3$  und HCN berechnet mit dem Mechanismus von Glarborg incl. Methylamin Teilmechanismus

Das zweite Hauptproblem, welches die anderen untersuchten Mechanismen teilweise noch viel auffälliger aufweisen, tritt bei Luftzahlen größer eins auf und ist bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt als im Niedertemperaturbereich. Es handelt sich dabei um den Abbau von  $\text{NH}_3$  und HCN, der sehr träge abläuft solange noch Methan vorhanden ist. Ist der  $\text{CH}_4$ -Abbau nahezu vollständig, dann erfolgt ein sprunghafter Abbau von  $\text{NH}_3$  und HCN (Abbildung 5 und 6).

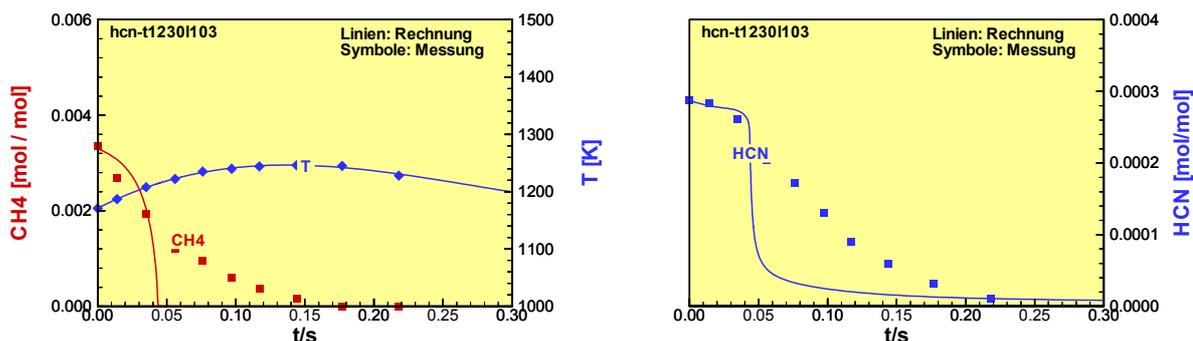


Abbildung 5: Gemessene und berechnete Verläufe von  $\text{CH}_4$  und HCN

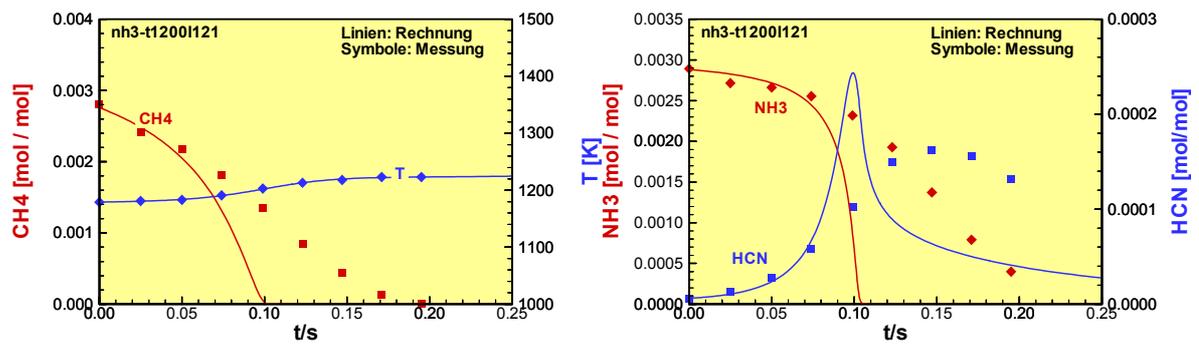


Abbildung 6: Gemessene und berechnete Verläufe von CH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub>

Im Gegensatz dazu zeigen die Experimente einen gleichmäßigen und simultanen Abbau von Methan, Ammoniak und Cyanwasserstoff. Dies lässt darauf schließen, dass bei den Rechnungen für den Abbau von CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und HCN die gleichen Radikale benötigt werden, wobei der CH<sub>4</sub>-Abbau bevorzugt abläuft. Mittels einer Reaktionsflussanalyse konnte festgestellt werden, dass der Hauptabbau von CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und HCN über den Angriff des OH-Radikals erfolgt. Das OH-Radikal wird gleichzeitig sehr stark während des CH<sub>4</sub>-Abbaus gebildet. Konzentrationsprofile des OH-Radikals zeigen daher einen auffälligen Anstieg über mehrere Größenordnungen während des CH<sub>4</sub>-Verbrauchs. Ist schließlich kein Methan mehr vorhanden, werden für dessen Abbau auch keine OH-Radikale mehr benötigt, es wird aber aus den Methan-Abbauprodukten noch viel OH gebildet. Dies führt dann zu einer Überkonzentration an OH-Radikalen, die für den sprunghaftigen Abbau von NH<sub>3</sub> und HCN verantwortlich ist (Abbildung 7).

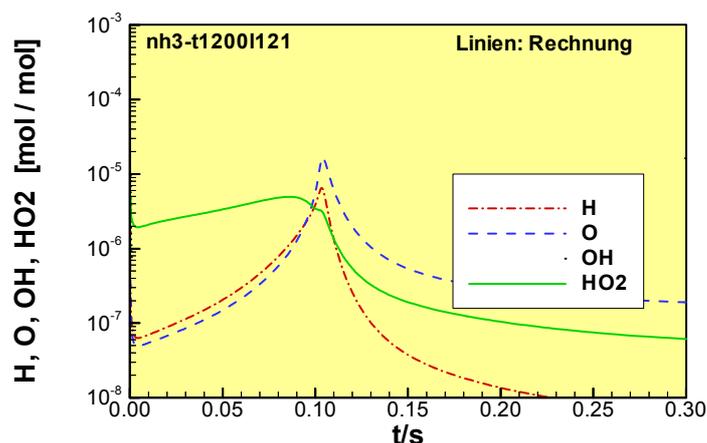


Abbildung 7: Radikalkonzentrationen beim Abbau von CH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub>

In diesem Zusammenhang ist auch die plötzliche Konzentrationsänderung von NO und N<sub>2</sub>O zu nennen, die ebenfalls zu den entsprechenden Reaktionszeiten auftritt (Abbildung 8). Da dieser sprunghaftige Abbau bei den Experimenten nicht zu beobachten ist, lässt sich daraus

schließen, dass die Überkonzentration an OH-Radikalen in den Rechnungen zu stark ausgeprägt ist.

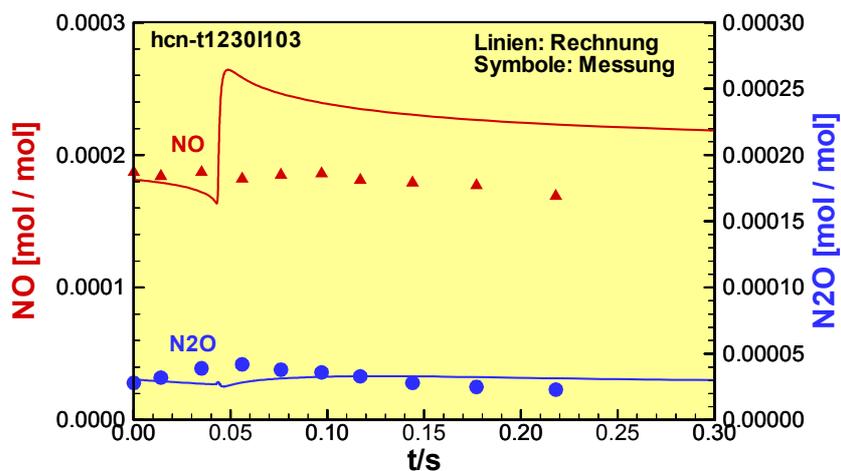


Abbildung 8: NO- und N2O-Konzentration beim HCN-Abbau

Es wurde daher eine Sensitivitätsanalyse bezüglich des Maximums der OH-Konzentration durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Reaktionen R1 und R2 (Tabelle1) sehr großen Einfluss auf die OH-Konzentration besitzen und aus diesem Grund wurden sie für eine Modifikation in Betracht gezogen.

Tabelle 1: Modifizierte Reaktionen

Nr.	Reaktionsgleichung	$k_M$	Herkunft
R1	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	1	Leeds
R2	$2 OH + M \rightleftharpoons H_2O_2 + M$	3	GRI
R3	$H + HO_2 \rightleftharpoons 2 OH$	0,5	Glarborg
R4	$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	2	Glarborg
R5	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	0,75	Leeds
R6	$H_2O_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	2	Glarborg
R7	$O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$	0,75	Glarborg
R8	$NH_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2NO + O$	1	Dean/Bozzelli
R9	$C_2H_5 + H \rightleftharpoons 2 CH_3$	2	Glarborg
R10	$C_2H_3 + O \rightleftharpoons CH_2HCO + O$	2	Glarborg
R11	$C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2O + HCO$	0,5	Glarborg
R12	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons 2 HCO$	2	Glarborg
R13	$NH_3 + O \rightleftharpoons NH_2 + OH$	2	Glarborg
R14	$NH_3 + HO_2 \rightleftharpoons NH_2 + H_2O_2$	10	Leeds
R15	$H + CH_3CN \rightleftharpoons HCN + CH_3$	0,1	Glarborg
R16	$CH_2CN + O \rightleftharpoons CH_2O + CN$	0,1	Glarborg
R17	$N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$	2,5	Glarborg
R18	$NH_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O + H_2O$	1	Leeds
R19	$NH_2 + OH \rightleftharpoons NH + H_2O$	1	Leeds
R20	$NH_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2NO + OH$	0,8	Glarborg

Reaktion R1 ist eine sehr wichtige Kettenabbruchreaktion und steht bei niedrigen Temperaturen ( $T < 900$  K) in direkter Konkurrenz mit der wichtigsten Verzweigungsreaktion  $H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$  (Rückreaktion von R7). Aber auch unter den hier betrachteten Temperaturen um etwa 1200 K spielt R1 eine große Rolle, insbesondere auch deswegen, weil das gebildete  $HO_2$ -Teilchen bei diesen Temperaturen auch einen wichtigen Reaktionspartner darstellt. Aus diesem Grund wurden für R1 die reaktionskinetischen Daten dem GRI-Mechanismus entnommen. Die GRI-Daten sind bezüglich des Stoßpartners M um einiges differenzierter und führen für  $M = H_2O$  auch zu deutlich höheren Reaktionsraten. Die hohe Wasserkonzentration unter den hier betrachteten Bedingungen der Abfallverbrennung weist auf die große Bedeutung dieser Reaktion hin.

Die zweite wichtige Reaktion, die zur Verringerung des OH-Maximums modifiziert wurde, ist die Rekombination von zwei OH-Radikalen zu Wasserstoffperoxid (R2). Für diese Reaktion wurden die kinetischen Daten dem Leeds-Mechanismus entnommen, wobei der präexponentielle Faktor zusätzlich mit 3 multipliziert wurde. Die Leeds-Daten beinhalten neben genaueren Informationen zum Stoßpartner M zusätzlich noch kinetische Parameter für die Rückreaktion sowie Hochdruckparameter und Troekoeffizienten für den Fall-Off-Bereich.

Weitere Reaktionen, die im Zusammenhang mit der OH-Konzentration verändert wurden, sind die Reaktionen R3 - R7. Der jeweilige Faktor  $k_M$ , mit dem der präexponentielle Faktor  $A_0$  multipliziert wurde, ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Berechnungen mit dem modifizierten Mechanismus, die jetzt sehr gut mit den Messungen übereinstimmen.

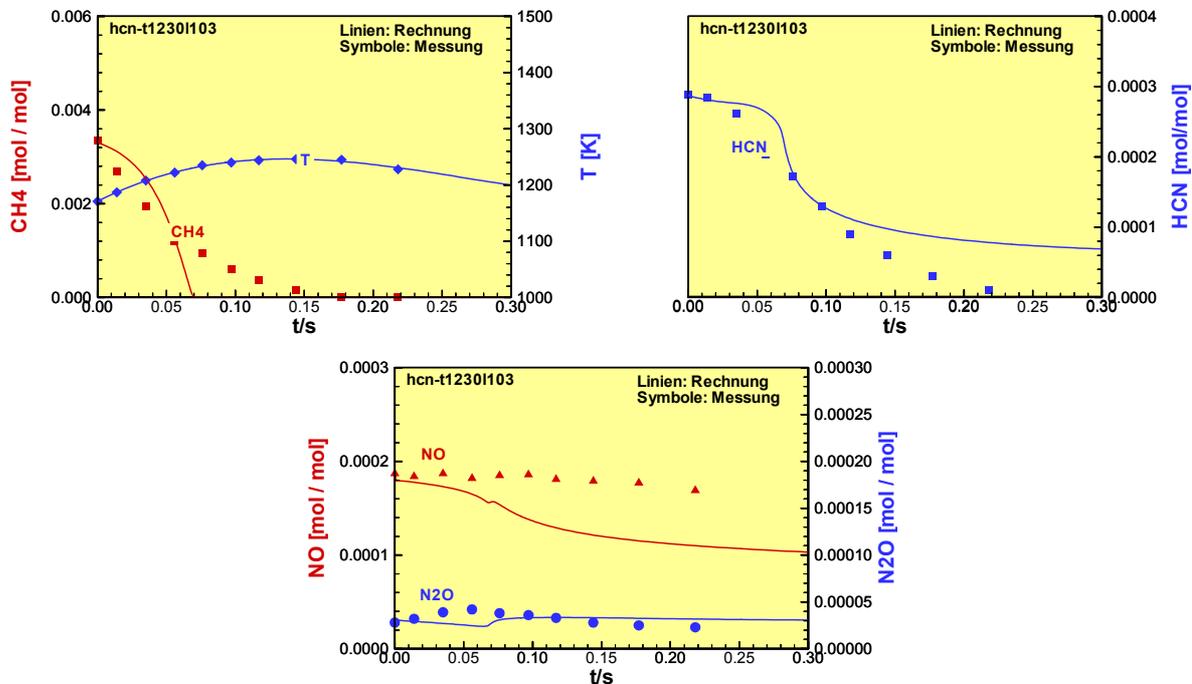


Abbildung 9: Konzentrationsverläufe beim Abbau von Cyanwasserstoff

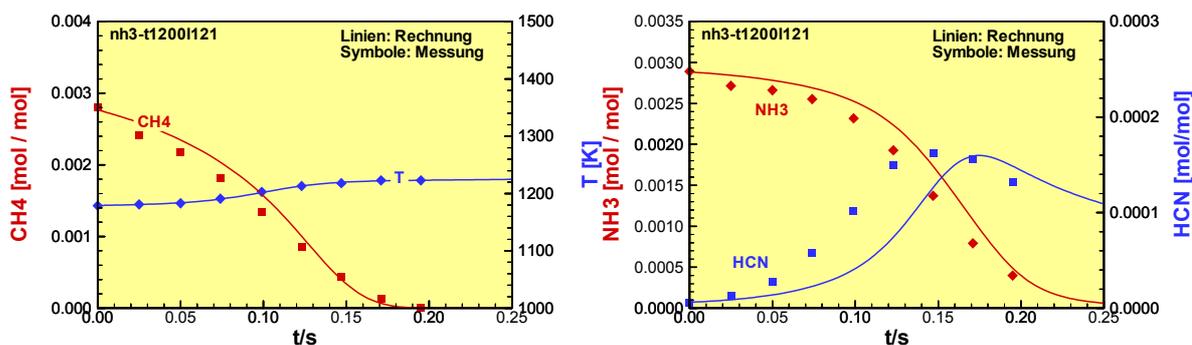


Abbildung 10: Konzentrationsverläufe beim Abbau von Ammoniak

Ein weiteres Problem betrifft den Ammoniakabbau. Dieser wird im Niedertemperaturbereich etwas zu langsam berechnet, was durch die Modifikation von R1 bis R7 noch verstärkt wurde. Eine Sensitivitätsanalyse bezüglich der  $NH_3$ -Abbauzeit ergab einen großen Einfluss von Reaktion R8 bei niedrigen Temperaturen, der bei höheren Temperaturen nicht mehr besteht. Daher eignet sich diese Reaktion besonders für eine Modifikation. Mittels einer Reaktionsflussanalyse konnte festgestellt werden, dass R8 rückwärts abläuft. Die dadurch entstandene

Rückführung im NH<sub>3</sub>-Abbaupfad sorgt schließlich für die unerwünschte Verlangsamung des Ammoniakabbaus. Neuere QRRK-Analysen von Dean und Bozzelli (2000) mit aktualisierten thermodynamischen Parametern ergaben kleinere Raten der Rückreaktion. Aus diesem Grund wurden diese neueren Daten in den Mechanismus von Glarborg übernommen, was zu einer guten Vorhersage des Ammoniakabbaus im Niedertemperaturbereich führte (Abbildung 11).

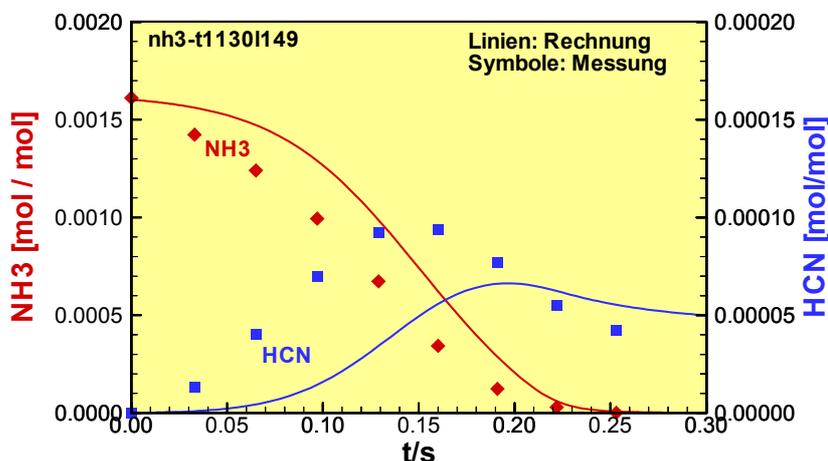


Abbildung 11: Abbau von Ammoniak bei 1130 K

Zur Beschleunigung der Umwandlung von Ammoniak zu Cyanwasserstoff unter Luftmangel wurden die kinetischen Daten der Reaktionen R9 bis R16 verändert. R9 - R13 sind reine Kohlenwasserstoffreaktionen von C<sub>2</sub>-Spezies. Die nur leichten Modifikationen bewirken hier unter anderem eine Erhöhung der CH<sub>3</sub>-Konzentration, die wiederum beschleunigend auf den HCN-Bildungspfad über Methylamin wirkt. Der HCN-Abbau zu NCO über das Zwischenprodukt Acetonitril (R15, R16) wurde abgeschwächt. Dieser Abbaupfad ist in keinem der anderen Reaktionsmechanismen enthalten, weshalb seine Existenz und erst recht seine Kinetik als unsicher angesehen werden kann. Die kurzzeitige Abnahme der HCN-Konzentration bei kleinen Verweilzeiten unter Luftmangel (Abbildung 4 rechts) ist auf diesen Pfad zurückzuführen, weshalb eine Abschwächung sinnvoll erscheint. In Abbildung 12 sind die neu berechneten NH<sub>3</sub>- und HCN-Konzentrationen dargestellt, die eine zufrieden stellende Übereinstimmung mit den gemessenen Verläufen aufweisen.

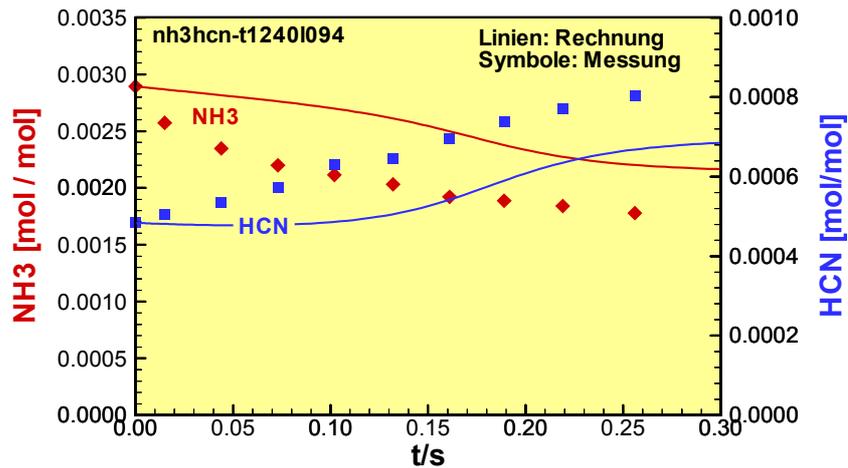


Abbildung 12: Umwandlung von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HCN}$  bei Luftzahlen kleiner eins

Die Modifikationen von R17 - R20 dienen vor allem der Anpassung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen. Bei höheren Temperaturen wurden die zu großen  $\text{N}_2\text{O}$ -Werte durch Verstärkung der Abbaureaktion R17 verbessert. Bei niedrigen Temperaturen konnte eine Erhöhung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Werte durch Verstärkung von R19 sowie der Bildungsreaktion R18 erreicht werden. R19 liefert das Zwischenprodukt  $\text{NH}$ , das für die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  über  $\text{NO} + \text{NH}$  von Bedeutung ist. Die Abschwächung von R20 hat eine leichte Verzögerung der  $\text{NO}$ -Bildung bei niedrigeren Temperaturen zur Folge. Die Abbildungen 13 und 14 zeigen die  $\text{NO}$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen unter Berücksichtigung dieser Modifikationen, wobei die Vorhersage der experimentellen Daten zufrieden stellend ist.

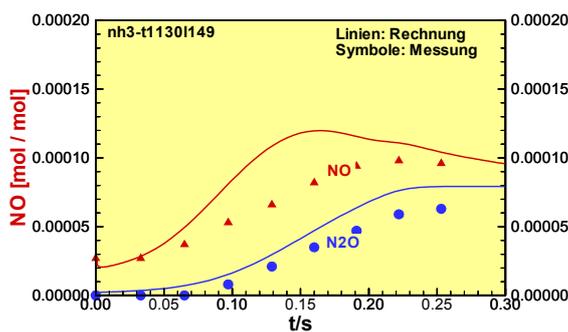


Abbildung 13:  $\text{NO}$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung bei 1130 K

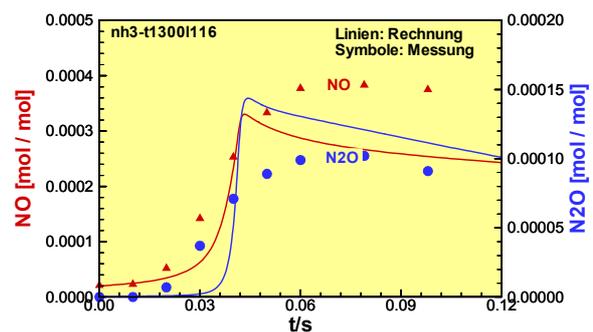


Abbildung 14:  $\text{NO}$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung bei 1300 K

Das modifizierte Modell ist nun in der Lage alle Charakteristiken der gemessenen Verläufe recht genau wiederzugeben. Es sei zum Schluss noch einmal darauf hingewiesen, dass alle Modifikationen innerhalb des von Baulch et al. (1994) und Leeds (2001) vorgeschlagenen

Toleranzbereiches liegen.

### Untersuchungen zum Abbau von Pyrrol und Caprolactam

Für die Berechnung des Pyrrolabbaus wurde der modifizierte Glarborg-Mechanismus mit dem Pyrrol-Mechanismus von Martoprawiro et al. (1999) ergänzt. Die Berechnungen zeigen einen viel zu langsamen Pyrrolabbau unter allen untersuchten Bedingungen im Vergleich zu den Messungen (Abbildung 15). Der Abbau des zusätzlich zugeführten Methans wird sehr gut wiedergegeben.

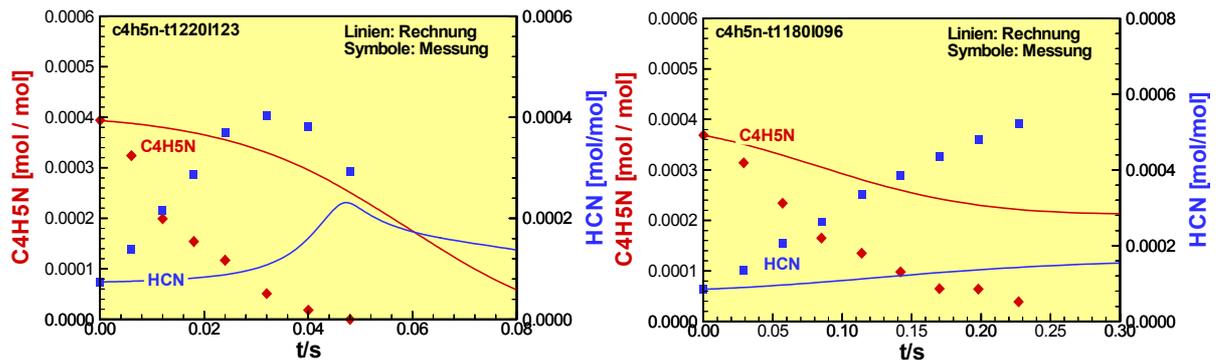


Abbildung 15: Messungen und Berechnungen zum Abbau von Pyrrol

Eine Beschleunigung des Pyrrolabbaus konnte durch Modifikation von zwei Reaktionen im Pyrrolteilmechanismus erreicht werden. Eine Sensitivitätsanalyse identifizierte die Ringaufschlussreaktion sowie die HCN-Abspaltungsreaktion als die wichtigsten hinsichtlich des Pyrrolabbaus. Diese zwei Reaktionen wurden um den Faktor 30 erhöht. Die Übereinstimmung von Messung und Rechnung ist recht gut (Abbildung 16).

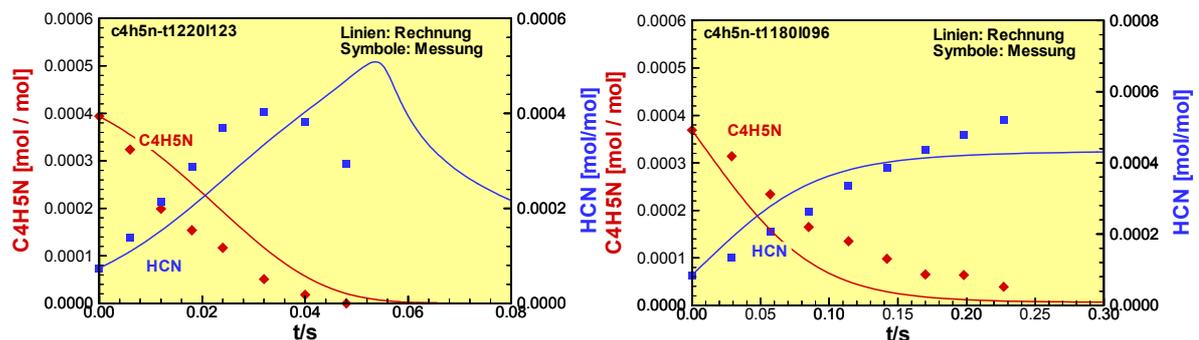


Abbildung 16: Pyrrolabbau berechnet mit dem modifizierten Mechanismus

Für den Caprolactamabbau wurde kein Mechanismus in der Literatur gefunden. Es wurde daher ein sehr einfacher Mechanismus in Anlehnung an das Pyrrolmodell abgeleitet. Die Tatsache, dass das Polymer Nylon 6 zunächst zum Monomer Caprolactam abgebaut wird (Ergebnis aus Teilprojekt 1), lässt darauf schließen, dass der Aufbruch des Polymers an der

Peptid-Bindung erfolgt. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch der Ringaufbruch des Caprolactammoleküls an der Peptid-Bindung stattfindet. Dies wird auch von Levchik et al. (1999) bestätigt. Als anschließende Reaktion wurde die Abtrennung von HCN aus der C6-Kette angenommen. Der Ringaufbruch und die anschließende HCN-Abspaltung sind auch typische Reaktionen im Pyrrolmechanismus. Die kinetischen Daten wurden daher auch in erster Näherung dem Pyrrol-Modell entnommen. Sie mussten aber noch angepasst werden. Für das aus der HCN-Abtrennung verbleibende C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CHO-Aldehyd wurde eine HCO-Abspaltung unterstellt. Diese Abspaltung ist auch bei kürzeren Ketten (z. B. bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO) zu beobachten (Dagaut (2000), Konnov (2000)). C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> reagiert schließlich gemäß des Buthan-Mechanismus von Dagaut (2000) ab. Geschwindigkeitsbestimmend für den Caprolactamabbau ist der Ringaufbruch, die Folgereaktionen wurden als entsprechend schnell angenommen. Die Übereinstimmung von Messungen und Berechnungen, die mit dem oben beschriebenen Mechanismus durchgeführt wurden, ist sehr gut (Abbildung 17).

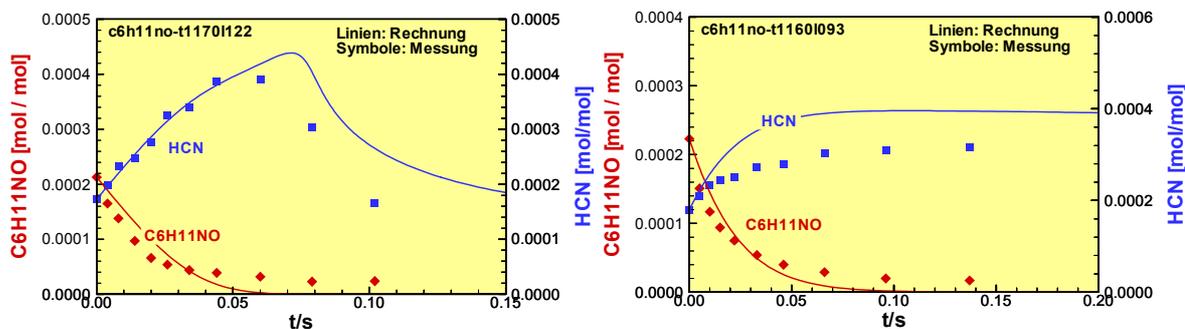


Abbildung 17: Messungen und Berechnungen zum Abbau von Caprolactam

### Berechnungen zum Einfluss von Chlor

Bei der Abfallverbrennung werden auch chlorhaltige Stoffe wie zum Beispiel PVC verbrannt, wodurch auch Chlorverbindungen in die Gasphase gelangen und dort am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Es ist bekannt, dass Chlor katalytisch bei der Radikalenrekombination wirkt und damit eine inhibierende Wirkung auf den Reaktionsumsatz besitzt. Aus diesem Grund wurde der Gesamtmechanismus mit einem Chlormodell ergänzt. Es wurden Berechnungen mit Zugabe von Chlor durchgeführt und überprüft ob bzw. ab welcher Konzentration ein nennenswerter Einfluss des Chlors auf die Reaktionen besteht. Der verwendete Kohlenwasserstoff-Chlor-Mechanismus stammt von Leylegian et al. (1998) und wurde noch mit 18 Reaktionen, die die direkte Interaktion von Chlor- und Stickstoffspezies beschreiben, erweitert. Es zeigte sich, dass mit Zugabe von Chlor eine gewisse Induktionszeit auftritt. Während des Abbaus von CL<sub>2</sub> zu HCL werden alle anderen Reaktionen abgeschwächt. Eine Erhöhung der CL<sub>2</sub>-Zugabe hat auch eine Vergrößerung dieser Induktionszeit zur Folge. Der Einfluss ist aber sehr gering; bei einer anfänglichen CL<sub>2</sub>-Konzentration von 500 ppm vergrößern sich die

Reaktionszeiten lediglich um 10 bis 15 %. Eine Beeinflussung der Kinetik durch HCL tritt für Konzentrationen unterhalb 1000 ppm so gut wie nicht auf. Gemäß dieser Abschätzung ist also bei typischen HCL-Konzentrationen von ca. 500 ppm, wie sie bei der Abfallverbrennung im Rohgas nach dem Feuerraum vorkommen, die Wirkung von Chlor (HCL oder CL<sub>2</sub>) auf die erstellte Kinetik vernachlässigbar.

#### Vereinfachung des Gesamtmechanismus

Teilprojekt 3 beschäftigt sich unter anderem mit der Erstellung eines numerischen Feuerraummodells. Dafür wird natürlich das reaktionskinetische Modell aus diesem Teilprojekt benötigt. Um die Rechenzeit mit dem Feuerraummodell zu verkürzen ist es erforderlich den detaillierten Gesamtmechanismus so weit wie möglich zu vereinfachen. Die Vereinfachung des Mechanismus erfolgte in zwei Schritten. Der erste Schritt bestand in der Eliminierung unwichtiger Reaktionen und Spezies mittels Reaktionsflussanalysen. Der zweite Schritt war die Einführung von Quasistationaritätsbedingungen (Warnatz et al. (2001)).

Bei der hier durchgeführten integralen Reaktionsflussanalyse wurden zunächst die Nettoreaktionsraten der einzelnen Reaktionen über der betrachteten Verweilzeit aufintegriert und die umsatzstärkste Reaktion sowohl der H/C/O-Chemie als auch der Stickstoffchemie bestimmt. Bei der Kohlenwasserstoffchemie ergab sich die Reaktion  $\text{CO} + \text{OH} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  als die wichtigste. Alle reinen Kohlenwasserstoff-Reaktionen mit einem kleineren Umsatz als 2 % von obiger Reaktion wurden daraufhin aus dem Mechanismus eliminiert. Die wichtigste Reaktion in der Stickstoffchemie ist  $\text{NH}_3 + \text{OH} \Rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Umsatzgrenze unterhalb derer unwichtige Stickstoff-Reaktionen eliminiert wurden lag ebenfalls bei 2 % der oben genannten wichtigsten Stickstoff-Reaktion. Die Eliminationsgrenzen sind so gewählt worden, dass sich noch eine gute Übereinstimmung der Rechenergebnisse der beiden Mechanismen (detailliert und reduziert) ergab. Der so vereinfachte Mechanismus enthält schließlich noch 74 Spezies und 191 Reaktionen. Der Vergleich des reduzierten mit dem detaillierten Mechanismus anhand der berechneten Konzentrationsprofile wichtiger N-Spezies zeigt unter allen Bedingungen eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Einführung von Quasistationaritätsbedingungen wurde nicht am teilreduzierten Gesamtmechanismus durchgeführt. Da Teilprojekt 3 für die Feuerraumberechnungen ein reaktionskinetisches Modell benötigte, konnte dafür nur ein teilweise modifizierter Glarborg-Mechanismus verwendet werden, der nach Eliminierung unwichtiger Reaktionen noch 46 Spezies und 151 Reaktionen besass.

Zur Identifizierung der quasistationären Spezies wurden Umsatzratenanalysen durchgeführt. Das bedeutet, es wurde überprüft, für welche Spezies die Produktionsraten und die Abbauraten nahezu übereinstimmen und somit die Nettoumsatzrate verschwindet. Dies wurde für die gesamte berechnete Verweilzeit sowie für die bei der Abfallverbrennung wichtigen Parameterbereiche (Luftzahl, Temperatur,...) durchgeführt. Dabei stellten sich die folgenden 15 Spe-

zies als nicht quasistationär heraus: O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, N<sub>2</sub>. Für alle anderen Spezies konnten Quasistationaritätsbedingungen formuliert werden.

Dies soll hier exemplarisch für die Spezies CN gezeigt werden. CN wird in den folgenden 4 Reaktionen umgesetzt:

1.  $\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{CN} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{O}$
3.  $\text{CN} + \text{HNCO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NCO}$
4.  $\text{CH}_2\text{CN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CN}$

CN ist quasistationär, was bedeutet, dass dessen Umsatzrate, gegeben als die Summe der mit den stöchiometrischen Koeffizienten gewichteten Reaktionsraten, verschwinden muss (Gleichung 5).

$$\frac{d[\text{CN}]}{dt} = w_1 - w_2 - w_3 + w_4 = 0 \quad (5)$$

Die einzelnen Reaktionsraten lassen sich nun wiederum als Differenz von Vorwärts- und Rückreaktion wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_{1F} [\text{HCN}] [\text{OH}] - k_{1R} [\text{CN}] [\text{H}_2\text{O}] \\ w_2 &= k_{2F} [\text{CN}] [\text{O}_2] - k_{2R} [\text{NCO}] [\text{O}] \\ w_3 &= k_{3F} [\text{CN}] [\text{HNCO}] - k_{3R} [\text{HCN}] [\text{NCO}] \\ w_4 &= k_{4F} [\text{CH}_2\text{CN}] [\text{O}] - k_{4R} [\text{CH}_2\text{O}] [\text{CN}] \end{aligned}$$

Setzt man nun diese ausgeschriebenen Reaktionsraten in Gleichung 5 ein und löst diesen Ausdruck nach der CN-Konzentration auf, so erhält man eine Berechnungsgleichung für die CN-Konzentration (Gleichung 6).

$$[\text{CN}] = \frac{k_{1F} [\text{HCN}] [\text{OH}] + k_{2R} [\text{NCO}] [\text{O}] + k_{3R} [\text{HCN}] [\text{NCO}] + k_{4F} [\text{CH}_2\text{CN}] [\text{O}]}{k_{1R} [\text{H}_2\text{O}] + k_{2F} [\text{O}_2] + k_{3F} [\text{HNCO}] + k_{4R} [\text{CH}_2\text{O}]} \quad (6)$$

Solche Berechnungsgleichungen lassen sich für die Konzentrationen aller quasistationären Spezies aufstellen. Die Ermittlung der Konzentrationen muss jedoch iterativ erfolgen, da in den Bestimmungsgleichungen auch quasistationäre Spezies vorkommen. Mit den berechneten Konzentrationen und den Konzentrationen der nicht quasistationären Spezies lassen sich schließlich die Reaktionsraten der einzelnen Reaktionen berechnen und somit auch die gesuchten Umsatzraten der nicht quasistationären Spezies. Berechnungen der Konzentrationsverläufe mit dem so erhaltenen Mechanismus zeigen eine gute Übereinstimmung mit Berechnungen des detaillierten Mechanismus. Es bleibt zu bemerken, dass die Reaktionszeitmaße mit dem reduzierten Mechanismus leicht kürzer berechnet werden als mit dem detaillierten.

Der so reduzierte Mechanismus mit den quasistationären Spezies sowie der teilreduzierte Gesamtmechanismus wurden an das Teilprojekt 3 weitergegeben.

## Zusammenfassung

Ziel dieses Teilprojektes war die Erstellung eines reaktionskinetischen Modells zur Beschreibung der Umwandlung von N-haltigen Primärprodukten in der Gasphase einer Abfallverbrennungsanlage. Da in der Literatur keine zuverlässigen Modelle gefunden wurden und auch keine geeigneten Messdaten zur Verfügung standen wurden eigene Experimente unter typischen Abfallverbrennungsbedingungen durchgeführt, um eine Datenbasis für die Validierung der Modelle aus der Literatur zu schaffen. Dazu wurde ein turbulent durchströmter, isotherm betreibbarer Rohrreaktor in halbtechnischem Maßstab (Länge: 2,4 m, Durchmesser 0,1 m) aufgebaut, der eine maximale Verweilzeit von 0,5 s ermöglicht. Mit einer stufenlos verstellbaren Sonde war es möglich, beliebig genau aufgelöste Konzentrationsprofile aufzunehmen. Die untersuchten N-haltigen Spezies waren die Hauptpyrolyseprodukte  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  sowie die Nebenprodukte Pyrrol, Caprolactam,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ .

Auf Basis dieser Messdaten wurden dann 7 detaillierte Mechanismen aus der Literatur miteinander verglichen, die die N-Chemie ohne Pyrrol und Caprolactam beschreiben sollen. Es zeigte sich, dass die Mechanismen von Dean and Bozzelli (2000), Konnov (2000), LLNL (1998) und GRI 3.0 (1999) unter fast allen untersuchten Bedingungen viel zu schnelle Reaktionszeitmaße aufwiesen und die Endkonzentrationen von  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  sehr unterschiedlich waren sowie sehr stark von den Messdaten abwichen. Mit den Mechanismen von Leeds (2001), Glarborg et al. (1998) und Dagaut (2000) konnten die Reaktionszeitmaße und die Stickoxidemissionen bei den Experimenten teilweise recht gut berechnet werden, wobei der Mechanismus von Glarborg die besten Ergebnisse lieferte.

Dieser Mechanismus wurde mit Teilmodellen zur Beschreibung des Pyrrol- und Caprolactamabbaus ergänzt. Unterschiede von Messung und Rechnung wurden schließlich durch Modifikationen im Gesamtmechanismus, die auf Grundlage von Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen durchgeführt wurden, beseitigt. Eine der wichtigsten Modifikationen war die Einführung eines Teilmechanismus, der die  $\text{HCN}$ -Bildung über das Zwischenprodukt Methylamin beschreibt. Die anderen Modifikationen bezogen sich auf die kinetischen Daten einzelner Reaktionen, die entweder von anderen Mechanismen übernommen worden sind oder im Rahmen vorgegebener Toleranzen verändert wurden. Berechnungen mit dem endgültigen Gesamtmechanismus zeigten eine recht gute Übereinstimmung mit den Messungen.

Aufgrund der hohen Anzahl an Elementarreaktionen wurde der Mechanismus mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen noch vereinfacht. Dabei wurden alle Reaktionen, deren Nettoumsatz unter einer bestimmten Grenze lagen, eliminiert. Der so erhaltene Mechanismus besitzt schließlich noch 191 Reaktionen und 74 Spezies. Ein weiterer Reduktionsschritt war die Einführung von Quasistationaritätsbedingungen, wodurch eine Reduktion auf nur noch 15 zu betrachtende Hauptspezies erreicht werden konnte. Beide reduzierten Modelle wurden Teilprojekt 3 zur Verfügung gestellt.

## Literatur

B. **Bartenbach** (1998): Untersuchungen zur Rußoxidation unter den Bedingungen turbulenter Diffusionsflammen, Dissertation, Universität Karlsruhe

D. L. **Baulch**, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, TH. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz (1994): Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling: Supplement 1, Combustion and Flame 98: 59-79

P. **Dagaut**, J. Luche, M. Cathonnet (2000): Reduction of NO by n-butane in a JSR: Experiments and kinetic modeling, Energy and Fuels, 14,712-719

A. M. **Dean** und J. W. Bozzelli (2000): Combustion Chemistry of Nitrogen, Combustion Chemistry II, W.C. Gardiner, Jr., Editor, Springer-Verlag

P. **Glarborg**, M.U. Alzueta, K. Dam-Johansen, J.A. Miller (1998): Kinetic Modelling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor, Combustion and Flame, 115:1-27

P. **Glarborg**, J. A. Miller (1994): Mechanism and Modelling of Hydrogen Cyanide Oxidation in a Flow Reactor, Combustion and Flame 99:475-483

**GRI 3.0**, Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin (1999): [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

K. J. **Hughes**, A. S. Tomlin, E. Hampartsoumian, W. Nimmo, I. G. Zsely, M. Ujvari, T. Turanyi, A. R. Clague, M. J. Pilling (2001): An Investigation of Important Gas-Phase Reactions of Nitrogenous Species from the Simulation of Experimental Measurements in Combustion Systems, Combustion and Flame 124:573-589

H. **Hunsinger**, K. Jay, J. Vehlow, H. Seifert (1999): Investigations on the Combustion of Various Waste Fractions Inside a Grate Furnace, Proceedings from the 7th Annual North American Waste-to-Energy Conference, Hyatt Regency Tampa, Florida

**Kee**,R.J., Rupley,F.M., Miller,J.A. (1989): CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Sandia Report SAND89-8009

**Kolb**, T., Jansohn,P., and Leuckel, W. (1988). Reduction of NO<sub>x</sub> Emission in Turbulent

Combustion by Fuel-Staging / Effects of Mixing and Stoichiometry in the Reduction Zone, 22<sup>nd</sup> Symposium (International) on Combustion, pp. 1193, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA)

A. A. **Konnov** (2000): Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>

M. **Kopp** (1994): Erste orientierende Messungen an einem Kolbenströmungsreaktor zur Untersuchung von Stickoxidbildungsmechanismen unter Verbrennungsbedingungen, Seminararbeit, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik, Universität Karlsruhe

**Leeds** (2001): <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>

S. V. **Levchik**, E. D. Weil, M. Lewin (1999): Thermal decomposition of aliphatic nylons, Polymer International, 48:532-557

J. C. **Leylegian**, C. K. Law, H. Wang (1998): Laminar Flame Speeds and Oxidation Kinetics of Tetrachlormethane, 27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), 529-536

**LLNL**, Lawrence Livermore National Laboratory (1998): [http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion\\_home.html](http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html)

**Lutz**, A.E., Kee, R.J., Miller, J.A. (1988): SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis, Sandia Report SAND87-8248

M. **Martoprawiro**, G. B. Bacskay and J. C. Mackie (1999): Ab Initio Quantum Chemical and Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis Kinetics of Pyrrole, J. Phys. Chem. A, 103, 3923-3934.

T. **Otake**, E. Kuniguta (1958): Kagaku Kogaku 22, 144

M. **Riegel** (1992): Untersuchungen und Optimierung der Einmischung von Gasen in eine Kolbenströmung, Seminararbeit, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik, Universität Karlsruhe

L. **Sørum**, Ø. Skreiberg, P. Glarborg, A. Jensen, K. Dam-Johansen (2001): Formation of NO from Combustion of Volatiles from Municipal Solid Waste, Combustion and Flame, 123:195-

D. **Stapf** (1998): Experimentell basierte Weiterentwicklung von Berechnungsmodellen der NO<sub>x</sub>-Emission technischer Verbrennungssysteme, Dissertation, Universität Karlsruhe

V. J. **Wargadalam**, G. Löffler, F. Winter, H. Hofbauer (2000): Homogeneous Formation of NO and N<sub>2</sub>O from Oxidation of HCN and NH<sub>3</sub> at 600-1000°C, Combustion and Flame, 120:465-478

J. **Warnatz**, U. Maas, R. W. Dibble (2001): Verbrennung (3. Auflage), Springer Verlag

C. Y. **Wen**, L. T. Fan (1975): Models for Flow Systems and Chemical Reactors, Marcel Dekker, New York, 149

K. R. **Westerterp**, W. P. M. van Swaaij, A. A. C. M. Beenackers (1984): Chemical Reactor Design and Operation, John Wiley & Sons, 183-185

### **Teilprojekt 3: „Numerisches Feuerraummodell“**

*Koordinator TP3: Dr. L. Krebs, Forschungszentrum Karlsruhe, IKET*

#### **3 – A Modellierung und numerische Simulation der Verbrennungsvorgänge in einem bewegten Festbett**

*Dr. L. Krebs, Dr. E. Schröder, Dr. B. Peters<sup>\*)</sup>, Dr. A. Dziugys<sup>\*\*)</sup>; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kern- und Energietechnik; <sup>\*)</sup> AVL, Graz; <sup>\*\*)</sup> Lithuanian Energy Institute, Laboratory of Combustion Processes, Kaunas, Lithuanian*

##### Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten zur Modellierung und numerischen Simulation der Verbrennungsvorgänge in einem bewegten Festbett wurde ein Modellkonzept erarbeitet, Peters, 2003, bei dem unter Verwendung mikrokinetischer Daten von Einzelpartikeln der Gesamtprozess nachgebildet wird. Die wesentlichen Merkmale der aus dem Abbrand der Einzelpartikel entwickelten Modelle für die verschiedenen Phasen des Verbrennungsprozesses werden beschrieben und ein Vergleich der Messergebnisse eines Holzhackschnitzelexperiments an der Pilotanlage TAMARA mit Simulationsrechnungen vorgestellt. Ebenso wird ein neuartiges Bewegungsmodell zur Simulation der auf dem bewegten Rost ablaufenden Vermischungs- und Entmischungsvorgänge beschrieben. Die Kopplung des Bewegungsmodells und des Abbrandmodells zusammen mit den in den Teilprojekten 1 und 2 entwickelten Modellen zur Freisetzung von Brennstoffstickstoff konnte jedoch im zur Verfügung stehenden Zeitrahmen nicht fertiggestellt erreicht werden. Daher wurden die Brennstoffstickstoffmodelle parallel hierzu in ein vom CUTEC-Institut entwickeltes integrales Festbettmodell implementiert und erste Modellrechnungen durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 3 – B beschrieben.

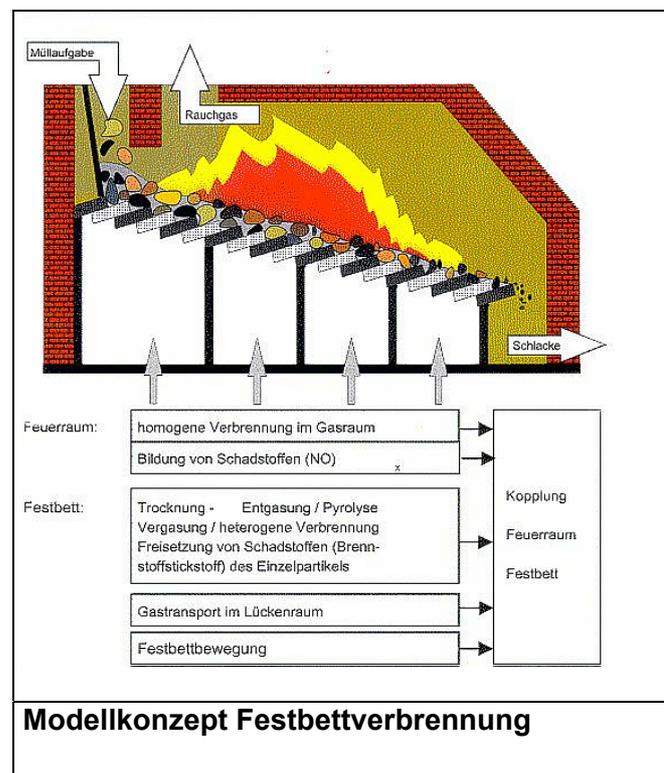
##### Ziel und Vorgehensweise

Das Ziel der Arbeiten im Teilprojekt 3 ist die Modellierung und die numerische Simulation des Verbrennungsvorgangs im Feuerraum von Abfallverbrennungsanlagen im Hinblick auf die primärseitige Stickoxidminderung im Abgas. Hierzu wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Simulation der Festbettverbrennung und –bewegung mit Einzelpartikelmodellen unter Verwendung vorhandener mikrokinetischer Daten
- Implementierung zusätzlicher Modelle (z.B.: Umsetzung Brennstoffstickstoff, Kopplung mit dem Gasraum) und Erweiterung bezüglich unterschiedlicher Brennstoffe und Geometrien
- Verifizierung der Teilmodelle unter Verwendung experimenteller Daten aus dem Teilprogramm 5.

## Modellkonzept

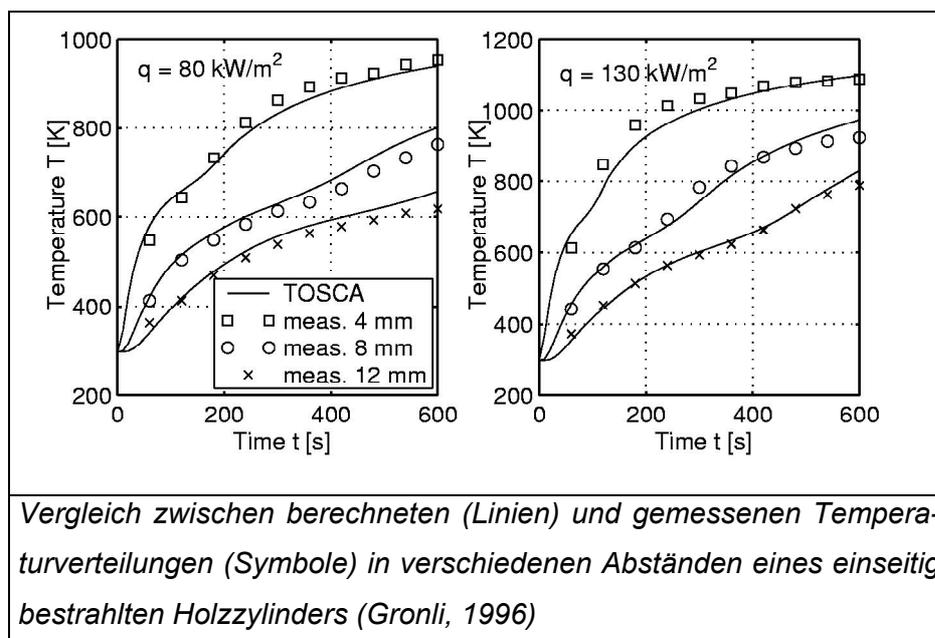
Wegen der Vielfalt der in einem Festbett gleichzeitig ablaufenden Prozesse, werden in einem ersten Ansatz für die Modellbildung nur die für den Gesamtprozess signifikanten Zustandsgrößen berücksichtigt. Dazu gehören sowohl die die Energiebilanz bestimmenden Größen wie Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld im Festbett und im Brennraum als auch die Konzentrationen der für die Verbrennung wesentlichen Spezies. Sie alle steuern die Energiefreisetzung im Brennraum. Die lokal unterschiedlichen Temperaturen stellen die treibende Kraft für die chemische Umsetzung dar, während das Strömungsfeld die Verteilung und Verweilzeit der einzelnen Komponenten bestimmt. Die Kenntnis von Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung im Brennraum und im Festbett bildet eine tragfähige Basis, um in einem darauf aufbauenden Schritt Entstehung und Zerstörung von Schadstoffen im Feuerraum gezielt zu untersuchen. Um schon während der Auslegung einer Anlage Aussagen über Betriebsverhalten, sicherheitstechnische Fragen oder Schadstoffausstoß machen zu können oder auch während des Betriebs die Wirkung von Änderungen abschätzen zu können, muss ein möglichst genaues Modell des o.g. Gesamtprozesses erstellt werden. Die Simulation der Festbettverbrennung erfordert Teilmodelle für die chemisch physikalische Umsetzung der Festbettpartikel durch Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und heterogene Verbrennung sowie für die Bewegung der Partikel im Festbett. Voraussetzung für eine solche Vorgehensweise ist die Annahme, dass sich der Gesamtprozess als Summe der Teilprozesse beschreiben lässt. In der folgenden Abbildung sind die für die Entwicklung des Modellkonzepts einer Müllverbrennungsanlage erforderlichen Teilmodelle angegeben.



## Partikelabbrandmodell

Das Partikelabbrandmodell beschreibt den thermischen Umsatz von Einzelpartikeln für verschiedene Geometrien, Materialien und Prozesse. Die Partikel können in eindimensionale Kugeln sowie zweidimensionale Zylinder und Platten unterschiedlicher Größe eingeteilt werden. Eine entsprechende Zahl von Partikeln bildet das Festbett nach. Die Teilmodelle sind für organische Stoffe (Holz, Kunststoffe, etc.), Inertstoffe und Metalle als zu untersuchende Materialien ausgelegt. Durch Anwendung der instationären Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, und Energie auf die die thermischen Umsetzung beschreibenden Teilmodelle wird der Verlauf von Aufheizung, Trocknung, Pyrolyse, Vergasung und heterogener Verbrennung bestimmt. Die Kopplung zu der die Partikel umgebende Gasphase erfolgt durch Wärme und Stofftransport, zu den Nachbarpartikeln durch Wärmeleitung und Strahlung. Die programmtechnische Realisierung wird mit dem im IKET in Entwicklung befindlichen Software-Paket TOSCA (Tools of Object-Oriented Software for Continuum-Mechanics Applications) ausgeführt. Die objekt-orientierte Rechentechnik eignet sich hierfür in besonderer Weise, da jedes Teilsystem als eigenständiges Modell innerhalb der Klassenhierarchie entwickelt und getestet werden kann. Die Kopplung zwischen den einzelnen Modellen wird durch eine geeignete Schnittstelle hergestellt.

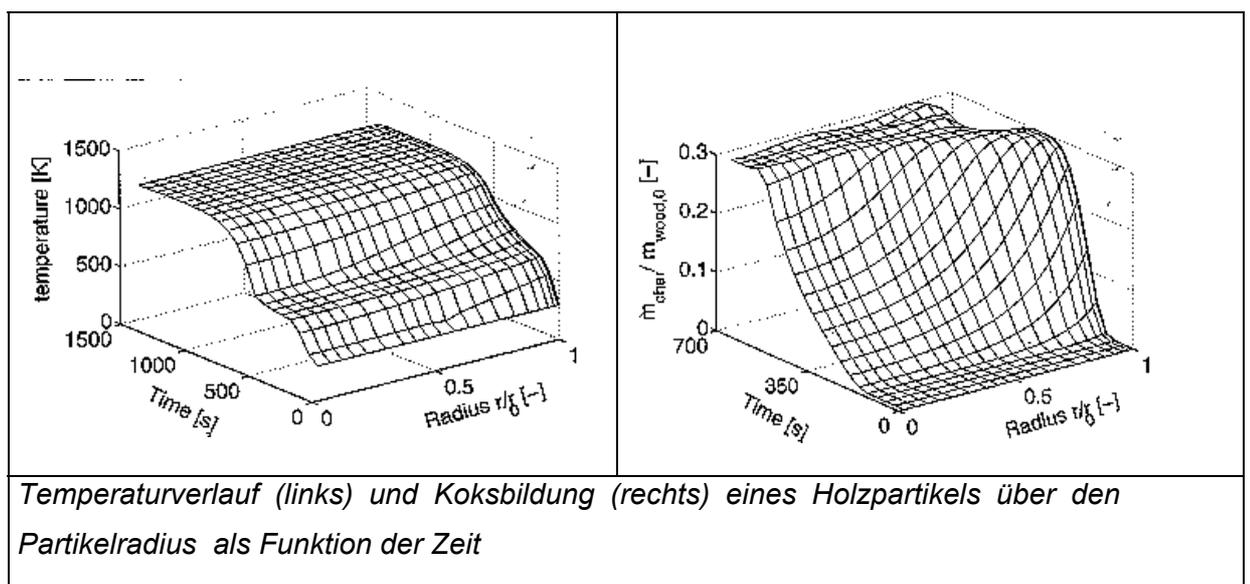
In der folgenden Abbildung sind während des Pyrolysevorgangs gemessene Temperaturen (Gronli 1996) in verschiedenen Abständen von der Oberfläche einseitig bestrahlter zylindrischer Fichtenholzproben mit berechneten Temperaturverläufen des Partikelmodells (TOSCA) verglichen. Für beide Wärmestromdichten ist die Übereinstimmung zwischen berechneten (Li-



nien) und gemessenen Temperaturverteilungen (Symbole) für verschiedene Tiefen im Holzstück bemerkenswert gut.

Für die Beschreibung des **Vergasungsvorgangs** genügt es bei kleinen Kohlepartikeln je nach Porosität entweder das „reacting core“-Modell oder das „shrinking core“-Modell zu verwenden. Während beim reacting core Sauerstoff durch große Poren von Beginn an in das Partikelinnere eindringt und im gesamten Volumen gleichzeitig reagiert, findet beim shrinking core die Reaktion von außen nach innen verlaufend nacheinander an der Oberfläche einer dünnen Schicht statt. Das in TOSCA zur Beschreibung des Vergasungsvorgangs verwendete Modell stellt eine Kombination dieser beiden Grenzfälle dar, bei dem beginnend mit Reaktionen an der Oberfläche im weiteren Verlauf bei fortschreitender Vergasungsfront die Reaktion das noch nicht ausreagierte Partikelinneren insgesamt erfasst. Das kombinierte Modell entspricht dem hier betrachteten Verhalten von Holzpartikeln im Zentimeterbereich.

Die nächste Abbildung zeigt auf der linken Seite die mit TOSCA berechnete Temperaturverteilung und auf der rechten Seite die **Koksbildung** in Abhängigkeit von der Zeit über den auf den Anfangsradius bezogenen Partikelradius ( $r_0 = 0,02$  m). die Koksbildung beginnt nach etwa 100 Sekunden an der heißen Oberfläche des Partikels. Nach etwa 300 Sekunden erreicht die Koksbildung auch das Innere des Partikels. Nach Abschluss des Vergasungsvorgangs beträgt die Koksmasse etwa 30 % der ursprünglichen Holzmasse. Der Vergasungsprozess ist nach etwa 600 Sekunden abgeschlossen und die Temperatur so weit angestiegen, dass die Verbrennung beginnt. Die Partikeltemperatur steigt dadurch weiter auf etwa 1300 K an.

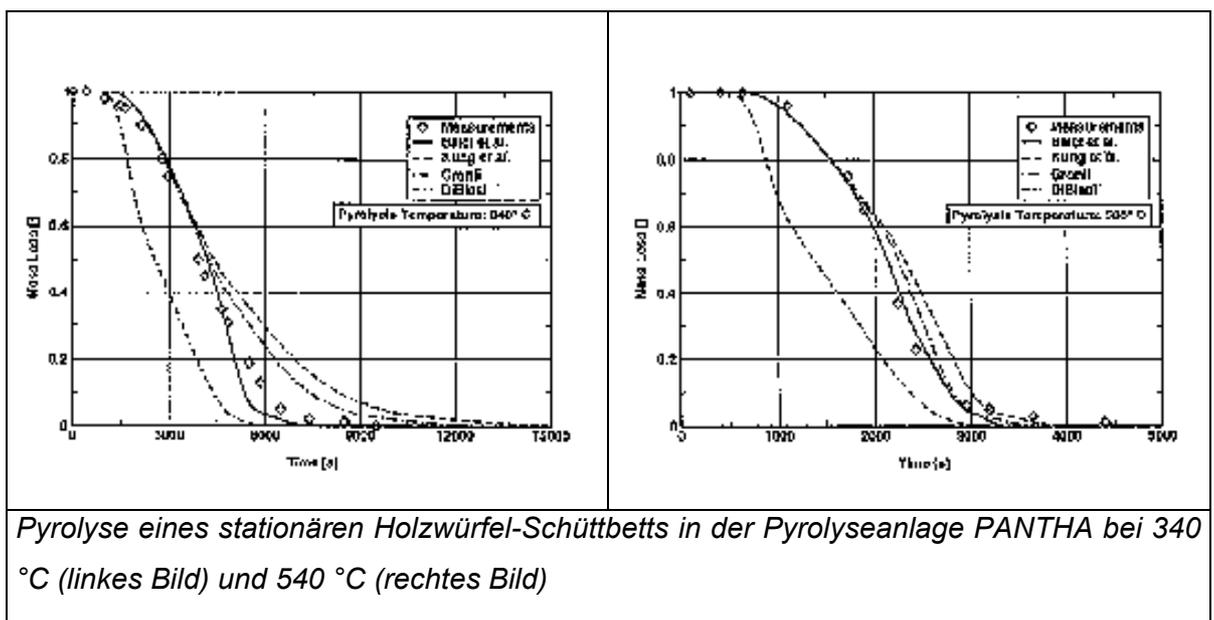


## Festbettabbrandmodell

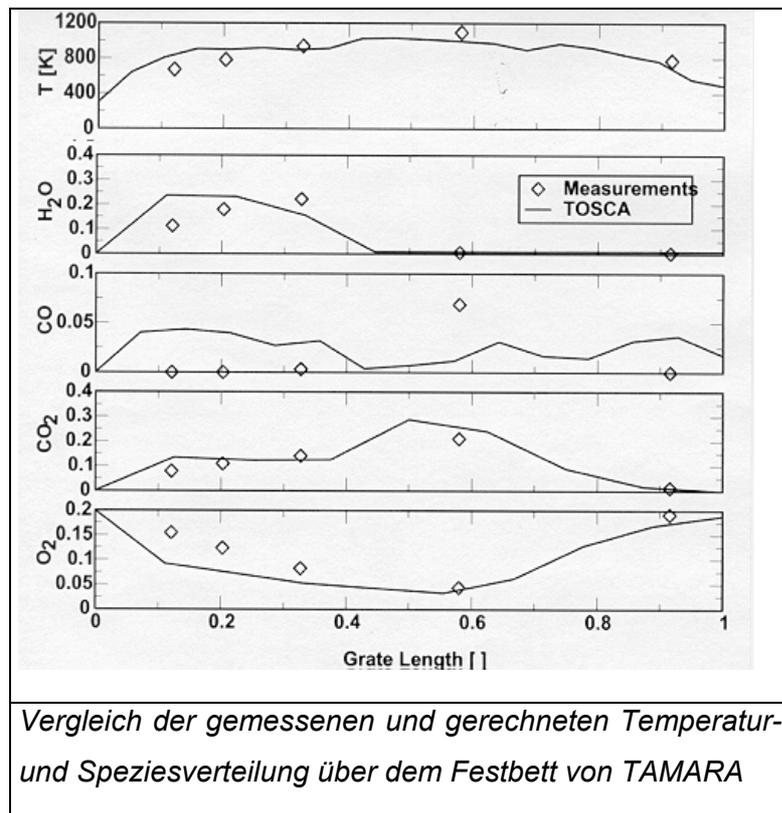
Wurde bisher der Pyrolyse- und Abbrandvorgang eines Einzelpartikels aufgezeigt, so wird im Folgenden die Pyrolyse eines Schüttbetts aus Holzpartikeln untersucht. Zur Beschreibung des Abbrandvorgangs in einem solchen Festbett ist zusätzlich zu den oben aufgeführten Teilmodellen für den Partikelabbrand die Modellierung der Strömung im Lückenraum und des Wärme- und Stoffaustauschs mit den umgebenden Partikeln erforderlich. Hierzu werden folgende Annahmen getroffen:

- Das Festbett besteht aus festen Partikeln und dem Lückenraum, das sind die zufällig verteilten Hohlräumen dazwischen
- Der Druckverlust über das Festbett wird mit der Darcy/Forchheimer - Beziehung für poröse Medien bestimmt
- Für die Gasphasenreaktionen wird eine Globalkinetik angenommen.
- Spezies und Energie werden an der Festbettoberfläche in die Brennkammer freigesetzt

Die Pyrolyseexperimente wurden in der Versuchsanlage PANTHA des IKET mit Holzwürfeln von 0,01 m Kantenlänge durchgeführt, Schröder, 1999,. Die nächste Abbildung zeigt den experimentell bestimmten Masseverlust der Holzwürfel im Vergleich zu den Rechenergebnissen mit vier verschiedenen Modellen als Funktion der Zeit (Symbole) bei Pyrolysetemperaturen von 340 °C (linkes Bild) und 530 °C (rechtes Bild). Das Einschrittmodell von Kung, 1972, liefert eine zufriedenstellende, das von Balci, 1993, die beste Übereinstimmung mit den Messungen. Ebenfalls zufriedenstellend ist das Dreischrittmodell nach Gronli, 1996, wohingegen das Zweischrittmodell von DiBlasi, 1994, eine zu große Pyrolyserate vorher-sagt.



Im nächsten Schritt wird der gesamte Verbrennungsvorgang von Holzpartikeln auf dem TAMARA - Rost mit dem stationären Festbettmodell simuliert. Die Untersuchungen schließen die Aufheizung, die Trocknung, die Pyrolyse und die Vergasung von Fichtenholzpartikeln mit  $d_0 = 0,004$  m Durchmesser ein, wobei das oben erwähnte Pyrolysemodell von Balci verwendet wird. Der anfängliche Feuchtigkeitsgehalt des Holzes beträgt  $x = 45\%$ , die Porosität  $\varepsilon = 0,56$  und die Betthöhe  $h = 0,1$  m sowie die Verbrennungslufttemperatur  $T_L = 300$  K bei einem Massenstrom  $45$  kg/h in der ersten und letzten Rostzone. Der Massenstrom durch die beiden mittleren Zonen ist doppelt so groß und liegt bei je  $90$  kg/h. Der auf das Festbett auftreffende mittlere Strahlungswärmestrom wird zu  $80$  kW/m<sup>2</sup> angenommen. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich von Modellrechnung und Messung an TAMARA für die Temperatur und einige leichtflüchtige Gase unmittelbar über dem Festbett. Die berechnete Gastemperatur (oberer Teil der Abbildung) steigt im ersten Viertel des Rostes im Vergleich zur Messung schneller an. Als Ursache hierfür ist die Annahme eines über das Festbett konstanten Wärmestroms anzusehen. Im weiteren Verlauf ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Temperaturen gut. Die aus dem Festbett entweichende Wasserdampfmenge (zweites Teilbild von oben) wird aus dem gleichen Grund in der Trocknungszone des Festbetts zunächst zu groß berechnet und fällt danach im Vergleich zur Messung auch stärker ab. Die Rechnung liefert in der Trocknungs- und Pyrolysezone für das aus dem Festbett entweichende Kohlenmonoxid erheblich größere Massenströme als gemessen wurden. Eine Ursache hierfür ist die durch die Globalkinetik berechnete direkte Umwandlung der Pyrolysegase in CO, während in Wirklichkeit Kohlenwasserstoffe aus dem Festbett freigesetzt werden und erst im Gasraum ab-



reagieren. Dies erklärt auch den in der Pyrolysephase im Vergleich zur Messung geringeren Sauerstoffgehalt (unterstes Teilbild). Der Kohlendioxidgehalt (zweitunterstes Teilbild) wird demgegenüber in guter Übereinstimmung mit der Messung bestimmt.

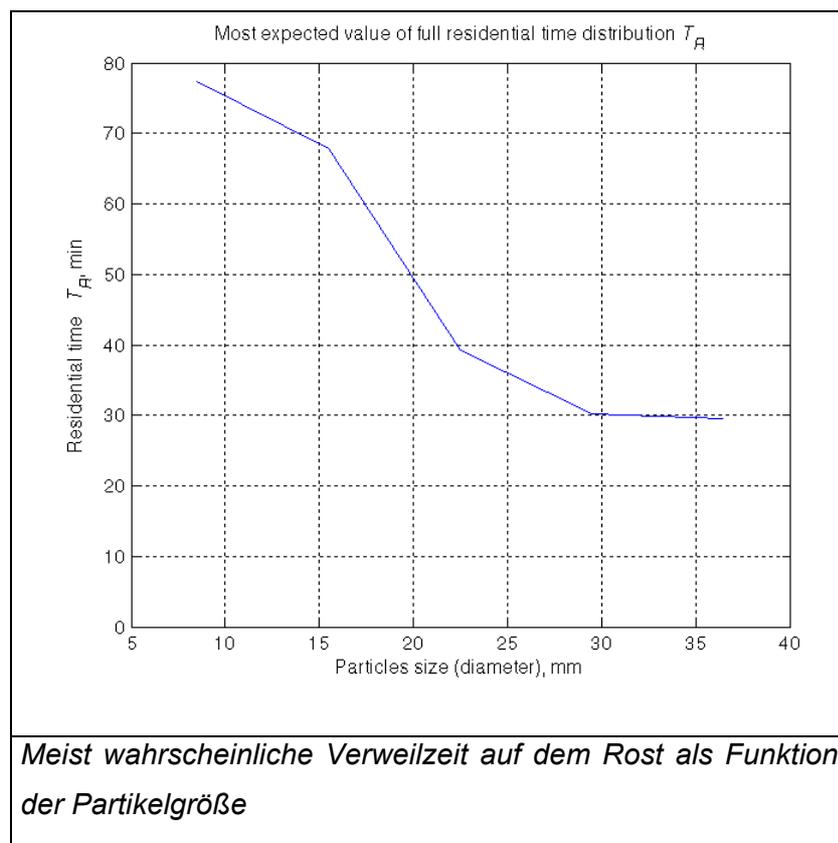
Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Modellierung des stationären Festbettabbrandes zu einer zufriedenstellenden ersten näherungsweise Berechnung führt, weitere Verbesserungen, insbesondere der Modellkinetik, jedoch wünschenswert und letztlich für eine praktische Anwendung auch erforderlich sind.

#### Partikeltransportmodell

Wie bereits beim Abbrand wird auch beim Transport eine Beschreibung des Festbetts mit Einzelpartikeln vorgenommen. Ziel des Partikeltransportmodells ist die Entwicklung einer Diskreten Elemente Methode (DEM), Dziugys, 2002, mit der die Bewegung von Brennstoffpartikeln unterschiedlicher Größe und Form sowie aus verschiedenen Materialien in Brennkammern von Rost- oder Drehrohröfen simuliert werden kann. Als Ergebnis einer ausführlichen Literaturrecherche über Modelle zur Bewegung granularen Materials wird ein zeitschrittbestimmter Algorithmus eingeführt, mit dem auch der Einfluss bewegter Ränder berücksichtigt werden kann. Die Methode ist in einem Lagrange Koordinatensystem formuliert, welches die Position und die Orientierung der Partikel als unabhängige Variablen benutzt. Sie ergeben sich aus der Zeitintegration der dreidimensionalen Newtonschen Bewegungsgleichung für jedes Partikel, auf das Kräfte und Momente angreifen, die für jeden Zeitschritt bestimmt werden müssen. Die viskoelastischen Kontaktkräfte enthalten normale und tangential Komponenten mit Dissipation und Reibung. Die Partikelformen werden durch Kreise,

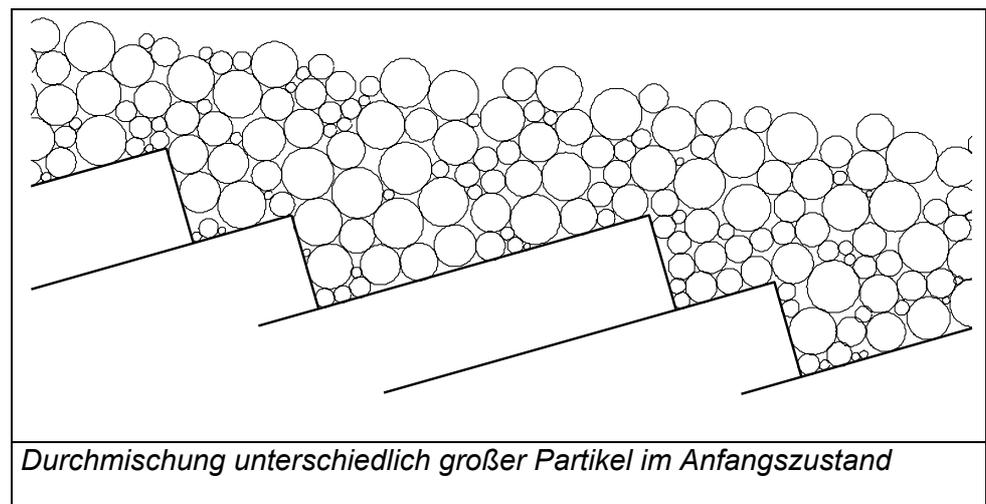
Ellipsen und Kugeln approximiert, wobei ein variables Verhältnis der Halbachsen die Vielfalt der verschiedenen Partikelformen in einer Brennkammer berücksichtigt. Die Überlappung der Partikel wird mit einem neu entwickelten Algorithmus beschrieben.

Zur Verifizierung wurde die Bewegung von insgesamt 800 Partikeln mit Durchmessern zwischen 0,005 m und 0,04 m auf dem TAMARA-Rost untersucht. Dabei wurde das TAMARA-Vorschubsystem hinsichtlich Geometrie und Bewegungsablauf detailliert nachgebildet und die Bahn jedes einzelnen Partikels auf dem Rost berechnet. Da einige, insbesondere kleine Partikel sich nur sehr langsam auf dem Rost vorwärts bewegen, werden nur solche Partikel betrachtet, die in 20 Minuten wenigstens eine Wegstrecke von 0,2 m zurücklegen. Auch werden nur Partikel berücksichtigt, die wenigstens fünf Minuten benötigen, um die gesamte Rostlänge zu überwinden. In den genannten Grenzen bewegen sich etwa 520 Partikel. Aus deren Verweilzeitverteilung kann als Funktion der Partikelgröße die jeweils meist wahrscheinliche Verweilzeit auf dem Rost bestimmt werden, wie in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist. Die meist wahrscheinlichen Verweilzeiten berechnen sich zu 42 –47 Minuten. Vergleichsmessungen an TAMARA stimmen mit ca. 45 Minuten gut überein.

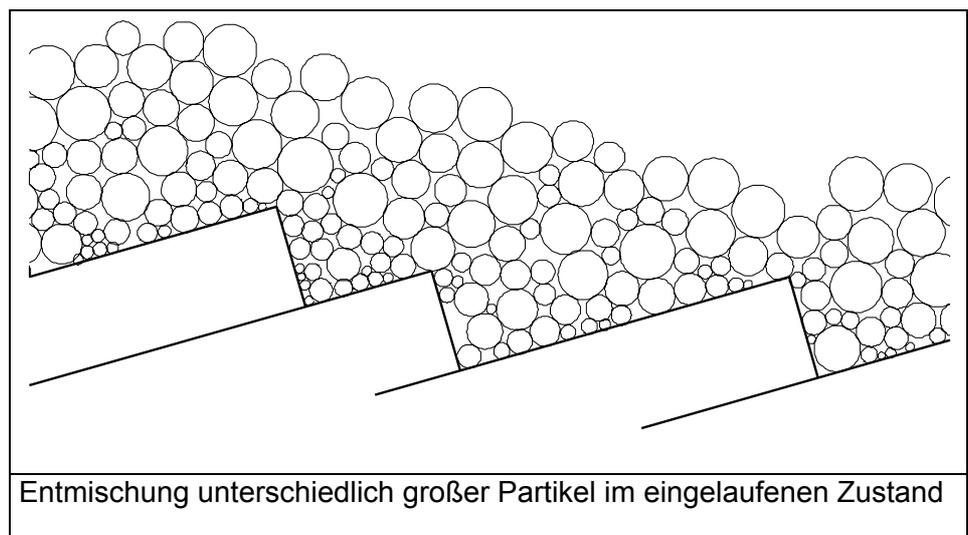


Als Ergebnis dieses Ansatzes ist festzuhalten, dass sich als Folge der Partikelentmischung kleinere Partikel langsamer als große Partikel auf dem Rost bewegen. Die folgende Abbil-

dung zeigt zu Beginn der Simulationsrechnung eine mehr oder weniger zufällige Durchmischung des Partikelbetts mit großen und kleinen Partikeln.



Nach einiger Zeit haben sich die großen von den kleinen Partikeln getrennt. Kleine Partikel sinken in den unteren Teil des Schüttbetts ab, größere Partikel steigen in den oberen Teil auf, wie auf der nachfolgenden Abbildung zu sehen ist.



Zusammenfassend gilt für das Partikeltransportmodell:

- Es wurde ein Partikeltransportmodell entwickelt, mit dem die Abhängigkeit der Transportzeit von der Partikelgröße aus axialen Mischungs- bzw. Entmischungsparametern bestimmt werden kann
- Beim Transport über den Rost findet eine Trennung von großen und kleinen Partikeln statt. Große Partikel wandern zur Bettoberfläche, kleine zur Bettunterseite
- Die großen Partikel bewegen sich schneller in Vorschubrichtung als die kleinen

## Schlussbemerkung

Im Teilprojekt 3 des HGF- Strategiefondsvorhabens 99/11 „Primärseitige Stickoxidminde- rung“ wurde ein numerisches Simulationsmodell entwickelt, bei dem der Festbettabbrand auf einem bewegten Rost durch den Abbrand und die Bewegung von Einzelpartikeln bestimmt wird.

Das Modell wurde durch Experimente mit Holzhackschnitzeln an der TAMARA verifiziert. Entsprechend der Zielsetzung wurde der Nachweis erbracht, dass die Simulation eines Festbetts durch die Berechnung des Einzelpartikelverhaltens grundsätzlich möglich ist. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, allein mit aus der Literatur bekannten Labordaten von Einzelpartikeln das Abbrandverhalten von Festbetten zu simulieren. Die Einzelpartikel können aus verschiedenen Materialien bestehen und unterschiedliche Form und Größe besitzen. Das Gesamtmodell ist in Peters, 2003, ausführlich beschrieben.

Bedingt durch unvorhersehbare personelle Schwierigkeiten konnten die Kopplung des Abbrand- und des Bewegungsmodells, die Kopplung mit dem Abbrandmodell im Gasraum und die Implementierung des in den anderen Teilvorhaben entwickelten Brennstoffstickstoffmodells im vorgegebenen Zeitraum nicht fertiggestellt werden. Diese Kopplung erfolgte daher mit einem vorhandenen integralen Kontinuummodell, das vorzugsweise dort eingesetzt werden kann, wo integrale Parameter des Festbetts bekannt sind oder abgeschätzt werden können.

## Literatur

- [1] Balci, S., Dogu, T., and Yücel, H. “Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials”, Ind. Eng. Chem. Res., 32:pp. 2573-2579, 1993.
- [2] Bruch, Ch. “Beitrag zur Modellierung der Festbettverbrennung in automatischen Holzfeuerungen“. PhD thesis, ETH Zürich, Nr. 14040, 2000
- [3] Di Blasi, C., Buonanno, F., and Branca, C. “Combustion kinetics of chars derived from agricultural residues” , In C.A.R.M.E.N., editor, Biomass of Energy and Industry, 1998.
- [4] Dziugys, A., Peters, B., “An Approach to Simulate the Motion of 2- and 3- dimensional Fuel Particles in Combustion Chambers”. Wissenschaftliche Berichte FZKA – 6574, Forschungszentrum Karlsruhe, März 2002
- [5] Gronli, M. “Atheoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass”. PhD thesis, NTNU Trondheim, 1996
- [6] Kung, H.C. “A mathematical model of wood pyrolysis“. Combustion and Flame, 18:pp. 311 – 324, 1977

- [7] Peters, B. "Thermal Conversion of Solid Fuels". International Series on Developments in Heat Transfer, B. Sunden, editor, WIT PRESS, Southampton, Boston, 2003
- [8] Schröder, E. "Bestimmung des Druckverlustes und des Wärmeübergangs von gasdurchströmten Feststoffschüttungen in der PANTHA-Anlage". Wissenschaftliche Berichte FZKA – 6373, Forschungszentrum Karlsruhe, Nov.1999

### **3 – B Vereinfachtes 2D Abbrandmodell zur Simulation der NO<sub>x</sub>-Freisetzung**

*Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, Dipl.-Ing. Torsten Reindorf, CUTEC-Institut GmbH*

#### **Zusammenfassung**

Im Rahmen des Teilprojektes 3 „Numerisches Feuerraummodell“ wurde von der CUTEC-Institut GmbH ein vereinfachtes Modell zur zweidimensionalen Simulation der Festbettverbrennung entwickelt. Insbesondere wurde die Freisetzung der in Teilprojekt 1 als wesentlich identifizierten Stickstoff-Spezies (NH<sub>3</sub>, HCN, HNCO, NO, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) untersucht, wobei die in Teilprojekt 2 erhaltenen Daten für die Freisetzungskinetik berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen wurden als Randbedingungen für die vom IVD durchgeführte numerische Strömungssimulation verwendet.

#### **Prinzip des vereinfachten Modells**

Das Modell basiert auf einer vereinfachten Beschreibung der Festbettverbrennung. Statt den Zustand der gesamten Feuerung als Summe der Zustände sämtlicher enthaltenen Partikel zu beschreiben, werden hier als kleinste Einheit diskrete Teilvolumen der Feuerung betrachtet.

Jedes dieser Teilvolumen (Zellen) enthält eine Feststoffphase (Brennstoff) mit bestimmten Eigenschaften (Masse, äquivalenter Partikeldurchmesser, Porenvolumen, Zusammensetzung, Temperatur usw.) und eine Gasphase, die jeweils als idealer Rührkessel aufgefasst werden. D.h. im Inneren der Teilvolumina liegen für die Zustandsgrößen der einzelnen Phasen keine Gradienten vor, die Zustandsgrößen der Feststoff- und Gasphase können sich jedoch unterscheiden. Die Annahme eines idealen Rührkessels impliziert weiterhin, dass auch die Brennstoffpartikel im Innern gradientenfrei sind. Aufgrund dieser Annahmen kann ein solches Teilvolumen als Gebiet verstanden werden, das eine bestimmte Anzahl von Partikeln zusammenfasst und anhand gemittelter Eigenschaften beschreibt. Es steht somit dem partikelauflösenden Abbrandmodell von *Peters* und *Krebs* nicht entgegen.

Die Teilvolumen werden ortsfest betrachtet und stehen über ihre Grenzflächen, über die Stoff- und Energieströme fließen können, in gegenseitigem Kontakt, so dass eine Rührkesselkaskade entsteht (Abb. 1). Der Verbrennungsvorgang wird – unterteilt in Teilmodelle – für jedes Teilvolumen mit Hilfe der Erhaltungsgleichungen und konstitutiver Gleichungen instationär beschrieben und das entstehende Differentialgleichungssystem numerisch gelöst. Auf die Anwendung der Erhaltungsgleichungen wird hier nicht näher eingegangen, nur die darin enthaltenen Quell- bzw. Senkenterme aus den einzelnen Teilmodellen werden nachfolgend kurz beschrieben.

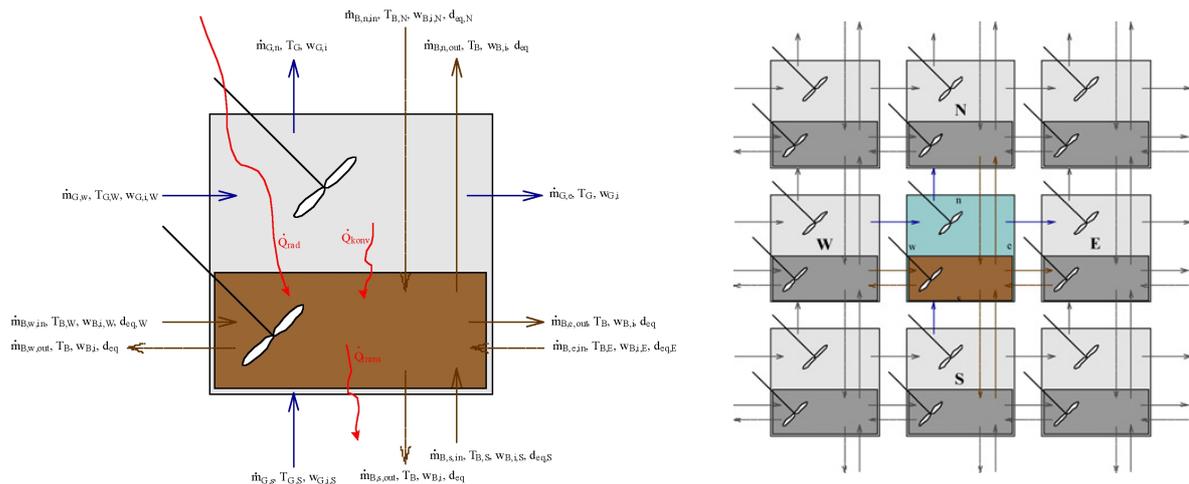


Abb. 1: Teilvolumen als Rührkessel und deren „Verschaltung“ zu einer Rührkesselkaskade

### Trocknungsmodell

Die Stoffmenge an verdampftem Wasser kann alternativ aus zwei Ansätzen berechnet werden: entweder mit Hilfe einer empirischen Gleichung welche die Trocknung in Analogie zu einer Reaktion erster Ordnung beschreibt (Gl. 1) oder aus der Enthalpiebilanz des Brennstoffes (ist die Temperatur des Brennstoffes größer als die Verdampfungstemperatur des Wassers wird die Temperaturdifferenz zur Verdampfung genutzt, Gl. 2).

$$\dot{n}_{H_2O} = -k_{Trocknung} \cdot e^{-\frac{E_{a,Trocknung}}{RT}} \cdot n_{H_2O} \quad (Gl. 1)$$

$$\dot{n}_{H_2O} = -\frac{n_{Br} \cdot c_{p,Br} \cdot (T_{evap} - T)}{h_{evap} \Delta t} \quad (\text{wenn } T > T_{evap} \text{ sonst } 0) \quad (Gl. 2)$$

Diese Beschreibung der Trocknung entspricht derjenigen im Programmcode TOSCA von Peters [1].

### Pyrolysemodell

Die Freisetzung flüchtiger Bestandteile des Brennstoffes sowie dessen thermische Zersetzung werden zusammengefasst und mit Hilfe von Freisetzungsreaktionen nach Gleichung 3 beschrieben, wobei die Temperaturabhängigkeit durch den Arrhenius-Ansatz berücksichtigt wird. Die Freisetzungsparameter (Frequenzfaktor  $k_0$ , Aktivierungsenergie  $E_a$ , Reaktionsordnung  $r$ ) können für die Spezies  $i$  ( $i = NH_3, HCN, HNCO, C_4H_5N, NO, HF, HCl, SO_2$ ) getrennt vorgegeben werden, für alle anderen Spezies ( $CO, CO_2, C_xH_y, H_2, H_2O, N_2, O_2$ ) steht ein weiterer Parametersatz zur Verfügung.

$$\dot{n}_i = -k_{i,0} \cdot e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}} \cdot n_i^r \quad (Gl. 3)$$

Dieser Ansatz zur Beschreibung der Pyrolyse ist auch in TOSCA verfügbar.

Für die Freisetzung des Pyrrols (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) wurden die in Teilprojekt 2 ermittelten Parameter ( $k_0 = 159,2 \text{ s}^{-1}$ ;  $E_a = 61 \text{ kJ}$ ;  $r = 2,1$ ) verwendet, für die anderen Stickstoffspezies wurde auf Werte aus der Literatur zurückgegriffen.

Es wird angenommen, dass die entweichenden Gase Hohlräume im Innern der Partikel freisetzen und so zu einer Vergrößerung der Porenoberfläche beitragen.

### Koksabbrandmodell

Das Koksabbrandmodell basiert auf einem Ansatz von *Görner* [2]. Es wird angenommen, dass der nach Trocknung und Pyrolyse verbleibende Restkoks über zwei Schritte reagiert. Im ersten Reaktionsschritt (heterogene Reaktion, R 1) wird der Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oxidiert. Hierbei spielt das an der äußeren und inneren Partikeloberfläche vorliegende Sauerstoffangebot (Partialdruck) eine entscheidende Rolle.

Der Verbrennungsvorgang wird durch die in der Korngrenzschicht ablaufenden, gekoppelten Prozesse des Stoff- und Wärmeübergangs, im wesentlichen Transport des Oxidationsmittels zur äußeren und inneren Oberfläche, chemische Reaktion und Rücktransport der Reaktionsprodukte, bestimmt. Somit ergibt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 6+7) aus dem Zusammenspiel der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 4) und des durch Grenzschicht- und Porendiffusion begrenzten Stofftransportes (Gl. 5).



$$k_{chem} = k_{0,chem} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Gl. } 4)$$

$$k_{diff} = \frac{M_C \cdot Sh \cdot D_0}{R \cdot d_{eq} \cdot T} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,75} \quad (\text{Gl. } 5)$$

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{k_{chem}}} \quad (\text{Gl. } 6)$$

$$\dot{n}_C = -k_{eff} \cdot A \cdot p_{O_2} \cdot \frac{1}{M_C} \quad (\text{Gl. } 7)$$

Es wird angenommen, dass der Koksumsatz zu einer Reduzierung des Partikeldurchmessers führt („shrinking core“).

Das gebildete CO reagiert anschließend in einer homogenen Gasphasenreaktion (R 2) weiter zu Kohlendioxid. Im partikelauflösenden Abbrandmodell von *Peters* und *Krebs* wird ein allgemeinerer, jedoch formaler Ansatz zur Beschreibung des Koksabbrandes gewählt.

### Wärmeübergangs- und Stofftransportmodell

Es werden Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung als wärmeübertragende Mechanismen berücksichtigt.

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon_{rad} \cdot \sigma_{SB} \cdot A_{rad} \cdot (T_G^4 - T_{Br}^4) \quad (\text{Gl. 8})$$

$$\dot{Q}_{konv} = \alpha \cdot A_{konv} \cdot (T_G - T_{Br}) \quad (\text{Gl. 9})$$

$$\dot{Q}_{trans} = \frac{\lambda}{l} \cdot A_{trans} \cdot (T_{Br2} - T_{Br1}) \quad (\text{GL. 10})$$

Der Brennstofftransport, ausgedrückt durch den aus einer Zelle austretenden Brennstoffmassenstrom, wird mit Hilfe einer empirischen Gleichung beschrieben (Gl. 11), die von der Massendifferenz in zwei benachbarten Teilvolumina als treibendes Potential ausgeht. Die darin enthaltenen Faktoren werden anhand der sich einstellenden Schüttungshöhe validiert.

$$\dot{m}_{Br} = TF_1 \cdot \sqrt{(m_{Br} - m_{Br,E}) \cdot (1 + TF_2)} \quad (\text{Gl.11})$$

Von der Gasströmung wird angenommen, dass sie das Festbett in vertikaler Richtung verlässt. Diese Annahme kann als zulässig betrachtet werden, wenn man davon ausgeht, dass sich die Impulse in Querrichtung gegenseitig aufheben. Oberhalb des Bettes wird die Strömungsrichtung vorgegeben. Diese Vereinfachung ist zwar ungünstig, da das Ziel dieser Simulationsrechnungen aber nur die Berechnung von Randwerten für ein Programm zur numerischen Strömungssimulation (AIOLOS) ist, durchaus zulässig. Die genaue Berechnung der Strömung kann dann mit AIOLOS erfolgen.

### Reaktionsmodell

Die ablaufenden homogenen Gasphasenreaktionen werden als Globalreaktionen betrachtet und der Umsatz aus der Kinetik der Reaktion bestimmt wie beispielhaft in den Gleichungen 12 dargestellt.



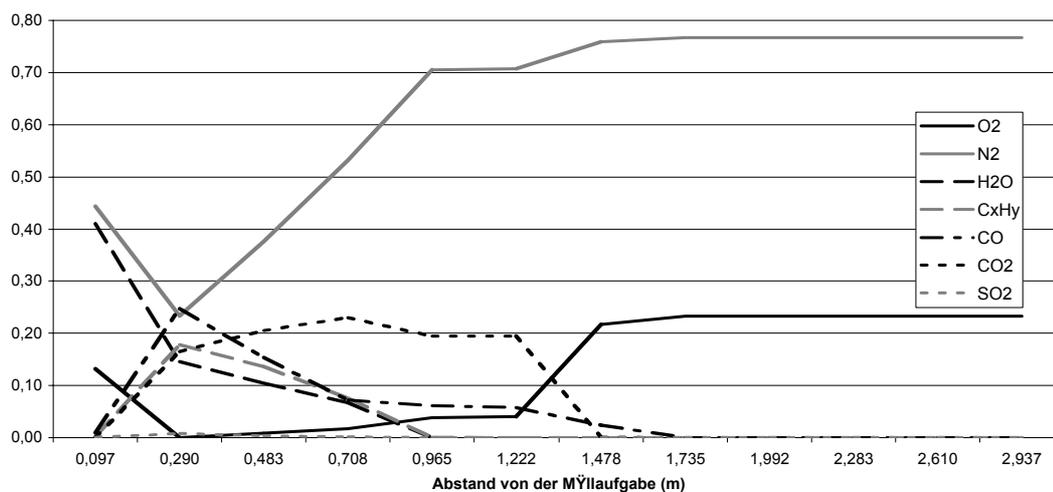
Die benötigten kinetischen Parameter können Datenbanken [3] oder der Literatur entnommen werden. Es sind die nachfolgend genannten Reaktion (R 2-5) berücksichtigt.



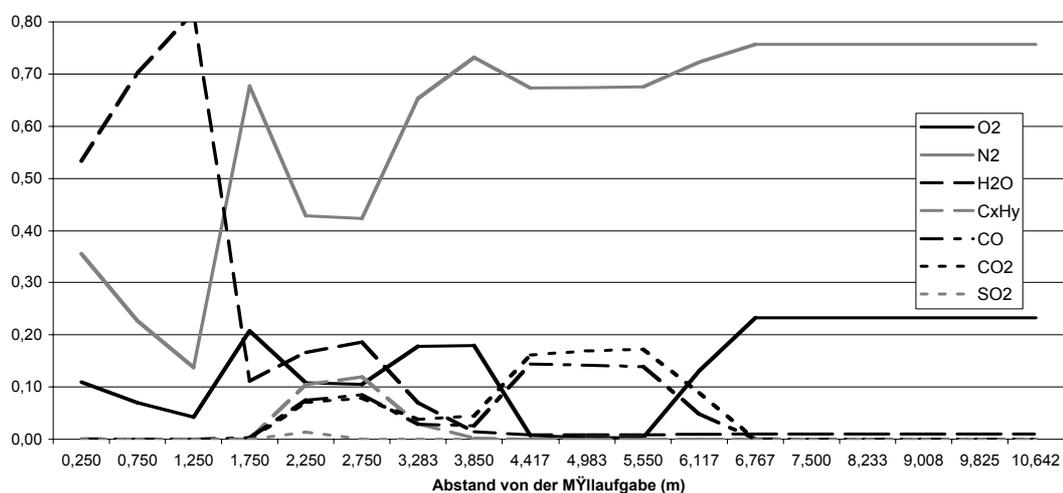
## Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden eine Anlage im Technikumsmaßstab (TAMARA, Forschungszentrum Karlsruhe) und eine Großanlage (L11, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt) simuliert. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

### 1. Gaszusammensetzung über dem Rost



#### a) TAMARA, Karlsruhe

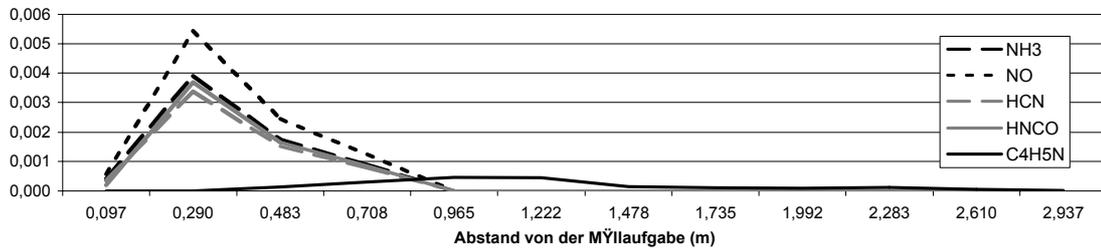


#### b) L11, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

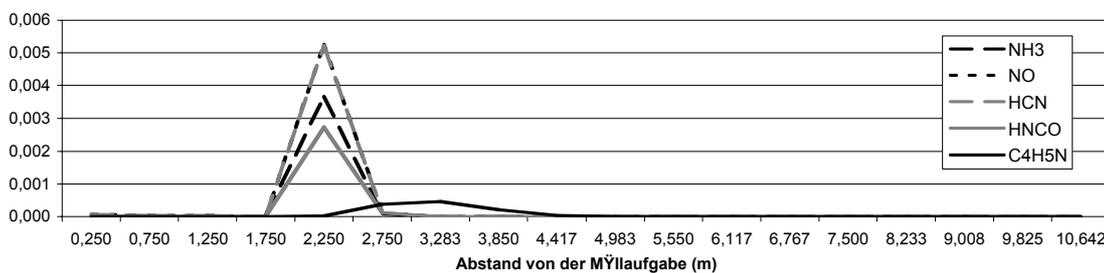
### Abb. 2: Gaszusammensetzung der Hauptkomponenten über dem Rost

Bei Vorgabe der Geometrie der Anlage Schweinfurt wurde der Aufgabetisch mit einer Länge von 1,5 m berücksichtigt, daher ergibt sich gegenüber den Verläufen von TAMARA ein verschobenes Bild.

## 2. Konzentrationsprofil der N-Spezies über dem Rost



### a) TAMARA, Karlsruhe

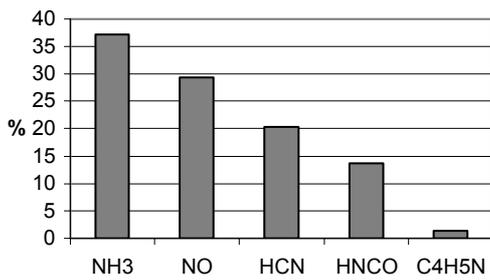


### b) L11, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

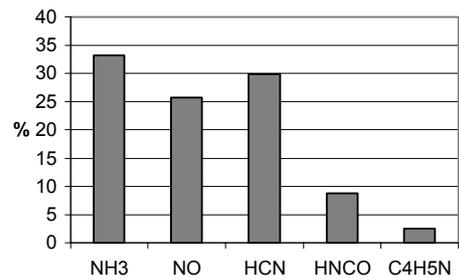
Abb.3: Gaszusammensetzung der N-Spezies über dem Rost

Der grundsätzliche Verlauf der Freisetzung ist in beiden Anlagen ähnlich. Die Freisetzung von  $C_4H_5N$  erfolgt jedoch aufgrund anderer Freisetzungparameter gegenüber den übrigen Stickstoff-Spezies etwas später. Da die Parameter der Freisetzungskinetik sehr stark vom Brennstoff abhängen, und unter Umständen um Größenordnungen schwanken, kann diese Simulation ohnehin nur als Näherung betrachtet werden. Die Unstetigkeit der in Abbildung 3 gezeigten Verläufe wird durch die zur Zeit noch recht geringe Auflösung des Modells (wenig Zellen entlang des Rostes) verursacht.

### 3. Anteile der einzelnen Stickstoff-Spezies



a)



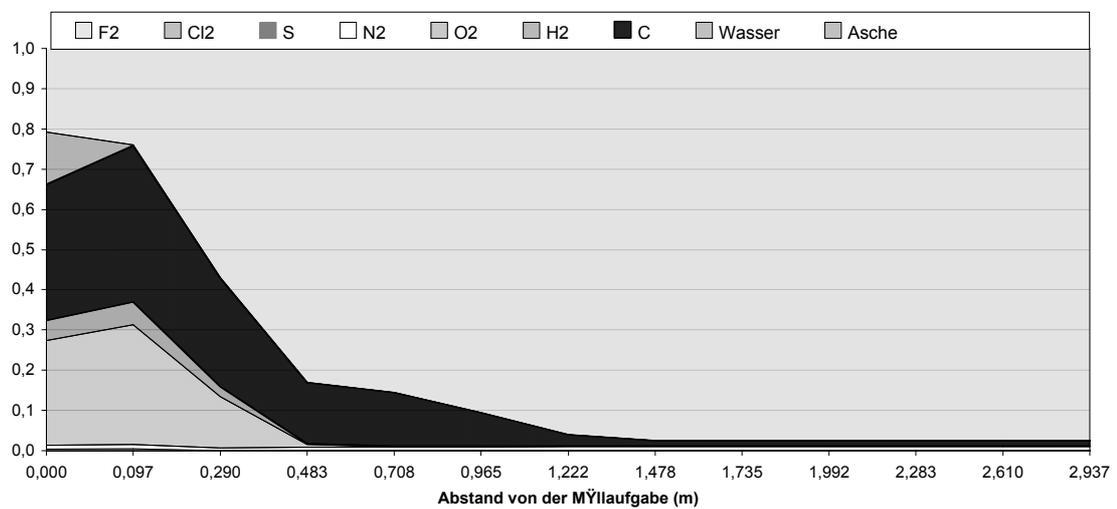
b)

**Abb.4: Stoffmengenanteile der einzelnen N-Spezies am freigesetzten Stickstoff; a) TAMARA, Karlsruhe; b) L11, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt**

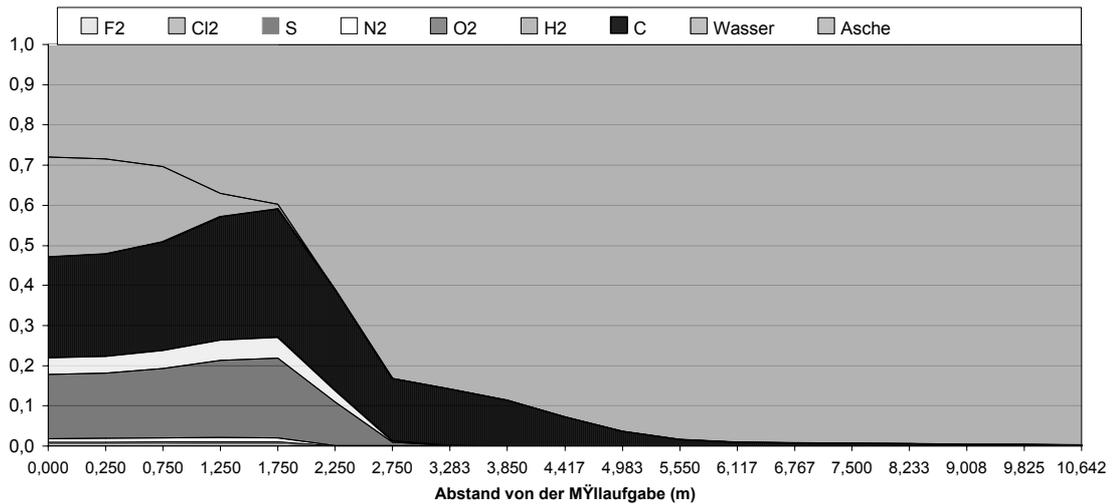
Da die Freisetzung des Stickstoffs von einer Vielzahl von Einflüssen abhängt (Sauerstoffgehalt der zugeführten Luft, Aufheizrate, usw.) ergeben sich in der Realität je nach Pyrolysebedingungen sehr unterschiedliche Verteilungen hinsichtlich der freigesetzten Stickstoffspezies. Vor diesem Hintergrund kann man annehmen, dass sich die berechneten Verteilungen in realistischem Rahmen bewegen.

### 4. Weitere Ergebnisse

#### Brennstoffzusammensetzung über dem Rost



a) TAMARA, Karlsruhe



b) L11, Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt

Abb.5: Zusammensetzung des Brennstoffs über dem Rost

Bei den berechneten Zusammensetzungen des Brennstoffes über dem Rost fällt auf, dass in beiden Fällen der Verbrennungsvorgang bereits nach etwa der Hälfte des Rostes abgeschlossen ist. Die Rostlänge beträgt bei TAMARA 3100 mm bei der Großanlage Schweinfurt ca. 9500 mm (ohne Aufgabetisch). Desweiteren lässt sich feststellen, dass in recht großen Bereichen die Verbrennungsphasen Trocknung, Pyrolyse und Restkoks-abbrand als Einzelvorgänge ablaufen.

**Ausblick**

Die Qualität der berechneten Konzentrationsverläufe hängt entscheidend von den kinetischen Freisetzung- und Reaktionsparametern ab. Durch die Bestimmung dieser Parameter für den jeweils eingesetzten Brennstoff könnten die Ergebnisse wesentlich verbessert werden. Um glattere Konzentrationsprofile zu erhalten, muss die Anzahl der Zellen erhöht werden. Diese ist jedoch zur Zeit noch durch die Rechenzeit beschränkt. Die numerische Optimierung des Programmcodes könnte hier sehr effizient Abhilfe schaffen.

**Formelzeichen**

A	Fläche	r	Reaktionsordnung
$c_p$	isobare Wärmekapazität	R	Gaskonstante
d	Durchmesser	Sh	Sherwood-Zahl
D	Diffusionskoeffizient	T	Temperatur
$E_a$	Aktivierungsenergie	TF1, TF2	emp. Transportfaktoren
$k_0$	Frequenzfaktor	$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient
l	Schichthöhe	$\epsilon$	Absorptionskoeffizient

m	Masse	$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
M	molare Masse	$\sigma_{SB}$	Stefan-Boltzmann-Konstante
n	Stoffmenge	$\nu$	stöchiom. Koeffizient
p	Druck		
Q	Wärmemenge		

### Indizes

Br	Brennstoff	i	Spezies-Index
C	Kohlenstoff	konv	Konvektion
chem	chemisch	n,w,s,e	nord, west, süd, ost (Strom)
diff	Diffusion	N,W,S,E	nord, west, süd, ost (Zelle)
eq	äquivalent	O <sub>2</sub>	Sauerstoff
evap	Verdampfung	rad	Strahlung
G	Gas	trans	Wärmeleitung
H <sub>2</sub> O	Wasser		

### Literaturverweise

- [1] Peters, B.: Combustion of Solid Fuels. A Particle-Resolving Approach to Predict Numerically the Thermal Conversion of Packed Beds
- [2] Görner, K.: Technische Verbrennungssysteme. Grundlagen, Modellbildung, Simulation; Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [3] <http://kinetics.nist.gov/index.php>

### 3 - C Modellierung der NO<sub>x</sub>-Bildung in turbulenten Strömungen

*Dipl.-Ing. Frank U. Rückert, Dr.-Ing. (PD) Uwe Schnell, Prof. Dr.-Ing. K.R.G. Hein, Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, (IVD) Abteilung Feuerungs- und Dampferzeugersimulation*

#### Zusammenfassung

Bei der mathematischen Beschreibung von Verbrennungsvorgängen wird in der Regel zwischen chemischen und physikalischen Prozessen unterschieden. Die physikalischen Vorgänge wie Konvektion und molekularer Transport werden durch die örtlichen Gradienten und das Strömungsfeld bestimmt und können durch die Erhaltungsgleichungen berechnet werden. Die chemischen Prozesse sind Funktionen des thermodynamischen Zustandes und werden durch die Zustandsvariablen Druck, Temperatur und Spezieskonzentrationen und damit durch physikalische Vorgänge beeinflusst. Die Reaktionsraten lassen sich nicht anhand der mittleren Konzentrationen bestimmen, sondern müssen anhand der lokalen Momentankonzentrationen bestimmt werden.

Zielstellung des Teilprojekts 3 war es, den Zusammenhang der in Teilprojekt 2 erstellten chemischen Kinetik für die Gasphase mit Simulationen der im Feuerraum herrschenden turbulenten Strömung herzustellen. Hierzu wurde das am IVD in der Abteilung Feuerungs- und Dampferzeugersimulation erstellte Simulationsprogramm AIOLOS erweitert. Es wurde eine Schnittstelle geschaffen, um die in Teilprojekt 2 erstellte Kinetik für die Feuerraumsimulation anzuwenden. Darstellungsobjekt sind die Laboranlage KLEAA, die halbtechnische Anlage TAMARA und die Großanlage MHKW Ludwigshafen. Im Projektzeitraum wurden auch Untersuchungen für das GWK Schweinfurt und MHKW Würzburg durchgeführt.

#### Theoretische Grundlagen

##### *Wechselwirkungen zwischen Turbulenz und Chemie*

Das *Eddy-Dissipation-Concept* ist ein empirisches Modell zur Beschreibung turbulenter reaktiver Strömungen mit hoher Reynoldszahl. Die Modellvorstellung ist, dass in einer turbulenten Strömung die Mischung der Reaktanden auf molekularer Ebene nur in den kleinsten Wirbelstrukturen (*fine-structures*) stattfindet. Nur innerhalb dieser *fine-structures* findet chemische Reaktion statt, da im umgebenden Fluid (*surrounding-fluid*) keine Mischung auf molekularer Ebene vorhanden ist. Die Größe der *fine-structures* sowie der Massentransport zwischen den *fine-structures* und dem umgebenden Fluid werden aus den Turbulenzgrößen der Strömung bestimmt. Zwischen *fine-structures* und *surrounding-fluid* besteht der prinzipielle Zusammenhang wie zwischen einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor (PSR) und dessen Vorlage. Der Anteil der *fine-structures* Regionen am Gesamtvolumen  $\gamma^*$  wird aus der kinematischen Viskosität  $\nu$ , der turbulenten kinetischen Energie  $k$  sowie der Dissipationsrate

der turbulenten kinetischen Energie  $\varepsilon$  über die Gleichung (1) bestimmt. Die Größen  $k$  und  $\varepsilon$  werden über das Turbulenzmodell bestimmt.

$$\gamma = 2,137 \cdot \left( \frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{1/4} \quad (1)$$

Der Faktor 2,137 ergibt sich aus Modellkonstanten. Für den Massenanteil  $\gamma^*$  der *fine-structures* an der Gesamtmasse gilt  $\gamma^* = \gamma^3$ . Er wird über die Transportrate  $M^*$  von den *fine-structures* zum *surrounding-fluid* bestimmt ( $M = M^* \gamma^*$ ). Die Transportrate  $M^*$  pro Zeiteinheit zwischen den *fine-structures* und dem umgebenden Fluid wird aus der Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie  $\varepsilon$ , der kinematischen Viskosität  $\nu$  und der Modellkonstanten  $C_{D2} = 0,5$  berechnet.

$$M^* = \left( \frac{3}{C_{D2}} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Die Aufenthaltszeit  $\tau^*$  innerhalb der *fine-structures* ist durch die Transportrate  $M^*$  gegeben.

$$\tau^* = \frac{1}{M^*} \quad (3)$$

Der verwendete chemische Reaktionsmechanismus aus Teilprojekt 2 ist ein Skelettmechanismus bestehend aus 165 Reaktionen und 54 Spezies. Bei der hier vorliegenden Implementierung wird keine Unterscheidung in *steady-state* Spezies und Hauptspezies gemacht, das chemische Reaktionssystem sowie die Transportgleichungen werden für alle Spezies gelöst.

$$\frac{M^*}{1-\gamma^*} (Y_i^* - Y_i) = + \frac{\dot{\omega}_i^* W_i}{\rho^*} \quad (4)$$

In die Gleichung (4) gehen die Produktionsrate  $\dot{\omega}_i^*$  und die Massenkonzentrationen  $Y_i$  ein. Dabei steht  $\rho^*$  für die Dichte des Gemisches innerhalb einer *fine-structure* und  $W_i$  ist die Molmasse der Spezies  $i$ . Die thermodynamischen Datensätze werden auf Grundlage der IUPAC-Tabellen berechnet und der Quellterm der Enthalpie innerhalb einer Zelle ergibt sich aus der Summe der Produktionsraten multipliziert mit den Bildungsenthalpien der Spezies.

### Interne Validierung des Lösers und Konvergenzkriterium

Die Lösung des chemischen Gleichungssystems erfolgt für jede *fine-structure* Region und damit für jede einzelne Zelle numerisch mit einem vektorisierten und parallelisierten DASSL Löser. Dieser löst für die Verweilzeit  $\tilde{\tau}$  das chemische Gleichungssystem, diese entspricht jedoch nicht der Verweilzeit innerhalb der *fine-structures*, sondern wird so gewählt, dass sie größer ist ( $\tilde{\tau} > \tau^*$ ). Weiter werden nun mit DASSL interne Iterationen durchgeführt, bis das Konvergenzkriterium (6) bzw. (7) annähernd erreicht ist.

$$\frac{dY_i}{dt} = \dot{\omega}_i^* + \frac{Y_i^\circ - Y_i^*}{\tau^*} \quad (6)$$

$$\frac{dY_i}{dt} = 0 \quad (7)$$

Die Gleichung (6) kann als Konvergenzkriterium verwendet werden, da sobald ein stationärer Zustand vorliegt, die linke Seite der Gleichung (6) zu Null wird. Dies bedeutet, dass die PSR-Gleichung innerhalb der *fine-structure* Regionen für die zu diesem Zeitpunkt vorliegenden, numerisch gelösten Reaktionsraten das gleiche Ergebnis liefern. Die numerische Lösung ist notwendig, da die turbulenten Verweilzeiten in einer anderen Größenordnung liegen als die chemischen Reaktionszeiten für  $\dot{\omega}_i^*$ . Bei der Lösung des chemischen Gleichungssystems und damit der Berechnung der Produktionsrate  $\dot{\omega}_i^*$  führt der Löser eine Zeitintegration unter Verwendung einer BDF-Methode (*backward differential formula*) durch.

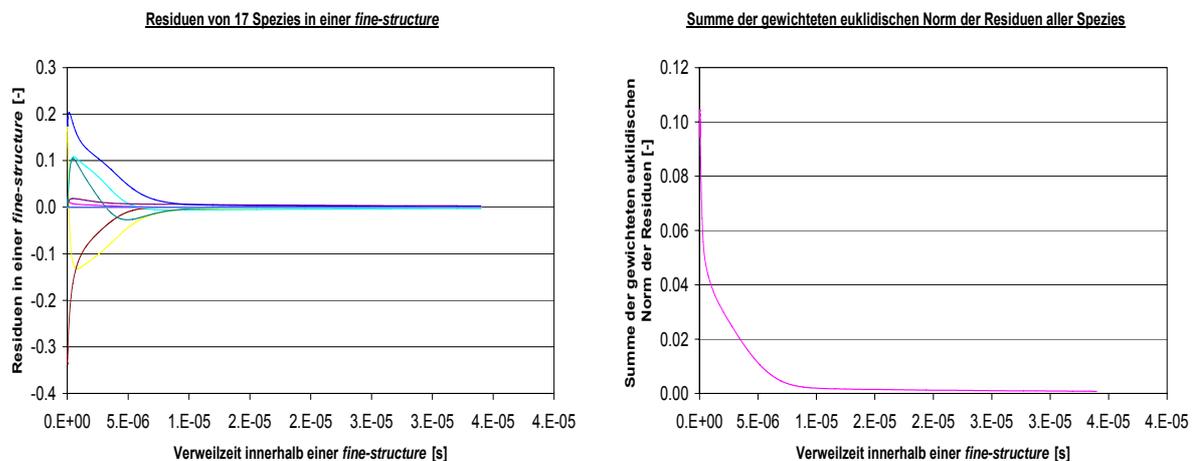
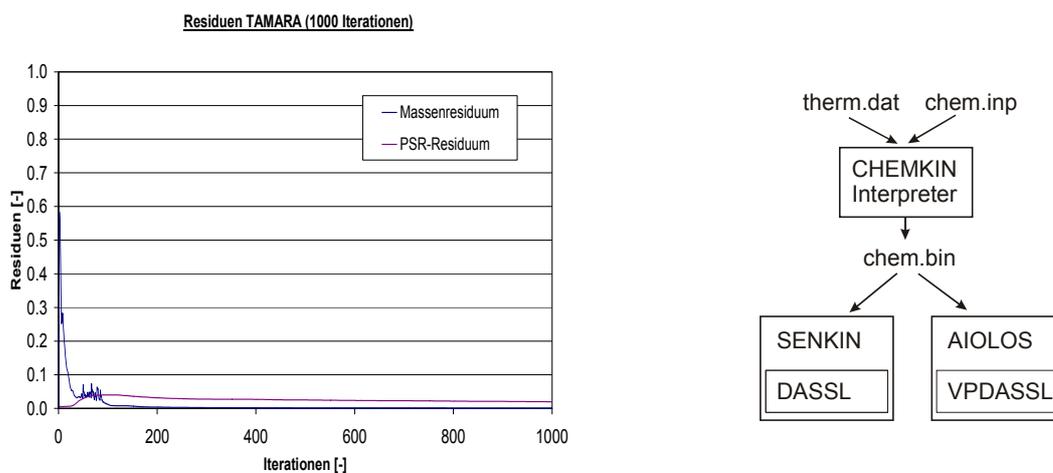


Abb. 1: Darstellung der Residuen (*linke Seite: einzelne Spezies, rechte Seite: normierte Summe aller Spezies*)

Es ist möglich, das steife Gleichungssystem zu lösen, indem die Jacobi Matrix eines solchen nichtlinearen Systems numerisch bestimmt wird. In der vorliegenden Implementierung wird dazu für jeden inneren Iterationsschritt die Diagonale der Jacobi Matrix berechnet. In Abb. 1 sind beispielhaft für 17 Spezies die *fine-structure* Residuen dargestellt. Die Gleichungen (6) und (7) werden auch als PSR-Residuen bezeichnet. Es ist zu erkennen, dass sie gegen den Nullpunkt konvergieren. Deutlich wird das Konvergenzverhalten auch, wenn man die gewichtete Summe der Residuen aller Spezies gegen die Verweilzeit  $\tau^*$  aufträgt (siehe Abb. 1, rechte Seite).

### Aspekte der Implementierung

Es wird von vielen Gruppen versucht, numerische Löser wie DASSL oder LIMEX bzw. das gesamte SENKIN für CFD-Rechnungen zu verwenden. Dieses Vorgehen wird aufgrund hoher Rechenzeiten häufig als prohibitiv angesehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Projektzeitraum wurde der gesamte SENKIN-Code bzw. DASSL so umgeschrieben, dass erhebliche Rechenzeit eingespart werden kann. Deshalb können innerhalb jeder Zelle die chemischen Produktionsraten berechnet werden.



**Abb. 2:** Darstellung des Massenresiduum und des PSR-Residuum der ersten 1000 Iterationen einer AIOLOS Simulation von TAMARA (linke Seite); Darstellung der anwenderfreundlichen Nutzung von Kinetiken im CHEMKIN-Format mit AIOLOS (rechte Seite)

Um die Handhabbarkeit zu verbessern und den Austausch mit Teilprojekt 2 zu vereinfachen wurde das gesamte Preprocessing von SENKIN in AIOLOS übernommen, damit kann nach einer Generierung eines CHEMKIN-Interpreter Files dieses jetzt direkt von AIOLOS gelesen werden (Abb. 2; rechte Seite). Das häufig verwendete Vorgehen, *third-body* Konzentrationen zu verwenden, wird unterstützt.

In Abb. 2 (linke Seite) ist der Konvergenzverlauf von AIOLOS (Massenresiduum) und der des implementierten DASSL-Lösers (PSR-Residuum) aufgetragen. Die Rechnung wurde mit der aktuellen Kinetik aus Teilprojekt 2 (54 Spezies, 165 Reaktionen) und dem in Abb. 4 (rechte

Seite) dargestellten Gitter der Anlage TAMARA (35.520 Zellen) durchgeführt. Aus mathematischer Sicht wurde an dem Löser DASSL keine Änderung durchgeführt, das Programm wurde jedoch aus programmieretechnischer Sicht vollständig neu aufgebaut und wird deshalb als VPDASSL (*vectorised and parallelised differential/algebraic system solver*) bezeichnet. Nach dem Auflösen der Subroutinen wurde der Code so umgestellt, dass die innersten Schleifen entweder über alle Zellen (INC) und Spezies (JSY) laufen, oder über alle Zellen (INC) und alle Reaktionen (JRK). Dieses ermöglicht sowohl die Vektorisierung als auch die Parallelisierung der Schleifen mit Mikrotasking.

```

...
*PDIR CASE
*VDIR NODEP
  DO NDO=1, NANZNRKT
    JRK = INDNRK(NDO)
    INC = INDINCRK(NDO)

    IF( NUNK(6,JRK).NE.0 ) THEN
      WDOT( INC,NUNK(6,JRK) ) =
&      WDOT( INC,NUNK(6,JRK) )
&      + RK_SAVE( INC,JRK)*REAL(NU(6,JRK))
      SJAC( INC,NUNK(6,JRK) ) =
&      SJAC( INC,NUNK(6,JRK) )
&      - YE( INC,JRK, 4)*YE( INC,JRK, 5)*REAL(NU(6,JRK))
    ENDIF
  ENDDO
*PDIR ENDCASE
...

```

```

...
*PDIR PARDO FOR
*VDIR NODEP
  DO NDO=1, NANZNSYS
    JSY = INDNSY(NDO)
    INC = INDINCSY(NDO)

    DELTA( INC,JSY ) =
&      (YPRIME( INC,JSY)-WDOT( INC,JSY ))
&      / SJAC( INC,JSY )
    E( INC,JSY ) = -DELTA( INC,JSY )
  ENDDO
...

```

**Abb. 3: Vektorisierung und Parallelisierung von Schleifen des VPDASSL Löfers; (linke Seite: Schleife über alle Zellen und alle chemischen Reaktionen; rechte Seite: Schleife über alle Spezies und alle Zellen)**

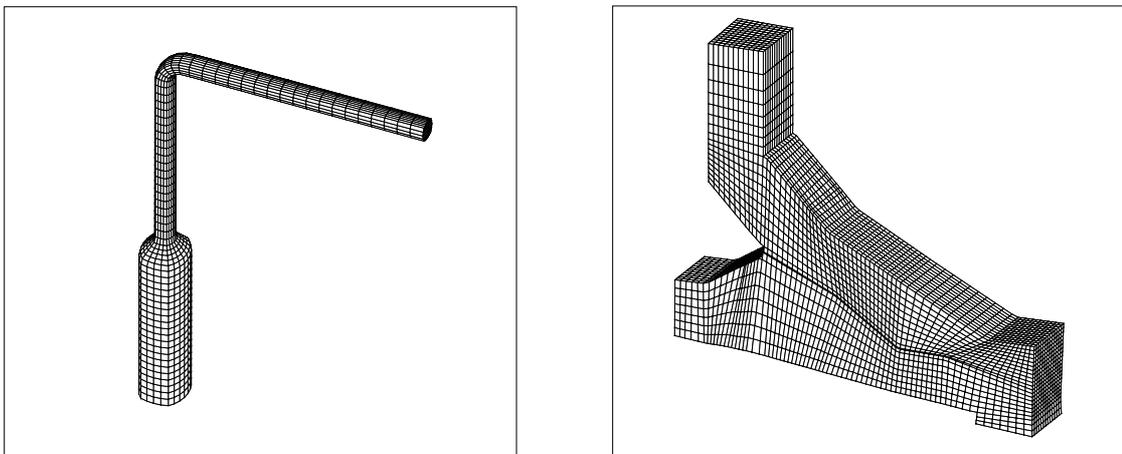
In Abb. 3 ist beispielhaft auf der linken Seite eine Schleife über alle Reaktionen und alle Zellen dargestellt. Auf der rechten Seite sieht man eine Schleife, die über alle Spezies und alle Zellen läuft. Dieses führt auf einem Vektorrechner jedoch nicht zu erheblich größerem Aufwand, da dort lange Schleifen ohnehin zu preferieren sind und zusätzlich gut parallelisieren. Außerdem gibt es keine Schleifen die sowohl über Zellen, Spezies als auch Reaktionen laufen.

Durch die Parallelisierung und die Vektorisierung wird es möglich die Rechenzeit um ein Vielfaches zu minimieren. CFD-Rechnungen mit Skelettmechanismen und praktikablen Antwortzeiten werden damit möglich. Ein wichtiges Ergebnis ist hierbei, dass VPDASSL 15 Schleifen über die Anzahl der Zellen und der Spezies hat und nur 8 über die Anzahl der Reaktionen und der Zellen. Eine Optimierung der Rechenzeit kann deshalb am effektivsten durch eine Reduzierung der Speziesanzahl geschehen.

## Anwendung im halbtechnischen Maßstab

### *Batchbetrieb oder kontinuierlicher Betrieb ?*

Handelt es sich bei der zu simulierenden MVA um einen horizontal angeordneten Vorschubrost, bei welchem die Geschwindigkeit des Abfalls auf dem Rost im Vergleich zu der Primärluftgeschwindigkeit niedrig ist und kann weiter die Schürwirkung auf dem Rost vernachlässigt werden, so können die chemisch-physikalischen Vorgänge während der Bewegung des Abfalls auf einem Rost durch einen dynamischen Vorgang (*batch*) auf einem unbewegten Rost approximiert werden. Die Wechselwirkung zwischen Feuerraum und Festbett bezieht sich dabei schwerpunktmäßig auf die Beschreibung der Konzentrationen der Hauptspezies, der Temperaturen der Rauchgase sowie des Strahlungstransportes.



**Abb. 4: Diskretisierung der Anlage KLEAA mit 4.380 Zellen (*linke Seite*); Diskretisierung der Anlage TAMARA mit 35.520 Zellen (*rechte Seite*)**

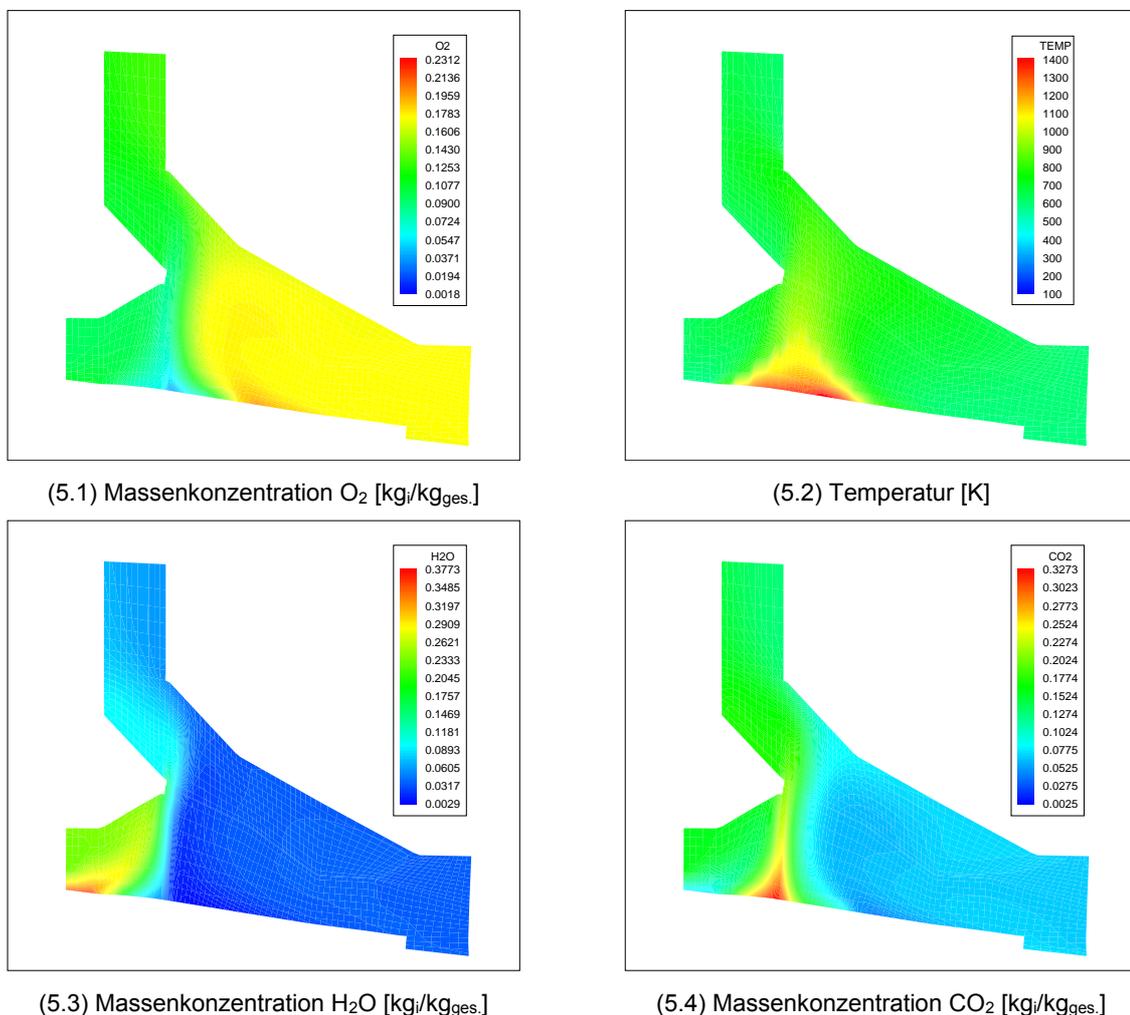
Am ITC-TAB wurde hierzu das Konzept KLEAA–TAMARA entwickelt, bei welchem der dynamische Vorgang in der Anlage KLEAA und der stationäre, kontinuierliche Vorgang durch die Anlage TAMARA repräsentiert wird. Die Untersuchungen an den Anlagen im Berichtszeitraum werden im Teilprojekt 5.-A detailliert beschrieben. Um den dynamischen Vorgang, welcher in der Anlage KLEAA stattfindet, zu beschreiben war es notwendig dynamische Simulationen mit AIOLOS durchzuführen. Hierzu steht mittlerweile die Implementierung des Terms der zeitlichen Änderung der Transportgleichungen in AIOLOS zur Verfügung.

Für die Anlage KLEAA ergab sich auf der NEC-SX5 des HLRS (Hochleistungs-Rechenzentrum Stuttgart) für 1000 Iterationen bei Verwendung von 4 Prozessoren eine Rechenzeit von 10.657 s (= ca. 3 h). Durch die relativ geringe Größe des Gitters ergibt sich nur eine Megaflopprate von ca. 387 MFLOPS. Es wurde mit einer relativen Fehlertoleranz von  $RTOL = 1.E-6$  und einer absoluten Fehlertoleranz von  $ATOL = 1.E-9$  und doppelter Genauigkeit (double precision) gerechnet. Der Fall benötigt ca. 288 MB Hauptspeicher. Für 2000 Iterationen der Anlage TAMARA werden bei 35.520 Zellen, 165 Reaktionen, 54 Spezies und 8

CPU auf der NEC-SX5 ca. 72 h Rechenzeit benötigt. Hierbei muss bemerkt werden, dass die NEC-SX5 bei diesem Test zusätzlich von anderen Nutzern genutzt wurde.

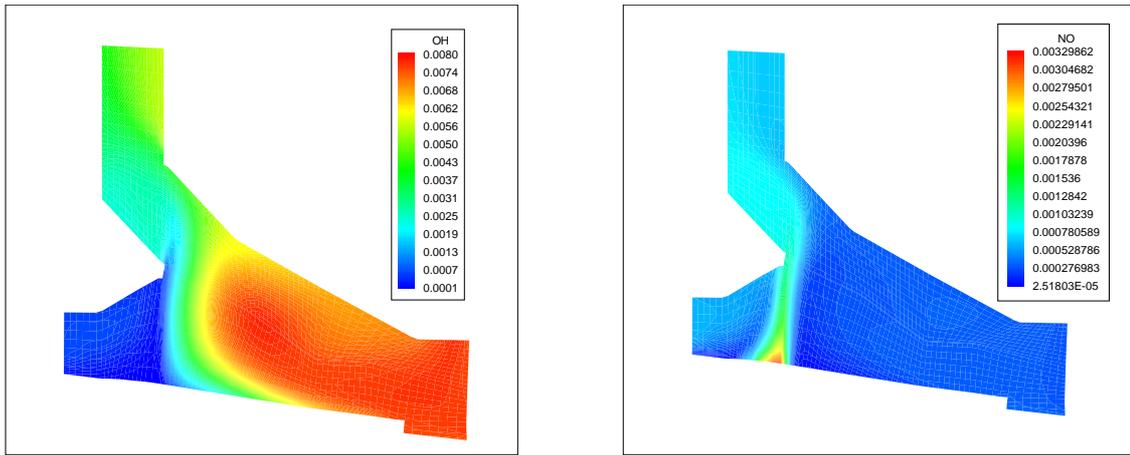
### Numerische Simulation

Es wurden umfangreiche Simulationen für den geplanten Umbau der Testanlage TAMARA durchgeführt. Vorschläge für die neue Geometrie des Feuerraums wurden untersucht. Eine Parameterstudie zum Einsatz der Sekundärluft lässt Aussagen zu den unterschiedlichen Feuerraumgeometrien zu. In Abb. 5, 6 und 7 sind Simulationsrechnungen mit AIOLOS und der in Teilprojekt 2 erzeugten Kinetik mit 165 Reaktionen und 54 Spezies dargestellt. Das Massenresiduum lag nach 1500 Iterationen bei ca.  $3,233 \cdot 10^{-5}$  und das PSR-Residuum bei ca. 0,0164 (siehe Abb. 2). Bei den dargestellten Simulationen wurde keine Sekundärluftein-  
düsung durchgeführt.



**Abb. 5: Errechnete Temperaturverteilungen [K] und Konzentrationsverteilungen [kg/kg<sub>ges.</sub>] im Feuerraum von TAMARA**

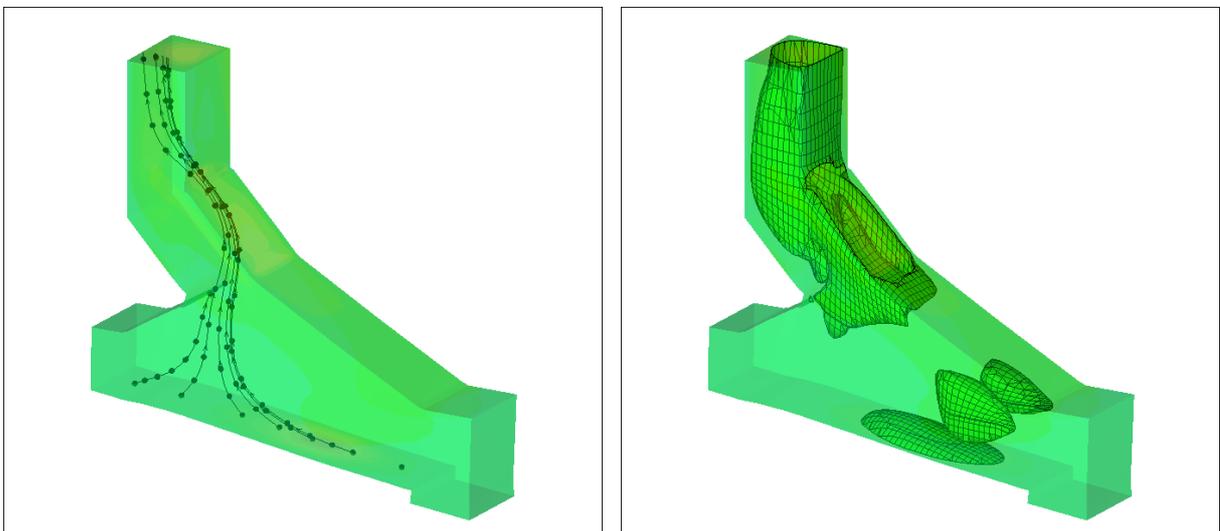
In Abb. 6 ist auf der linken Seite die Massenkonzentration von OH dargestellt, auf der rechten Seite die von NO.



**Abb. 6: Konzentrationsverteilungen [kg<sub>i</sub>/kg<sub>ges.</sub>] der Spezies OH (linke Seite) und NO (rechte Seite)**

Zu den berechneten Ergebnissen ist anzumerken, dass die Eingangskonzentrationen einiger weniger Stickstoffspezies aus einem Globalmodell approximiert wurden.

Ein sehr interessantes Ergebnis ist trotzdem, dass die Spezies OH in den Bereichen in welchen H<sub>2</sub>O bei hohen Temperaturen vorliegt gebildet wird. Diese Spezies O wird in der Rezirkulationszone im vorderen Bereich gebildet, da sich der Sauerstoffgehalt dort bereits ausgeglichen hat. Die Spezies haben einen Einfluss auf die Stickoxidkonzentrationen, was mit globalen Reaktionsmodellen für die CFD-Rechnungen bisher nur bedingt festgestellt werden konnte.



**Abb. 7: Berechnete Stromlinien mit Markierungspunkten als Maß für die Verweilzeit in [s] (linke Seite) und Isoflächendarstellung der Dissipationsrate der turbulenten, kinetischen Energie in [m<sup>2</sup> s<sup>-3</sup>] für  $\epsilon=0,2$  m<sup>2</sup> s<sup>-3</sup> (rechte Seite)**

In Abb. 7 sind auf der linken Seite Stromlinien durch den Feuerraum der Anlage TAMARA dargestellt. Auf diesen Stromlinien sind im Abstand von 0,2 s Verweilzeit-Markierungspunkte

aufgetragen. Damit erhält man ein Maß dafür, wie lange sich die Spezies in bestimmten Bereichen des Feuerraumes befinden ( $L_e=1$ ). Auf der rechten Seite der Abb. 7 sind Isoflächen der Dissipationsrate der turbulenten, kinetischen Energie für  $\varepsilon = 0,2 \text{ m}^2/\text{s}^3$  dargestellt. Eine Dissipationsrate von  $0,2 \text{ m}^2/\text{s}^3$  ergibt beispielsweise bei einer Dichte von  $0,15 \text{ kg}/\text{m}^3$  eine Verweilzeit von ca.  $0,013 \text{ s}$  in den *fine-structures*. Aus der Darstellung lässt sich eine Einschätzung ableiten, an welcher Stelle des Feuerraumes die Spezies turbulenzbedingt mehr Zeit zur Reaktion zur Verfügung haben. In Abb. 6 auf der rechten Seite ist zu erkennen, dass die NO-Konzentration beim Übergang in den 1. Zug an der Vorderwand der Anlage schon ohne Einfluss von Sekundärluft absinkt. Diese Aussage korrespondiert mit den in Abb. 7 (*rechte Seite*) an dieser Stelle erkennbaren Zonen höherer Dissipationsraten.

### Simulation einer Anlage im großtechnischen Maßstab

#### *Aufnahme der Randbedingungen*

Es wird eine Simulation des Kessel 1 (MHKW Ludwigshafen) für den Messtag 15.07.2002 (Zeitraum ca. 16:00-19:00 Uhr) mit dem Programm AIOLOS beispielhaft erläutert. Es handelt sich um eine stationäre Simulation. Deshalb ist es notwendig, aufgrund der Protokolle der Messwerte, einen stationären, repräsentativen Zustand festzulegen. Die entsprechenden Mittelwerte für diesen Zeitraum, in welchem die Messungen der Firma LURGI durchgeführt wurden, werden als Randbedingung für AIOLOS gesetzt. Randbedingungen, welche nicht gemessen wurden, werden aufgrund empirischer Verfahren ermittelt.

**Tab. 1.1 Menge der Schlacke nach Kessel 1 (Quelle: GML-Statistik 15.07.02; 16:00-19:00)**

Menge Schlacke pro Tag [t/d]	Menge Schlacke pro Stunde [t/h]
232,960	9,707

**Tab. 1.2 Mittelwerte der Volumenströme (Quelle: Messwerte 15.07.02; 16:00-19:00)**

Eingangsdaten:			Einheit
Primärluft:	Walze 1	3926,906	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Walze 2	8286,851	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Walze 3	8120,331	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Walze 4	7386,022	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Walze 5	2697,182	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Walze 6	2757,624	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Summe:	33174,917	[Nm <sup>3</sup> /h]
Sekundärluft (tr.):		6893,67	[Nm <sup>3</sup> /h]
Plattenluft (tr.):		898,541	[Nm <sup>3</sup> /h]
	Gesamtsumme:	40967,1	[Nm <sup>3</sup> /h]
Temperatur:	Sekundärluft (tr.):	307,8	[K]
	Primärluft (tr.):	401,8	[K]
	Plattenluft (tr.):	320,0	[K]
	Asche:	873,0	[K]

	Umgebung:	283,0	[K]
--	-----------	-------	-----

Die von der Firma LURGI gemessenen Werte der Rauchgaskonzentrationen CO<sub>2</sub>, CO, NO und O<sub>2</sub>, sowie die Rauchgastemperatur werden zur Validierung verwendet. Es wurde auf der Höhe von 19,40 m im 1. Zug eine Netzmessung mit 9 Messpunkten durchgeführt. Von der GML wurden neben den Messungen der Firma LURGI Statistiken zur Verfügung gestellt, um die Beschickung zu beurteilen.

**Tab. 1.3 Beschickung des Kessels 1 (Quelle: GML-Statistik und LURGI Messung 15.07.02; 16:00-19:00)**

Mülldurchsatz Mittelwert (16:00-19:00)	14,8892	[t_Abfall/h]
Glühverlust Asche	-	[%]
Rauchgasvolumenstrom nach Kessel	39392,8093	[Nm <sup>3</sup> /h]
Sauerstoffgehalt nach Kessel	10,00	[Vol.-%]
Kohlenmonoxid	-	[mg/m <sup>3</sup> ]
C <sub>ges.</sub>	-	[mg/m <sup>3</sup> ]

Aus der GML-Statistik geht hervor, dass am 15.07.02 der Müll folgende Zusammensetzung hatte:

**Tab. 1.4 Zusammensetzung des Mülls (Quelle: GML 15.07.02)**

BKM-Reste [t]	gem. Material [t]	Hausmüll [t]	Sperrmüll [t]	Summe: [t]
39,240	214,635	381,770	47,990	683,635

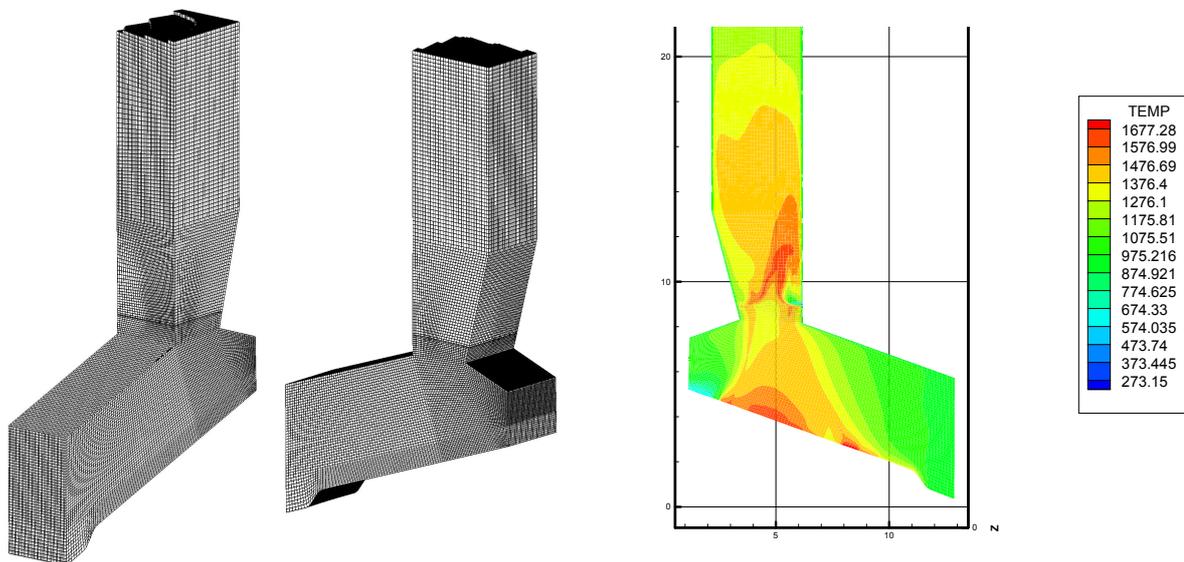
Mit BKM wird dabei im Wesentlichen kompostierbares Material bezeichnet. Als Abfall wurde jedoch zunächst ein Modellabfall verwendet (siehe Tab. 1.5). Es wurden folgende Annahmen getroffen.

**Tab. 1.5 Abgeschätzte Charakterisierung des Mülls für Bilanzierung**

Komponenten	Verwendete Werte	Literaturwerte (zum Vergleich)	
Ant. Wasser	17,00	26,00	[Gew.%]
Ant. Asche	41,00	14,60	[Gew.%]
Kohlenstoff	15,00	30,64	[Gew.%]
Wasserstoff	2,00	3,70	[Gew.%]
Sauerstoff	25,00	25,06	[Gew.%]
Summe:	100,00	100,00	
C/H-Verhältnis	7.50	8,28	[kg <sub>C</sub> /kg <sub>H</sub> ]
Heizwert Hu	4257	11071	[kJ/kg Abfall]
Heizwert Hu	63383	164837	[MJ/h]

### Numerische Simulation

Um die Simulation der Anlage durchzuführen, wird der Kessel 1 des MHKW Ludwigshafen mit insgesamt 764.199 körperangepassten Zellen (*body-fitted-coordinates*) diskretisiert (Abb. 8). Dabei wurden die Walzen des Rostes nicht einzeln diskretisiert. Die Rechnungen wurden ebenfalls am Hochleistungsrechenzentrum Stuttgart auf dem Supercomputer NEC-SX4 durchgeführt.



**Abb. 8:** Teil der Diskretisierung des MHKW Ludwigshafen Kessel 1 (*linke Seite: Vorderansicht, Mitte: Rückansicht*); berechneter Temperaturverlauf im Mittelschnitt (*rechte Seite*)

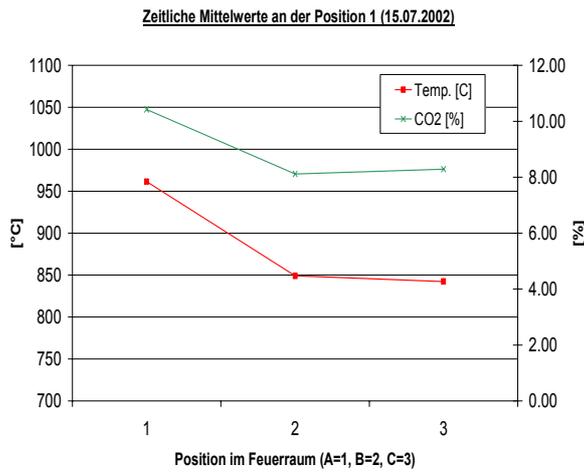
Die Simulationsrechnungen basieren auf den dargestellten Randbedingungen. Die Rechnungen des MHKW fanden mit einem globalen Reaktionsmechanismus statt. Die Berechnungen mit dem in Teilprojekt 2 erstellten Reaktionsmechanismus sind zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht abgeschlossen. Bei der Messung war zu bestimmten Zeitpunkten der Stützbrenner in Betrieb. Dieser Einfluss konnte bei der Simulationsrechnung nicht berücksichtigt werden.

**Tab. 1.6 Mittelwerte der Rauchgastemperatur im 1. Zug (Quelle: Messwerte 15.07.02; 16:00-19:00)**

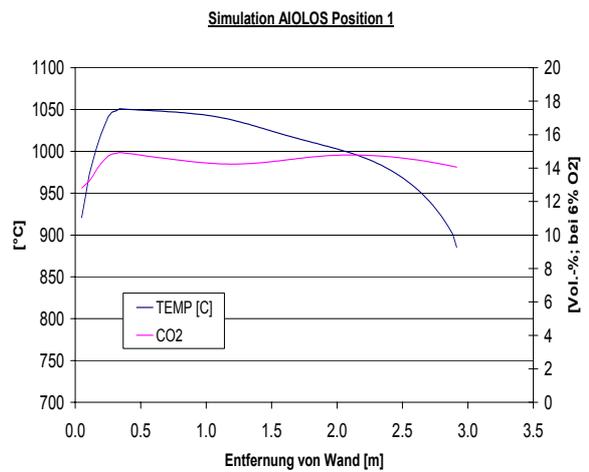
Wand 1 [K]	Wand 2 [K]	Wand 3 [K]	Feuerraum [K]
1116,3	1125,6	1116,4	1218,6

Der größte Fehler liegt bei den bis jetzt vorliegenden Simulationen in den Annahmen, die bezüglich der Müllzusammensetzung gemacht wurden, da zur Zeit nur von einem einzelnen repräsentativen Müll ausgegangen wird und noch nicht von einer Mischung (siehe Tab. 1.5). Es folgt ein Vergleich von Messung und Simulation auf Höhe der Netzebene. Diese Ergebnisse können voraussichtlich durch eine realistischere Abschätzung in Bezug auf die Müllzusammensetzung (siehe Tab. 1.5) verbessert werden. Der Ölbrenner war zum Zeitpunkt der

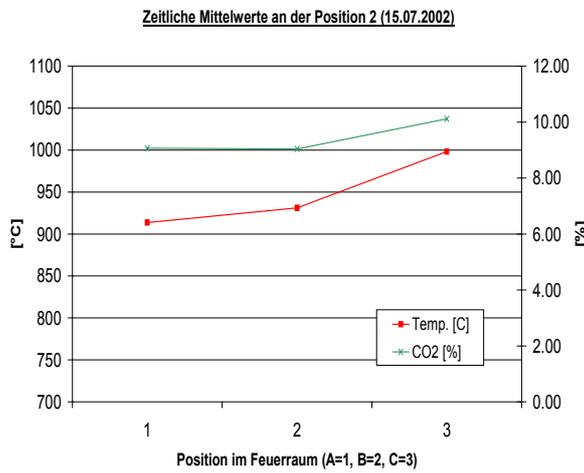
Messung nicht in Betrieb. Die Bezeichnungen „Position A,B,C“ bzw. „1,2,3“ in den Diagrammen (Abb. 9) entsprechen einem Netzplan nach VDI 2066.



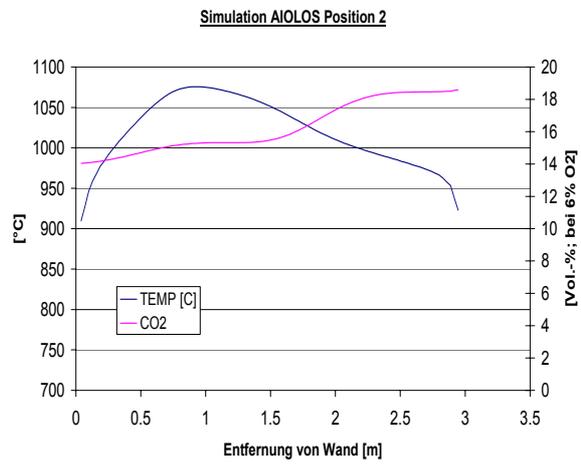
(9.1) gemessene Werte: Position 1 (*nahe Rückwand*)



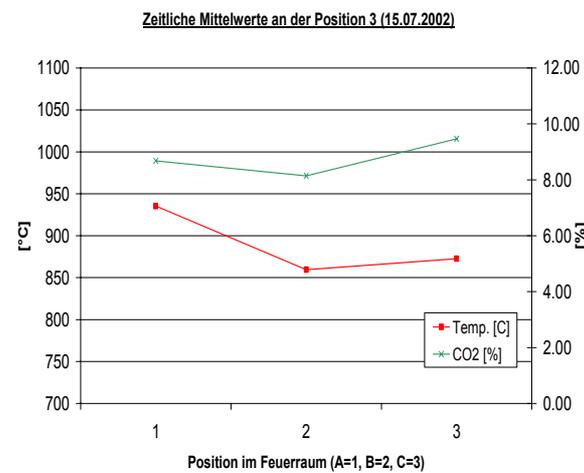
(9.2) berechnete Werte: Position 1 (*nahe Rückwand*)



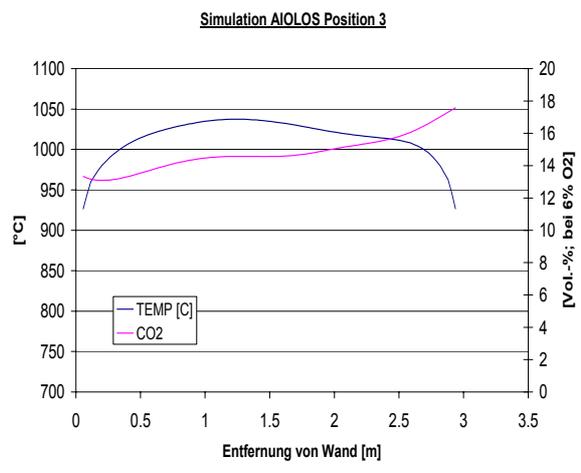
(9.3) gemessene Werte: Position 2 (*Mitte Feuerraum*)



(9.4) berechnete Werte: Position 2 (*Mitte Feuerraum*)

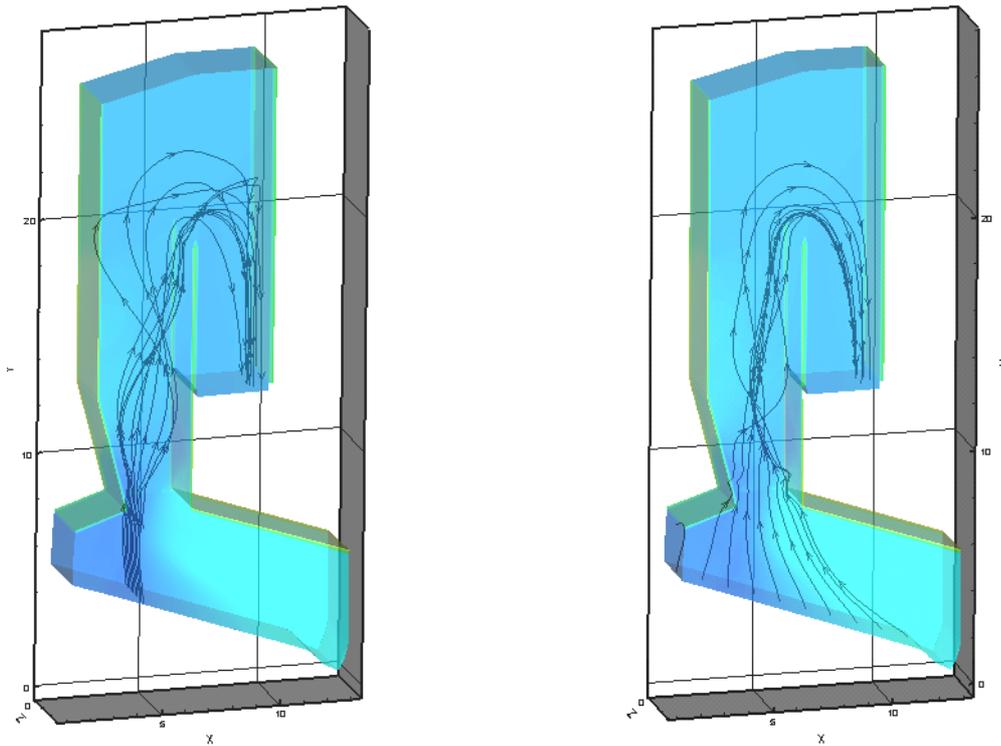


(9.5) gemessene Werte: Position 3 (*nahe Vorderwand*)



(9.6) berechnete Werte: Position 3 (*nahe Vorderwand*)

**Abb. 9: Validierung von Temperatur und CO<sub>2</sub> Konzentration des MHKW Ludwigshafen für verschiedene**



**Abb. 10: Visualisierung von Stromlinien in Kessel 1 des MHKW Ludwigshafen unter Berücksichtigung des Einflusses der Sekundärlufteindüsung (rechte Seite: Stromlinien von Rauchgasen repräsentativ über der Länge des Rostes, linke Seite: Stromlinien von Rauchgasen im Bereich der Hauptverbrennungszone)**

**Positionen im Feuerraum (linke Seite: Messung, rechte Seite: berechnete Werte)**

In Abb. 10 sind Stromlinien innerhalb des Kessels 1 visualisiert. Der Einfluss der Sekundärlufteindüsung wird dabei berücksichtigt. Auf der rechten Seite sind Stromlinien von Rauchgasen die über der Länge des Rostes gestartet wurden. Auf der linken Seite sind Stromlinien von Rauchgasen die im Bereich der Hauptverbrennungszone quer über den Rost gestartet wurden.

#### Gemeinsame Veröffentlichungen im Berichtszeitraum

- [1] Rückert, F.U.; Schnell, U., Hein, K.R.G., Peters, B., Krebs, L., Hunsinger, H.: *Simulation verschiedener Feuerungsprinzipien einer Rostfeuerungen*, VDI Berichte 1534 (VDI-GET-Tagung) "Modellierung und Simulation von Dampferzeugern und Feuerungen", Braunschweig, 14.-15. März 2000), 2000
- [2] Berreth, A.; Rückert, F.U.; Förtsch, D.; Rasio, B.; Schnell, U.; Hein, K.R.G.: *Implementation of Complex Chemical Reaction Mechanisms into a 3D Furnace Simulation Code*, The forth result-workshop of the HLRS (Supercomputing Centre of Stuttgart University), 2001, High-Performance-Computing in Science and Engineering 2001 (Transactions of the High Performance Computing Center Stuttgart), E. Krause, W. Jäger (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
- [3] Han, X.; Rückert, F.U.; Schnell, U.; Hein, K.R.G.; Koger, S.; Bockhorn, H.: *Computational Modelling of the NOx-Reduction Process by Hydrocarbon Reburning with Reduced Kinetics*, Sixth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Porto (Portugal), 9 - 12 Juli 2001

- [4] Leibold, H.; Hunsinger, H.; Seifert, H.; Rückert, F.U.; Schnell, U.; Hein, K. R. G.; Peters, B.; Krebs, L.: *Neugestaltung des Feuerraums einer halbtechnischen Hausmüllverbrennungsanlage zur primärseitigen Schadstoffminderung*, Verbrennung und Feuerungen, 20. Deutscher Flammentag, Essen, 4.-5. September 2001
- [5] Rückert, F.U., Schnell, U., Hein, K.R.G., Bleckwehl, S., Leibold, H., Seifert, H.: *Simulation des Abbrandverhaltens in einem Batch-Prozess*, VDI-Berichte Nr. 1664 (VDI-GET-Tagung) "Modellierung und Simulation von Dampferzeugern und Feuerungen", Braunschweig, 5.-6. März 2002), 2002
- [6] Leibold, H., Rückert, F.U., Walter, R., Seifert, H., Hein, K.R.G.: *NO<sub>x</sub>-Reduction by Primary Measures – Experiences with the Reconstructed Combustion Chamber of the TAMARA Grate Incineration Plant*, IT3 '02 Conference, May 13-17, 2002, New Orleans, Louisiana

## **Teilprojekt 4: Prozesskontrolle**

*Koordinator TP 4: Dr. H. B. Keller, Forschungszentrum Karlsruhe, IAI*

*Dr. Hubert B. Keller, Stephan Zipser, Andreas Gommlich; Michael Kersten\*,*

*Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Informatik*

*(\* jetzt Universität Oldenburg)*

### Zusammenfassung

Aufgrund der ständig schwankenden chemisch-physikalischen Brennstoffeigenschaften, welche die Hauptstörung des Prozesses darstellen, kann kein fester stationärer Betriebspunkt entsprechend der Anlagenauslegung in der Abfallverbrennung und damit kein optimaler Arbeitspunkt in der Prozessführung eingehalten werden. Eine Kompensation der Störung ist bislang nur teilweise möglich, denn eine on-line Ermittlung der Brennstoffeigenschaften und Einbeziehung in die Regelung kann bisher nicht realisiert werden. Störungen werden außerdem nicht direkt, sondern meist verzögert wahrgenommen. Zeitlich stabile Bedingungen in der thermischen Abfallbehandlung bzw. eine Optimierung kann über folgende Maßnahmen zur Verbesserung der Prozessführung erreicht werden:

- Nutzung neuer Messtechniken zur Gewinnung zusätzlicher Prozessgrößen und Prozessinformationen über den aktuellen Verbrennungszustand (siehe TP 6.1 und 6.2: chemisch selektive Sensorik, Video- und Infrarotdaten)
- Optimierung der Prozessführung durch intelligente Informationsverarbeitung, Steuerung und Regelung (Verhaltensmodellierung, Prädiktion, Sollwertmodifikation unterlagter Regelkreise, Adaption/Lernen am laufenden Prozess)
- Ableitung von Strategien zur Minimierung der Schadstoffentstehung (NO<sub>x</sub>) und Maximierung der Energieeffizienz bei gleichzeitiger Gewährleistung des vollständigen Gas- und Feststoffausbrands.

Im Teilprojekt 6.2 soll die Infrarot-Sensorik und die zugehörige Infrarotbilddauswertung und die Kenngrößenberechnung über eine Entwicklung zur IR Bilderfassung, von Bildauswerteprogrammen, sowie die Ermittlung von verbrennungsrelevanten Müllcharakteristika (Kenngrößen) erfolgen. Details zur Umsetzung der Arbeitspunkte im Projekt 6.2 finden sich dort. Diese Arbeitspunkte hängen eng mit den nachfolgenden Arbeitspunkten des Teilprojekts 4 zusammen:

1. Entwicklung eines Programms zur segmentweisen Dosierung der Luftzufuhr.
2. Entwicklung eines Steuerungskonzepts auf Basis von IR Daten.
3. Entwicklung eines Controllers zur Feuerlagereglung.
4. Integration aller Komponenten und Testinstallation.
5. Auswertung bzgl. NO<sub>x</sub> Reduktion.

## Ergebnisse

Die Umsetzung der Arbeitspunkte im Teilprojekt 4 wurde im wesentlichen durch die nachfolgenden Schritte realisiert:

Die Erfassung von Infrarotdaten, die Ankopplung an das Prozessleitsystem, die Verarbeitung der Daten, die Visualisierung und die Berechnung von Stellgrößenänderungen wurde über die Entwicklung des Werkzeugs INSPECT realisiert.

Die Bildverarbeitung liefert durch die Analyse der Infrarotbilder entsprechende Bildkenngrößen, die zur Steuerung herangezogen werden. Im Rahmen einer Industriekooperation wurden die Berechnungen verschiedener Kenngrößen in die Regelung umgesetzt.

Die Feuerlageregelung wird auf der Basis der Bildkenngrößen (Feuerlage gesamt und einzeln) realisiert und kam im Rahmen der Industriekooperation zur Anwendung. Die Integration der Komponenten und Testinstallationen erfolgten im Rahmen von Validierungsmessungen sowie im Rahmen von Industriekooperationen. Eine direkte Regelung konnte bisher noch nicht am Prozess erfolgen.

Bezüglich der NO<sub>x</sub>-Reduktion erfolgten Auswertungen im Rahmen der Validierungsmessungen. Durch Korrelationsanalysen wurden Abhängigkeiten in den Prozessdaten bzgl. der NO<sub>x</sub>-Produktion erkannt. Eine Validierung dieser Abhängigkeiten anhand der Messkampagne vom Juli 2002 steht noch aus, da die Messdaten erst zum Februar 2003 zur Verfügung standen. Die modellmäßige Umsetzung zur Regelungsoptimierung steht noch an.

Im folgenden wird das Werkzeug INSPECT, die durchgeführten Messkampagnen, die Untersuchung von Korrelationen in den Prozessdaten sowie die modellmäßige Beschreibung dieser Abhängigkeiten dargestellt.

### 4.1. Das Werkzeug INSPECT

Das INSPECT-System dient zur Umsetzung der Optimierungsstrategien am technischen Prozess. Es ist ein verteiltes Client-Server-System, das die zentrale Erfassung, Verarbeitung, Archivierung und Visualisierung von Daten (Prozess- und Bilddaten) erlaubt. Neben der Kommunikation mit Sensoren wie der Infrarotkamera über ein eigenes TCP/IP-basiertes Sicherheitsprotokoll ermöglicht es mittels sog. Gateways die Kommunikation mit Prozessleitsystemen. Einen Überblick über die INSPECT-Komponenten gibt Bild 4.1.1. Die Komponenten und ihre Funktionen werden nachfolgend beschrieben.

#### 4.1.1 INSPECT-Server

Im INSPECT-Server werden alle Daten erfasst. Dazu melden sich die Komponenten als Clients am Server an. Nach einer Authentifizierung startet der zyklische Datenaustausch. Zur Kommunikation wird ein eigens entwickeltes TCP/IP-basiertes Sicherheitsprotokoll verwendet, das permanent den Zustand der Kommunikation überwacht und im Fehlerfall die Kom-

munikation beendet, den Bediener informiert und auf ein erneutes Anmelden der Komponenten wartet. Der aktuelle Kommunikationszustand wird für den Bediener grafisch dargestellt (Bild 4.1.2).

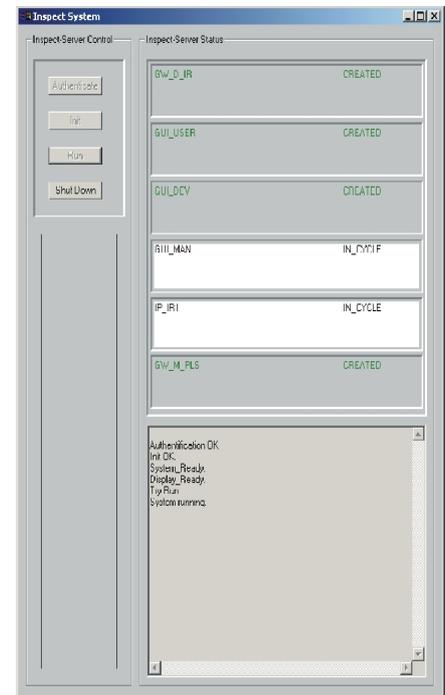
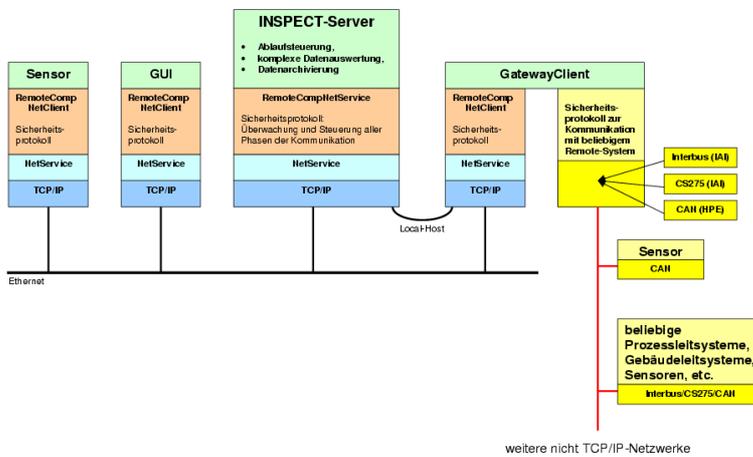


Bild 4.4.1: Überblick über die Komponenten des INSPECT-Systems

Bild 4.1.2: Hauptfenster INSPECT-System

Für die Datenverarbeitung dienen die sog. Applikationsmodule, z.B. das Modul IR-Bildverarbeitung. Diese Module werden durch die Ablaufsteuerung des INSPECT-Servers zyklisch aufgerufen und mit Eingangsdaten (z.B. IR-Bilddaten) versorgt. Per Konfiguration wird festgelegt, welche Eingangsdaten dem Modul bereitgestellt werden, wieviel Zeit das Modul maximal zur Auswertung benötigen darf und welche Ergebnisdaten vom Modul zurückgeliefert werden. Die Zeitüberwachung erlaubt das Einhalten einer konstanten Zykluszeit und damit den Einsatz unter Echtzeitanforderungen. Die Ergebnisdaten eines Applikationsmoduls können Eingangsdaten eines nachgeschalteten Applikationsmoduls sein; dies ermöglicht eine mehrstufige Datenverarbeitung.

#### 4.1.2 Grafische Benutzeroberflächen (GUI)

Zur anwendungsspezifischen Visualisierung der Daten wurde eine generische grafische Benutzeroberfläche (GUI) entwickelt. Für jede GUI-Instanz ist in einem LDAP-Server eine Konfiguration abgelegt, die festlegt, welche Größen dargestellt werden und inwiefern Daten (etwa Parameter zur Anpassung der Bildverarbeitung) vom GUI-Benutzer modifiziert werden dürfen. Nach dem Einlesen der Konfiguration meldet sich die GUI als Client automatisch beim INSPECT-Server an und kommuniziert danach zyklisch gemäß dem Sicherheitsproto-

koll. Somit können mehrere grafische Benutzerschnittstellen remote (prinzipiell weltweit) betrieben werden. Eine Beispiel-GUI zur Parametrierung der IR-Bildverarbeitung ist in Bild 4.1.3 dargestellt.

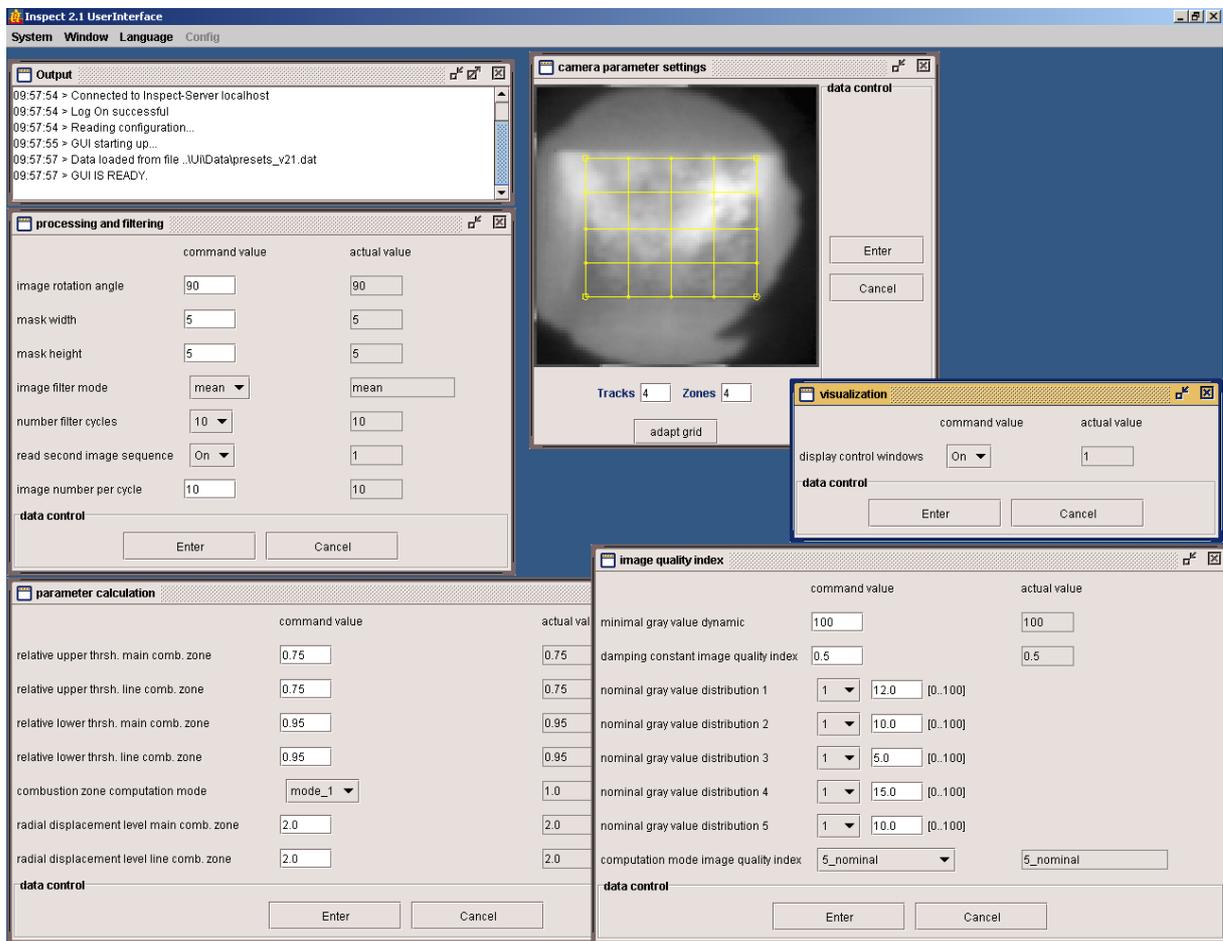


Bild 4.1.3: Graphische Nutzerschnittstelle zur Anpassung der Kenngrößenberechnung

### 4.1.3 INSPECT-Gateway

Für die Einbindung von Komponenten wie die IR-Kamera oder ein Prozessleitsystem die nicht selbst das Sicherheitsprotokoll unterstützen, dienen die sog. Gateways. Ein Gateway ist eine Software, die auf einem beliebigen PC mit TCP/IP-Verbindung zum INSPECT-Server (auch der Server-Rechner selbst) gestartet wird. Für den Server wirkt der Gateway wie ein Sensor, der das Sicherheitsprotokoll direkt unterstützt. Im Gateway wird eine Umsetzung der Daten auf das jeweilige Protokoll (z.B. Interbus) durchgeführt. Durch den generischen Aufbau der Gateways ist eine schnell Anpassung an bestehende Protokolle möglich.

#### 4.1.4 Einsatz moderner Methoden der Software-Entwicklung

Zur Entwicklung des INSPECT-Systems wurden "state-of-the-art"-Technologien eingesetzt, um den hohen Anforderungen bezüglich Flexibilität, Modularität und Zuverlässigkeit zu genügen. Das Software-Design wurde mit UML (Unified Modelling Language) und dem Werkzeug "Software through Pictures" der Firma AONIX erstellt. Der objektorientierte Entwurf umfasst dabei sowohl das statische Verhalten (Klassen, Vererbung usw.) als auch das dynamische Verhalten (Zustandsautomaten für jede Komponente) des INSPECT-Systems.

Große Teile (ca. 70%) des Quell-Codes konnten durch automatische Code-Generierung aus dem UML-Modell gewonnen werden. Dabei kam eine neuartige ACD-Template-Technologie zum Einsatz durch die definiert werden kann, wie bestimmte UML-Modellelemente auf Quell-Code abgebildet werden.

Als Implementierungssprache wurde für den INSPECT-Server und die Gateways die Sprache Ada95 eingesetzt. Ada95 wird in der Industrie speziell für sicherheitskritische Anwendungen, die hochzuverlässige Software beanspruchen, verwendet. Die grafischen Benutzerschnittstellen wurden mit Java implementiert. Weitere Details zum INSPECT-System finden sich in [Ke02, Kr02].

#### 4.1.5 Anwendungskomponenten des INSPECT Systems

Folgende Komponenten wurden für die on-line Messungen von TP 6.2 und und die Prozesskontrolle TP 4 aufgebaut:

1. Gateway zur IR-Kamera
2. Gateway Prozessleitsystem (z. B. Interbus)
3. Applikationsmodul zur Bildvorverarbeitung und Kenngrößenberechnung
4. Applikationsmodul zur Archivierung der IR-Bildaufnahmen
5. Applikationsmodul Fuzzy Control
6. GUI zur Parametrierung der IR-Bildanalyse
7. GUI zur Visualisierung der Kenngrößen und des Ergebnisbilds

#### 4.2. On-line Messkampagnen

Es wurden drei Messkampagnen an Industrieanlagen durchgeführt. An der MVA Ludwigshafen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Fa. Lurgi Infrarotmessungen im März und im Juli 2002. Mit Unterstützung der Fa. Martin fand im August/ September 2002 die dritte Kampagne an der MVA Kempten statt.

##### *Messung MVA Ludwigshafen März 2002 (LU-03/02)*

Die Untersuchungen erfolgten im Zeitraum 7.-15.3. 2002 am Kessel 1, der einen Rost mit sechs Walzen besitzt. Vorab wurden 09/01 Testmessungen vom Rostende durchgeführt. Obwohl vom Rostende eine störungsarme Sicht auf das hintere Brennbett gegeben ist, wur-

de in Absprache mit der Fa. Lurgi ein neuer Kamerazugang über dem Rostanfang geschaffen. Die IR-Kamera erfasst den Rost schräg vorn vorne, das Sichtfeld reicht von Walze eins bis vier, die Walze zwei liegt in der Bildmitte.

Die IR-Messungen in LU-03/02 erfolgten während des üblichen Anlagenbetriebs, also ohne eine gezielte Veränderung der Prozessführung. Aufgrund der stark schwankenden Brennstoffeigenschaften wurden innerhalb dieser Woche dennoch große Bereiche des Arbeitsbereiches der Anlage durchfahren. Parallel zu den IR-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Lurgi Prozessgrößen ausgewählt und anschließend durch das IAI analysiert (Abschnitt 4.3).

#### *Messung MVA Ludwigshafen Juli 2002 (LU-07/02)*

Die Untersuchungen fanden gemeinsam mit weiteren Teilnehmern des HGF-NO<sub>x</sub>-Projektes am Kessel 1 statt. Vom IAI wurden vom 15. bis 21.7. 2002 IR-Messungen mit der modifizierten Pyroink-Kamera durchgeführt. Im Unterschied zu LU-03/02 erfolgte eine gezielte Beeinflussung der Prozessführung. Während des Versuchsbetriebs kam es jedoch zum Ausfall von Anlagenkomponenten und dadurch zu einer Beschädigung der IR-Kamera durch Überhitzung, so dass die IR-Versuche abgebrochen werden mussten.

Parallel zu den IR-Messungen wurden über das Prozessleitsystem ausgewählte Prozessdaten (Betriebsdaten wie bei LU-03/02) archiviert. Zur Analyse durch das IAI standen diese Daten jedoch erst Ende 01/03 zu Verfügung.

#### *Messung MVA Kempten September 2002 (KE-09/02)*

Während der vom CUTEC-Institut durchgeführten Untersuchungen am Rückschubrost des Kessel 1 (2 Bahnen mit je 4 Segmenten, Bild 4.3.4) der MVA Kempten wurden durch das IAI vom 27.8 bis 6.9. 2002 IR-Aufnahmen aufgezeichnet (Agema-Kamera). Im Gegensatz zu den Messungen bei LU-03/02 und LU-07/02 ist die IR-Kamera näherungsweise senkrecht über dem Rost angeordnet. Ein Vorteil dieser Positionierung ist, dass der Einfluss brennbettnaher Störungen gering ist und keine Bildverzerrung erforderlich ist, andererseits wird der für eine frühzeitige Charakterisierung des Brennstoffs entscheidende vordere Rostbereich aufgrund der Sichtbegrenzung durch den 1. Zug nicht erfasst. Sichtbar sind neben den Zonen 2 und 3 auch Teile der Zonen 1 und 4. In Zusammenarbeit mit der Fa. Martin wurden Prozessgrößen ausgewählt und vom IAI analysiert (Abschnitt 4.3).

### 4.3 Korrelationsuntersuchungen

Da die Beziehungen zwischen Prozessgrößen, etwa der Temperaturverteilung auf dem Brennbett und der NO<sub>x</sub>-Konzentration, nicht oder nur ungenau bekannt sind, werden die

Daten experimenteller Untersuchungen ausgewertet. Im ersten Schritt wird hierzu mit Hilfe der empirischen Kreuzkorrelation

$$R_{xy}(\tau) = \frac{N-1}{N-1-\tau} \frac{\sum_{i=1:N} \tilde{x}(i)\tilde{y}(i+\tau)}{\sqrt{\sum_{i=1:N} \tilde{x}(i)^2 \sum_{i=1:N} \tilde{y}(i)^2}} \quad \text{mit } \tilde{x}(i) = x(i) - \bar{x} \text{ und } \tilde{y}(i) = y(i) - \bar{y} \quad (1)$$

die mittlere lineare Abhängigkeit zwischen den Paaren von Prozessgrößen  $x$  und  $y$  bestimmt. Da aufgrund der Prozessdynamik oder auch möglicher Messverzögerungen die Wirkung einer Ursache i.d.R. verzögert auftritt, ist es sinnvoll die Abhängigkeit auch für unterschiedliche Zeitverschiebungen  $\tau$  zu bestimmen. Das Vorzeichen von  $R_{xy}(\tau)$  gibt die Richtung der Korrelation an, der Betrag von  $R_{xy}(\tau)$  gibt den Grad der linearen Abhängigkeit an.

#### Beispiel, Korrelation von Stickoxidgehalt NOx mit Prozessdaten

Das Bild 4.3.1 zeigt am Beispiel der Daten von LU-03/02 die Korrelation von NOx (Stickoxidkonzentration im Abgas  $C_{\text{NOx,AG}}$ ) gegen die drei Prozessgrößen Differenzdruck Walze 1, 2 und 3. Der Differenzdruck gibt den Druckabfall der Walzenprimärluft an und ist ein Maß für die Beladung. Es zeigt sich, dass hohe positive Einzelkorrelationen zwischen NOx und den Differenzdrücken über Walze 2 und 3 vorliegen. Das Maximum des Korrelationskoeffizienten tritt bei Walze 3 ohne Zeitverschiebung auf, bei Walze 2 liegt es bei  $\tau=2.5$  min.

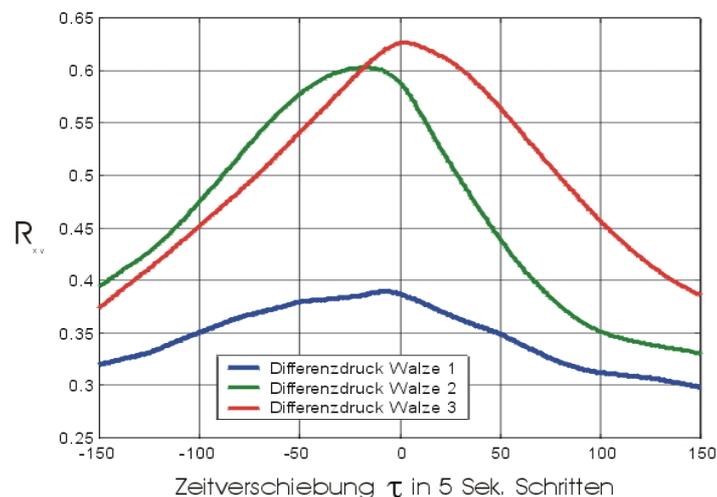


Bild 4.3.1: NOx korreliert gegen den Differenzdruck Walze eins bis drei ( $p_{d,w1}$ ,  $p_{d,w2}$  und  $p_{d,w3}$ )

Um die dominierenden Einzelkorrelationen insgesamt zu ermitteln, werden alle Prozessgrößen miteinander korreliert. Die Ergebnisse lassen sich in kompakter Matrixform schreiben, wenn nicht der gesamte Verlauf, sondern nur die Korrelation bei  $\tau=0$  oder die Extrema innerhalb eines Zeitfensters betrachtet werden. Zur Veranschaulichung der Matrizen wird eine Pseudofarbendarstellung gewählt (Bilder 4.3.2 und 4.3.3). Da  $R_{xy}(\tau) = R_{yx}(-\tau)$  ist, braucht ledig-

lich der Bereich oberhalb oder unterhalb der Hauptdiagonalen berechnet zu werden. Da in den Hauptdiagonalen die Prozessgrößen jeweils mit sich selbst korreliert sind, ist  $r_{xy(i,i)} = 1$ .

#### 4.3.1 Ergebnisse Korrelationsuntersuchungen Ludwigshafen LU-03/02 und LU-07/02

In den Bildern 4.3.2 und 4.3.3 sind die statischen Korrelationsmatrizen  $\mathbf{R}_{xy}(0)$  von LU-03/02 und LU-07/02 angegeben. Es wurde der gesamte Versuchszeitraum betrachtet, so dass Zusammenhänge ermittelt werden, die trotz Störungen wie veränderliche Brennstoffeigenschaften oder Arbeitspunktwechsel nachweisbar sind. Durch die Betrachtung kürzerer Zeitfenster kann zwar der Einfluss bestimmter Störungen unterdrückt werden und folglich liegen auch betragsmäßig höhere Korrelationskoeffizienten vor, jedoch ist die Verallgemeinerung der Aussagen stärker eingeschränkt.

Die Bezeichnung der Prozessgrößen in den Korrelationsmatrizen von Bild 4.3.2 und 4.3.3 ist Tabelle 4.1 zu entnehmen (Nr. 1 bis 17 sind Eingangsgrößen, Nr. 18 bis 33 sind Ausgangsgrößen). Die im Abgas gemessene NO<sub>x</sub>-Konzentration besitzt die Nr. 26. Da in den Datensätzen von Lu-03/02 und -07/02 nicht alle Prozessgrößen enthalten sind, werden zur Beibehaltung der Datenstrukturen die jeweils nicht vorhandene Prozessgrößen zu Null gesetzt.

Ein Vergleich zeigt, dass die Korrelationsmatrizen  $\mathbf{R}_{xy}(0)$  von LU-03/02 und LU-07/02 deutliche Übereinstimmungen zeigen. Beispielsweise sind die Abgastemperaturen  $Th_{AG,1}$  bis  $Th_{AG,3}$  jeweils signifikant und positiv miteinander korreliert. Da die Messstellen von  $Th_{AG,1}$  bis  $Th_{AG,3}$  nacheinander im Abgasstrom liegen, ist dieser enge Zusammenhang physikalisch plausibel. In Übereinstimmung mit den Erwartungen sind die Abgastemperaturen in beiden Fällen mit den Leistungsgrößen des Dampfes ( $M_{FD}$ ,  $p_{FD}$  und  $Th_{FD}$ ) positiv, jedoch negativ mit dem Abgassauerstoffgehalt  $C_{O_2,AG}$  korreliert.

Bei LU-03/02 ist eine betragsmäßig deutliche Korrelation bezüglich NO<sub>x</sub> bei den Differenzdrücken von Walze 2 und 3 zu finden, der maximale Korrelationskoeffizient ist positiv (Bild 4.3.1). Schwächere Korrelation liegen beim Sauerstoffgehalt  $C_{O_2,AG}$  und beim Kohlenmonoxidgehalt  $C_{CO,AG}$  im Abgas vor, der maximale Korrelationskoeffizient ist jeweils negativ.

Bei LU-07/02 konnten keine hinreichend signifikanten Zusammenhänge zwischen den einzelnen Prozessgrößen und NO<sub>x</sub> ermittelt werden, obwohl auch kürzere Zeitabschnitte und Korrelationen bei  $\tau \neq 0$  betrachtet wurden. Mögliche Ursachen sind die nach den Messungen von LU-02/03 durchgeführten Optimierungen an der Prozessführung oder aber insgesamt stark abweichende Brennstoffeigenschaften.

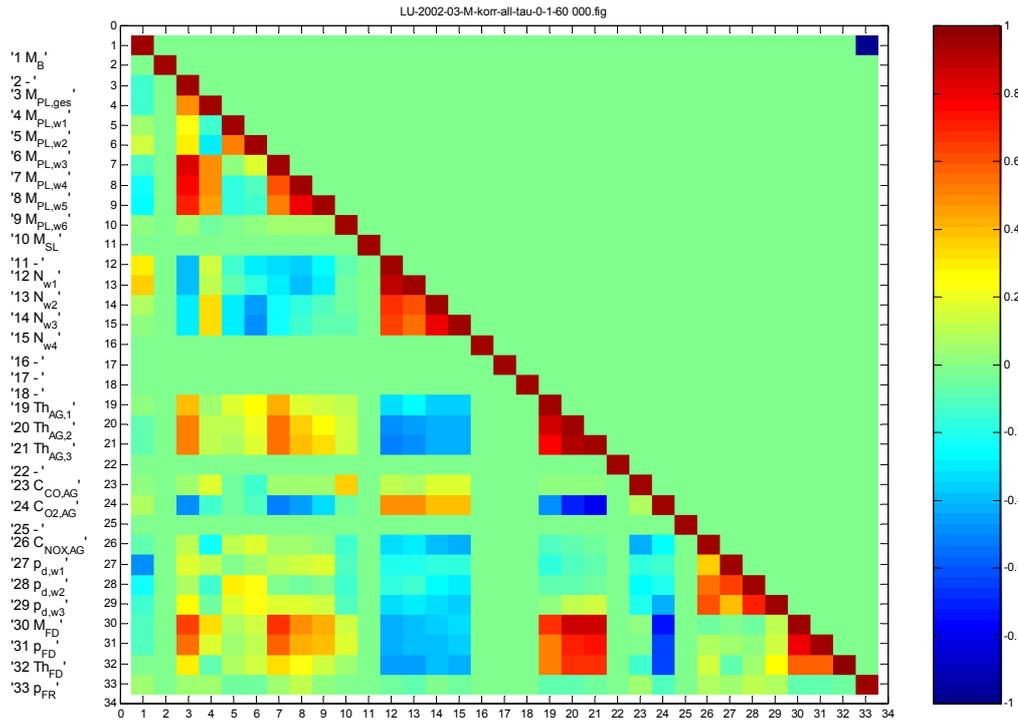


Bild 4.4.2: Pseudofarbdarstellung Korrelationsmatrix  $R_{xy}(0)$  Kampagne LU-03/02

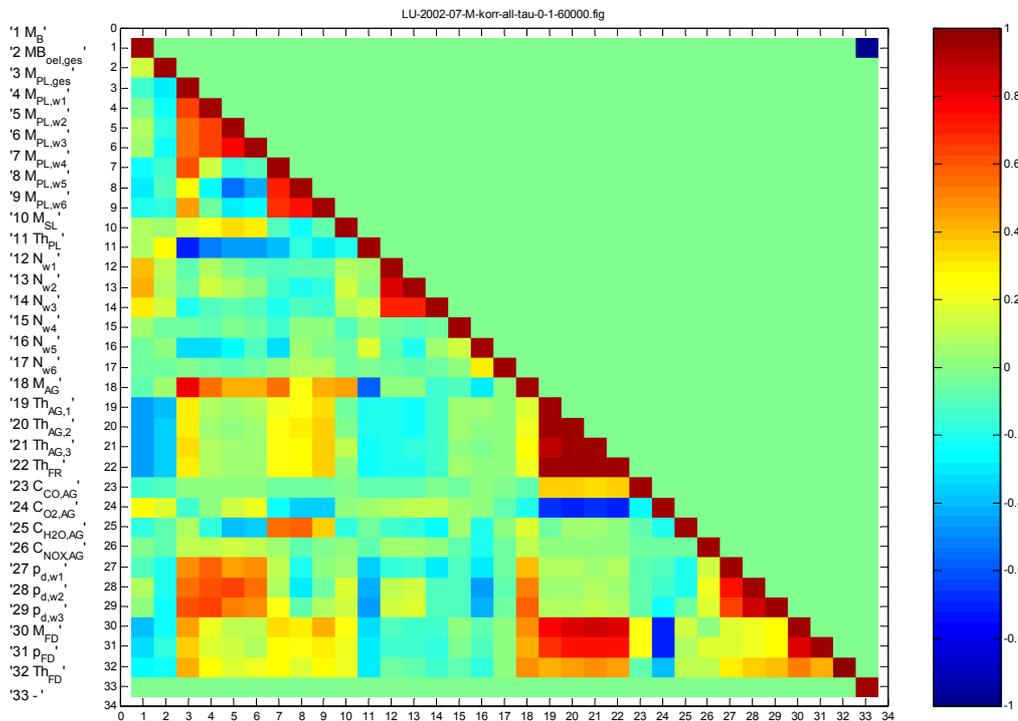


Bild 4.3.3: Pseudofarbdarstellung Korrelationsmatrix  $R_{xy}(0)$  Kampagne LU-07/02

#### 4.3.2 Ergebnisse Kempten KE-09/02

Wie bei LU-03/02 und -07/02 wurde anhand der Prozessdaten untersucht, welche mittleren linearen Zusammenhänge zwischen der NOx-Konzentration und den Prozessgrößen existieren. Die stärkste Korrelation liegt beim Kohlendioxidgehalt  $C_{CO_2,AG}$  vor. Schwächer, jedoch ebenfalls positiv korreliert ist NOx mit der Abgasstrommenge  $M_{AG}$ , der Abgasfeuchte  $C_{H_2O,AG}$  und der Abgastemperatur  $Th_{AG}$ .

Über die Analyse der IR-Aufnahmen wurden weitere Kenngrößen wie die Feuerlage in Längs- und Querrichtung oder die mittlere Brennzonentemperatur bestimmt (Bild 4.3.4). Es zeigt sich, dass NOx positiv mit Längsfeuerlage  $y_{FL}$  der Brennzonen korreliert ist. D.h. je weiter die Brennzonen im hinteren Rostbereich liegt, desto höhere NOx-Konzentrationen treten auf. Zudem zeigt sich, dass hohe Temperaturen über den jeweils hinteren Rostzonen ( $Th_{B13}$ ,  $Th_{B14}$ ,  $Th_{B23}$  und  $Th_{B24}$ ) und NOx positiv korreliert sind.

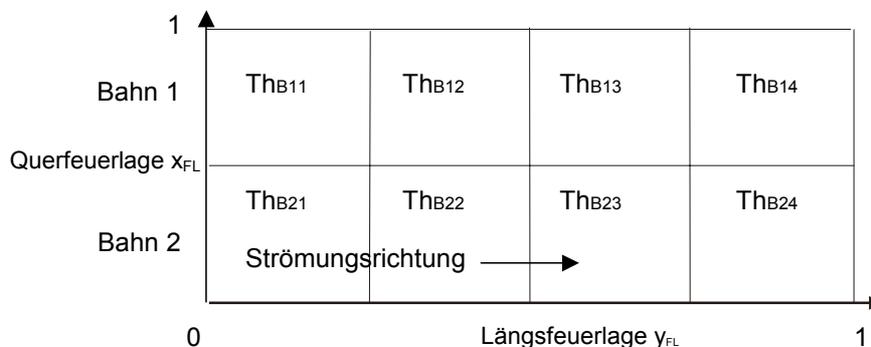


Bild 4.3.4 IR-Kenngrößen mittlere Brennbetttemperaturen und Feuerlage

Das Auftreten von Korrelationen zwischen NOx und der Abgasfeuchte, der Feuerlage und den mittleren Zonentemperaturen kann physikalisch wie folgt gedeutet werden. Ausgegangen wird davon, dass die Abgasfeuchte  $C_{H_2O,AG}$  im Wesentlichen durch den Wasseranteil des Brennstoffs bestimmt wird. Bei feuchtem Brennstoff verschiebt sich der Schwerpunkt der Brennstoffumsetzung zum Rostende, d.h. die Lage der Hauptbrennzonen befindet sich am Rostende. Ist dies der Fall sind auch die Temperaturen über den hinteren Zonen hoch.

Bislang wurden aus den IR-Aufnahmen Kenngrößen abgeleitet und mit NOx korreliert. Es wurde aber auch der Frage nachgegangen, inwieweit einzelne Fläche auf dem Rost mit Prozessgrößen korreliert sein könnten. Dies wird am Beispiel für die direkte Korrelationen zwischen den einzelnen Bildpunkten und NOx gezeigt. Hierzu werden die zeitlichen Verläufe der Bildpunkte von KE-09/02 als einzelne Prozessgrößen aufgefasst und mit NOx korreliert. Wird  $\tau=0$  gesetzt können wiederum Matrizen von Korrelationskoeffizienten gebildet werden. Über diese Analyse werden die Bildbereiche ermittelt, die für die Ausprägung von NOx relevant sind.

Bild 4.3.5 zeigt eine Pseudofarbdarstellung der Korrelationsmatrix  $\mathbf{R}_{XY}(0)$  bei Korrelation zwischen den Brennbetttemperaturen und NOx. Es liegt eine Region in der Rostmitte vor (Bereich 1), die mit einem Betrag von  $|\mathbf{R}_{xy}| > 0,3$  auf einen deutlichen Zusammenhang zwischen Temperatur dieser Region und NOx hinweist. Das negative Vorzeichen zeigt, dass eine NOx-günstige Verbrennungssituation dann vorliegt, wenn der maximale Brennstoffumsatz in der Brennbettmitte stattfindet und demzufolge dort hohe Temperaturen vorliegen. Diese Annahme wird durch die positiven Korrelationskoeffizienten in den Bereichen 2 gestützt (zu frühe Zündung des Brennstoffes). Der Bereich 3 steht für eine ausgeprägte Schiefelage der Hauptbrennzzone, die ebenfalls mit höheren NOx-Werten verbunden ist.

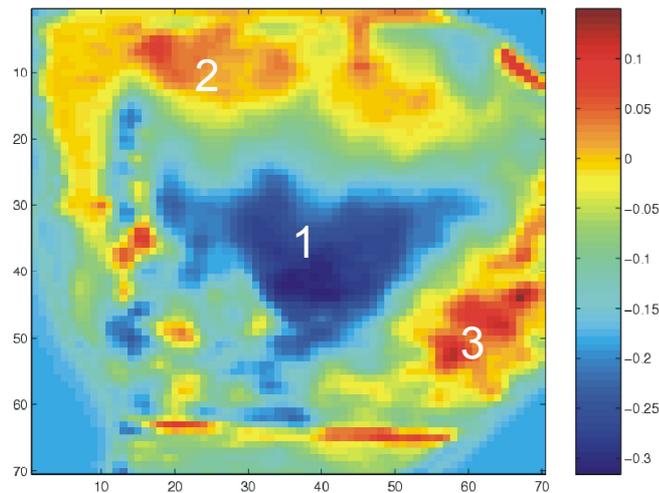


Bild 4.3.5: Pseudofarbdarstellung von  $\mathbf{R}_{XY}(0)$ ; Korrelation zwischen NOx und flächig lokalen Brennbetttemperatur mit  $\tau=0$

Gleiche Untersuchungen wurden mit weiteren Prozessgrößen wie CO durchgeführt. Es zeigt sich, dass eine stabile Hauptbrennzzone in der Brennbettmitte zu geringen CO-Konzentrationen führen.

Basierend auf den bisher ermittelten Untersuchungen können noch keine zuverlässige Angaben über eine sinnvolle Primärluftverteilung gemacht werden. Wie auch bei der MVA Ludwigshafen ist eine Berechnung des Brennstoffstroms nur über die Frequenz des Zuteilers möglich und damit mit erheblichen kurzzeitigen Fehlern behaftet. Aufgrund von schwankenden Brennstoffeigenschaften sind ebenfalls Fehler zu erwarten.

#### 4.4. Verhaltensmodelle

Ausgehend von den Untersuchungen zu dominierenden Einzelkorrelationen wurde anhand der Daten LU-03/02 untersucht, inwiefern sich Ursache-Wirkungsbeziehungen detaillierter nachbilden lassen. Als Modellform wurden lineare Übertragungsfunktionen gewählt, wobei anhand der experimentellen Daten sowohl Eingrößensysteme (eine Eingangsgröße und eine Ausgangsgröße bzw. ein Ursache und eine Wirkung) als auch Mehrgrößensysteme identifiziert wurden.

Die dabei entstehenden dynamischen Modelle sind die Grundlage für einen systematischen Entwurf von Regel- und Steuerstrategien. Bewährt haben sich Modelle mit bis zu 3 Eingangsgrößen und einer Modellordnung bis 4.

Das Kriterium für die Modellgüte ist der Fehler zwischen den gemessenen Ausgangsgrößenverläufen und den über das Modell und die gemessenen Eingangsgrößen berechneten Ausgangsgrößen. Das Bild 4.3.6 zeigt eine tabellarische Zusammenstellung ausgewählter Modellkonfigurationen, die optimale Modellordnung und den Modellfehler.

Model	Description	Order(best fit)	Error
m1	$\dot{M}_B - \dot{M}_{PGes} \rightarrow \vartheta_{A1}$	2	1.19
m2	$\dot{M}_B + \dot{M}_{PGes} \rightarrow P_D$	3	0.47
m3	$\dot{M}_B + \dot{M}_{FGes} \rightarrow O_2$	2	0.63
m4	$\dot{M}_B + \dot{M}_{FGes} \rightarrow CO$	3	0.50
m5	$\dot{M}_B + \dot{M}_{FGes} \rightarrow NO_2$	4	3.04
m23	$\dot{M}_B + \dot{M}_{FGes} \rightarrow \vartheta_{A1} + P_D$	2	1.26 0.48
m24	$\dot{M}_B + \dot{M}_{PGes} \rightarrow \vartheta_{A1} - O_2$	6	1.91 0.71
m25	$\dot{M}_B + \dot{M}_{PGes} \rightarrow \vartheta_{A1} - NO_2$	2	2.99 0.81
m26	$\dot{M}_B - \dot{M}_{PGes} \rightarrow P_D + O_2$	3	0.63 0.55
m27	$\dot{M}_B + \dot{M}_{PGes} \rightarrow P_D - NO_2$	3	0.49 1.04
m28	$\dot{M}_B + \dot{M}_{PGes} \rightarrow O_2 + NO_2$	2	0.62 0.71
m29	$\dot{M}_B - \dot{M}_{PGes} \rightarrow \vartheta_{A1} + P_D + O_2$	2	1.78 0.82 0.55
m30	$\dot{M}_B - \dot{M}_{PGes} \rightarrow \vartheta_{A1} + P_D + NO_2$	4	1.57 0.49 1.13
m31	$\dot{M}_B - \dot{M}_{FGes} \rightarrow \vartheta_{A1} + O_2 + NO_2$	2	2.58 0.51 0.87
m32	$\dot{M}_B + \dot{M}_{FGes} \rightarrow P_D + O_2 + NO_2$	3	0.79 0.64 0.69
m33	$\dot{M}_B + \dot{M}_{FGes} \rightarrow \vartheta_{A1} - P_D + O_2 + NO_2$	4	1.99 0.77 0.65 0.69

Bild 4.3.6: Ausgewählte Modellstrukturen und deren Modellfehler

Die gefundenen Modelle wurden dahingehend überprüft, inwiefern sie bekannte dynamische Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgangsgrößen eines Verbrennungsprozesses abbilden. In Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur [MD91] zeigte sich beispielsweise, dass zwischen dem Brennstoffstrom und der Dampfleistung ein Allpassverhalten vorliegt, d.h. eine Erhöhung des Brennstoffstroms mindert entgegen dem langfristigen Verhalten zunächst die Dampfleistung und umgekehrt.

Da die Modellierung bislang ausschließlich anhand der Daten von LU-03/07 sind weitere Untersuchungen erforderlich.

#### 4.5. Ausblick

Da die Prozessdaten aus der Messkampagne vom Juli 2002 erst zum Februar 2003 zur Verfügung standen, konnte eine erschöpfende Auswertung und eine Validierung der ersten aus den Prozessdaten gewonnenen Erkenntnisse noch nicht erfolgen. Insbesondere die Validierung der abgeleiteten Beziehungen zwischen den Prozessgrößen selbst, aber auch zu den Bildelementen, konnte noch nicht erfolgen. Weiterhin ist zu beachten, dass die Kampagne Juli 2002 durch andauernde Änderungen in der Betriebsführung hinsichtlich bestimmter Prozesszustände schlecht auswertbar sind.

Grundsätzliche Optimierungsstrategien dürften aber anhand der bisher erkannten Abhängigkeiten ableitbar sein und als Grundlage für eine Optimierung der Regelung dienen können.

Aus den theoretischen Untersuchungen und Modellierungen lag bis dato kein Vorschlag für eine Optimierungsstrategie vor, so dass die weiteren Untersuchungen zur Optimierung sich auf die gemessenen Daten konzentrieren werden. Die Berechnung bedingter Korrelationen, die Analyse ungestörte Betriebszustände und die modellmäßige Beschreibung und regelungstechnische Umsetzung werden noch bearbeitet werden.

Grundsätzliche Erkenntnisse aus den Prozessdaten liegen vor, sind aber anlagenspezifisch (Walzenrost, Vorschubrost).

#### 4.6 Literatur

- [Ke02] Kersten M., Matthes J., Fouda Ch., Zipser, S. und Keller H.B.: Customizing UML for the Development of Distributed Reactive Systems and Ada95 Code Generation, Ada User Journal, Vol. 23, 2002, S. 175-182
- [Kr02] Krakau T., Fouda Ch., Keller H.B., Kersten M., Matthes J., und Zipser S.: Systemhandbuch Inspect 2.1, IAI, Forschungszentrum Karlsruhe und Ci-Tec GmbH, 2002
- [MD91] Mittag, K. and Dittrich, H.-G.: Untersuchungen zum stationären und dynamischen Verhalten der Feuerung an der Versuchsanlage zur Müllverbrennung TAMARA, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Report KFK 4923:2, Institut für Datenverarbeitung in der Technik und Laboratorium für Isotopentechnik, 1991

## 4.7 Abkürzungen und Formeln

MB	Brennstoffstrom (Schieber)	1	$R_{xy}$	Kreuzkorrelationskoeffizient
$M_{Boel,ges}$	Ölmenge Brenner 10 und 20	2	$\mathbf{R}_{xy}$	Matrix der Kreuzkorrelationskoeffizienten
$M_{PL,ges}$	Menge Primärl. gesamt	3	$Th_{Bij}$	Mittlere Temp. über Bahn i, Zone j
$M_{PLW,1}$	Menge Primärl. Walze 1	4	x y	Prozessgrößen
$M_{PLW,2}$	Menge Primärl. Walze 2	5		
$M_{PLW,3}$	Menge Primärl. Walze 3	6	$\tau$	Zeitverschiebung
$M_{PLW,4}$	Menge Primärl. Walze 4	7		
$M_{PLW,5}$	Menge Primärl. Walze 5	8	GUI	graphical user interface
$M_{PLW,6}$	Menge Primärl. Walze 6	9	Ke-02/09	Kampagne MVA Kempten Sep. 2002
$M_{SL}$	Menge Sekundärluft	10	Lu-02/03	Kampagne MVA Ludw. März 2002
$Th_{PL}$	Primärlufttemperatur	11	Lu-02/07	Kampagne MVA Ludw. Juli 2002
$N_{w1}$	Drehz. Walze 1	12		
$N_{w2}$	Drehz. Walze 2	13		
$N_{w3}$	Drehz. Walze 3	14		
$N_{w4}$	Drehz. Walze 4	15		
$N_{w5}$	Drehz. Walze 5	16		
$N_{w6}$	Drehz. Walze 6	17		
$M_{AG}$	Abgasmenge	18		
$Th_{AG,1}$	Abgastemperatur 1. Zug (1)	19		
$Th_{AG,2}$	Abgastemperatur 1. Zug (2)	20		
$Th_{AG,3}$	Abgastemperatur 1. Zug (3)	21		
$Th_{FR}$	Abgastemperatur Feuerraum	22		
$C_{CO,AG}$	CO Kessel Austritt	23		
$C_{O2,AG}$	O2 Kessel Austritt	24		
$C_{H2O,AG}$	Feuchte im Kamin	25		
$C_{NOX,AG}$	NOx-Gehalt vor Saugzug 1	26		
$p_{d,w1}$	Differenzdruck Walze 1	27		
$p_{d,w2}$	Differenzdruck Walze 2	28		
$p_{d,w3}$	Differenzdruck Walze 3	29		
$M_{FD}$	Menge Frischdampf	30		
$P_{FD}$	Frischdampfdruck	31		
$Th_{FD}$	Frischdampftemp.	32		
$p_{FR}$	Feuerraumdruck	33		

Tabelle 4.1: Liste der ausgewerteten Prozessgrößen MVA Ludwigshafen, Kessel 1 (links) und Formelzeichen sowie Abkürzungen

## **Teilprojekt 5: Validierung primärer NO<sub>x</sub> Maßnahmen**

*Koordinator TP 5: H. Leibold, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-TAB*

### **5 - A Validierung primärer NO<sub>x</sub> Maßnahmen**

*H. Leibold, S. Bleckwehl, R. Walter, T. Kolb, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich thermische Abfallbehandlung*

#### Zielsetzung

In Teilprojekt 5 sollten die Ergebnisse der übrigen Teilprojekte zusammengeführt und an den Testanlagen TAMARA und CUTEC-Rostanlage sowie in großtechnischem Maßstab durch die Industriepartner an den Abfallverbrennungsanlagen Kempten, Ludwigshafen und Schweinfurt validiert werden. Neben den maßgeblichen feuerungstechnischen Parametern konnten damit auch die unterschiedliche Rostsysteme in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Im Rahmen von Validierungsexperimenten kann an den halbtechnischen gut instrumentierten Pilotanlagen ein umfangreicheres Parameterfeld für Maßnahmen zur primärseitigen NO<sub>x</sub>-Minderung untersucht werden, wogegen an den großtechnischen Abfallverbrennungsanlagen aus Kosten- und genehmigungsrechtlichen Gründen zunächst nur ausgewählte Einstellungen insbesondere zur Variation von Primär-/Sekundärluftverhältnis und Sekundärluftverteilung vorgenommen werden können.

Für die Validierungsexperimente zur primärseitigen Reduktion von NO<sub>x</sub> musste die Anlage TAMARA vorab aufgerüstet werden. Die Maßnahmen sahen den Umbau des Feuerraumes sowie die Nachrüstung einer SCR-Reinigungsstufe zwischen Kohle-Adsorber und Kamin vor, um für alle Betriebszustände die sichere Einhaltung der genehmigten Grenzwerte zu gewährleisten, ohne Rückwirkung auf die Gaszusammensetzung im heißen Teil der Anlage.

Da mit weitergehenden Ergebnissen insbesondere zu Modellbildung und Simulation erst in der abschließenden Phase des Projektes zu rechnen war, wurden an den Pilotanlagen nach Abschluss der vorbereitenden Umbaumaßnahmen frühzeitig umfangreiche Screeningexperimente zur Luft- und Brennstoffstufung als den maßgeblichen feuerungstechnischen Einflussgrößen durchgeführt, ergänzt durch die Messung wichtiger Gasspezies in Feuerraum und Nachbrennzone.

## 1. Versuchsanlage TAMARA

An der mit Vorschubrost ausgerüsteten Pilotanlage TAMARA des Forschungszentrums Karlsruhe werden Untersuchungen zur Verbrennung kommunaler Abfälle auf dem Rost einschließlich Rauchgasreinigung, Abwasser- und Rückstandsbehandlung durchgeführt. TAMARA ist für einen Brennstoffdurchsatz von 150-300 kg/h und ein maximales Rauchgasvolumen von 1000 Nm<sup>3</sup>/h ausgelegt. Die maximale thermische Leistung liegt bei 0,5 MW /1/. Der Vorschubrost hat eine Länge von 3200 mm, bei einer Breite von 800 mm und ist in 4 Primärluftzonen unterteilt, für die Luftmenge und Rostvorschub individuell geregelt werden können. Durch Regelung von Brennstoffzufuhr, Primärluft, Sekundärluft und Rostgeschwindigkeit wird ein stationärer Zustand eingestellt, aber auch instationäre Bedingungen können simuliert werden. Zur Analyse der Vorgänge im Feuerraum können an verschiedenen Messstellen entlang des Rostes, unmittelbar über der Festbettoberfläche Gasproben genommen werden. Aus den Messwerten werden die Randbedingungen für die Rechnung ermittelt /2/. Das axiale Temperaturprofil entlang des Brennstoffbettes und in der Nachbrennzone wird mit Thermoelementen gemessen. An der Testanlage können die gleichen Problemstellungen wie an Großanlagen nachgestellt werden. Durch die numerische Simulation des Verbrennungsprozesses wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Pilotmaßstab auf Großanlagen zusätzlich abgesichert.

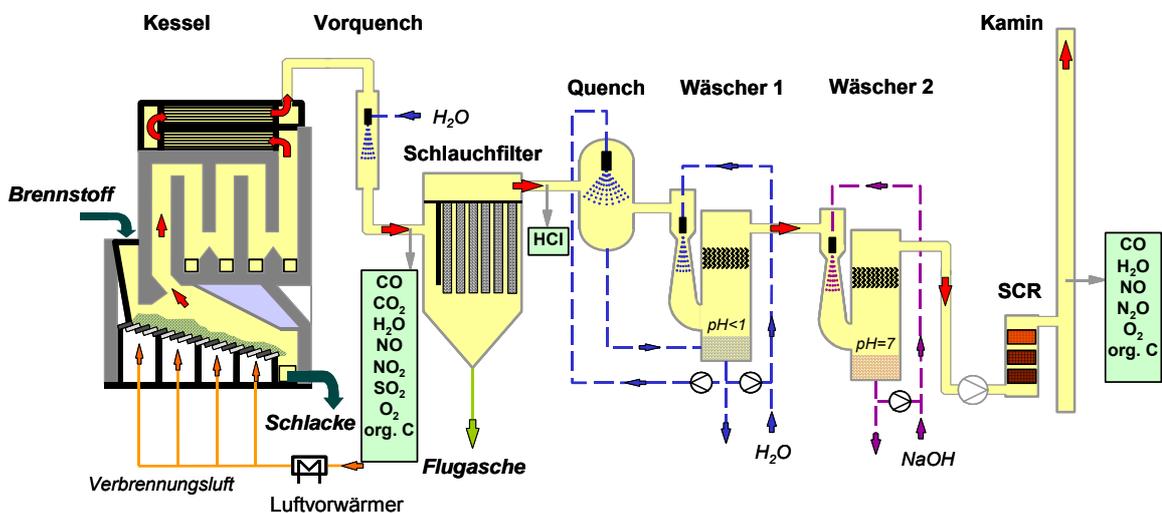


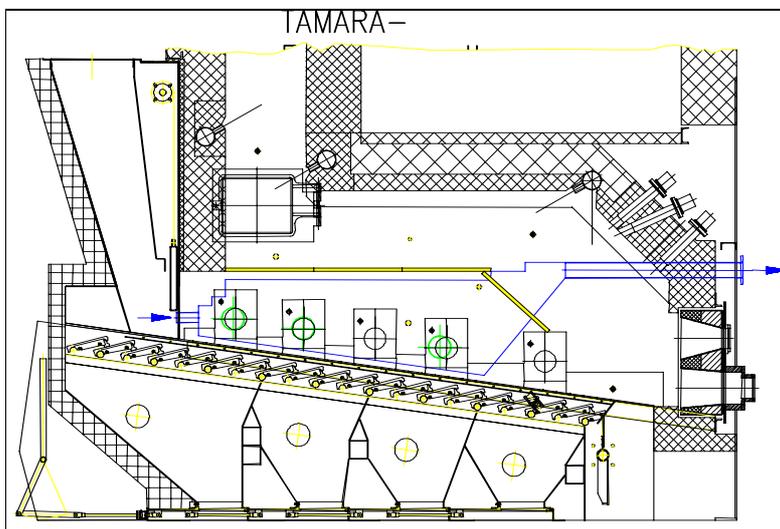
Abb. 1: Versuchsanlage TAMARA

## 2. Umbau des Feuerraums

Mit der Neugestaltung des Feuerraumes von TAMARA sollten zusätzlich zu den vorhandenen Sekundärluftzuführungen hinaus zusätzliche Möglichkeiten zur gezielten, mehrfachen Luftstufung geschaffen werden. Grundlage dafür waren Ergebnisse aus Vorversuchen an TAMARA sowie erste Ergebnisse aus den Teilprojekten 1 und 2. Um die Übertragbarkeit der

Ergebnisse auf Großanlagen zu erleichtern, wurde der neue Feuerraum als Mittelstromfeuerung ausgeführt, da der überwiegende Teil der Abfallverbrennungsanlagen mit diesem Feuertyp ausgerüstet ist. Die neue Geometrie des Feuerraumes sollte mit geringem Aufwand rückbaubar sein, um die Kontinuität zu den bisher erzielten Messergebnissen zu ermöglichen. Deshalb wurde die neue Feuerraumdecke flexibel aus gewölbten Feuerfeststeinen aufgebaut, deren Kontur gewährleistet, dass die Integrität der Feuerraumdecke selbst beim Bruch einzelner Steine erhalten bleibt.

Kennzeichnend für den ursprünglichen Feuerraum war eine keramische Zwischendecke aus Cordierit-Platten, mit der je nach Bestückung eine Gleich-, Mittel- oder Gegenstromfahrweise simuliert wurde. Die in der Abbildung 2 dargestellte Konfiguration der Zwischendecke wurde bei Gleichstromfahrweise eingebaut. Eine weitere Besonderheit stellt die Lage des ersten Zuges direkt oberhalb der Brennstoffzuteilung da. Die Strömungsführung unterscheidet sich deutlich von Großanlagen und begünstigt darüberhinaus die Ablagerung von Flugasche. Wegen des zweigeteilten Feuerraumes ist die Decke im Bereich der Ausbrandzone unverhältnismäßig hoch, wodurch sich im Gasraum je nach Fahrweise eine große Rückströmzone ausbildet. Aufgrund der besonderen Geometrie des Feuerraumes bieten die installierten Sekundärluftdüsen keine Variationsmöglichkeit zur Stufung der Verbrennungsluft. Für eine wirksame Luftstufung wurden die Sekundärluftbalken teilweise versetzt und zusätzliche Luftzuführungsmöglichkeiten eingebaut, mit denen Aufgäbeort und -richtung gezielt variiert werden können.



Im Vorfeld der Neukonzeption wurden die Erfahrungen des Anlagenbaus (Lurgi) in mehrere Alternativvorschläge umgesetzt und auf Realisierbarkeit untersucht. In den unterschiedlichen Geometrievarianten waren jeweils zwei bzw. drei Sekundärluftbalken mit jeweils vier nebeneinander angeordneten Düsen mit 32 mm Durchmesser vorgesehen. Für die jeweilige Kontur wurden

Abb 2.: Feuerraum TAMARA mit Zwischendecke

durch IVD, Universität Stuttgart, mit Hilfe des AIOLOS-Codes 2D-Strömungs-, Temperatur- und Konzentration der Hauptspezies  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$  bei verschiedenen Primär- und Sekundärluftkombinationen berechnet. Variiert wurde die Aufteilung der Sekundärluft. Primärluft ( $600 \text{ m}^3/\text{h}$ ) und Gesamtvolumenstrom der Sekundärluft ( $200 \text{ m}^3/\text{h}$ ) wurden für

alle Einstellung konstant gehalten. Die Primärluftverteilung am Rost sowie die Verteilung der Sekundärluft an den Düsenbalken blieben ebenfalls unverändert. Die so eingestellten Parameterwerte korrelieren mit Messdaten, die an TAMARA für die bisherige Mittelstromfeuerung ermittelt wurden und ausführlich in /3/ dargestellt sind.

Abbildung 3 zeigt für die umgesetzte Variante 5 in Kontour-Darstellung die berechneten Temperaturverteilungen im Feuerraum. Die Geschwindigkeiten am Übergang vom Gutbett zum Feuerraum reichen für alle Verteilungen von 0,15 m/s bis zu 0,38 m/s. Bei den untersuchten Sekundärlufteinstellungen wird der Verlauf der Isothermen maßgeblich durch die sich ausbildende Strömungsverteilung im Brennraum geprägt. Damit kann neben der Temperaturverteilung im Feuerraum insbesondere die Feuerlage auf dem Rost stark beeinflusst und allein durch die Sekundärluftverteilung zwischen Rostzone 2 und 3 verschoben werden.

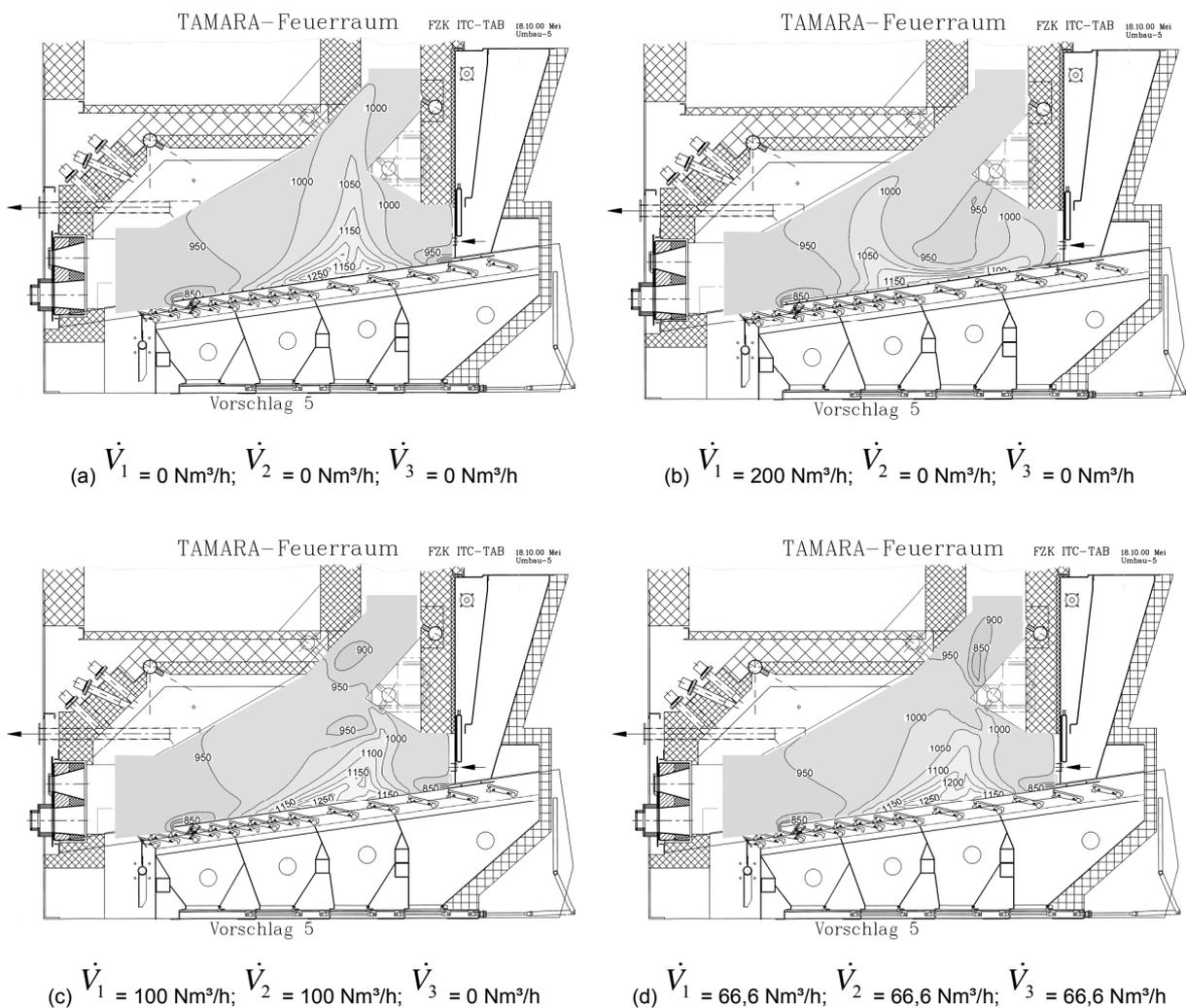


Abb. 3: Temperaturverteilung in [K] im Feuerraum (Variante 5) für unterschiedliche Sekundärlufteinstellungen

Typische Temperaturprofile einer Mittelstromfeuerung, bei unterschiedlicher Höhe des Feuers, können ohne Sekundärluft (a) und bei gleichmäßiger Verteilung der Sekundärluft über alle 3 Düsenbalken (d) erreicht werden. Wird die Sekundärluft dagegen ausschließlich über

den Düsenbalken  $S_1$  zugeführt, ergibt sich im Feuerraum das typische Temperaturprofil einer Gleichstromfeuerung (b). In der Hauptverbrennungszone werden für alle Sekundärluft einstellungen Maximaltemperaturen von etwa 1250 K berechnet. Die Temperaturprofile im Bereich der Rostzone 4 sind für die untersuchten Sekundärlufteinstellungen nahezu unverändert. Große Temperaturunterschiede liegen dagegen für die einzelnen Einstellungen oberhalb der Hauptverbrennungszone und am Übergang zur Nachverbrennungszone vor. Das Geschwindigkeitsprofil weist im ersten Zug bereits eine relativ gleichmäßige Verteilung auf. Wie aus der Abbildung ersichtlich, wird in allen Betriebsweisen eine nahezu vollständige Vermischung der Rauchgase bis zum Austritt aus dem Feuerraum erreicht.

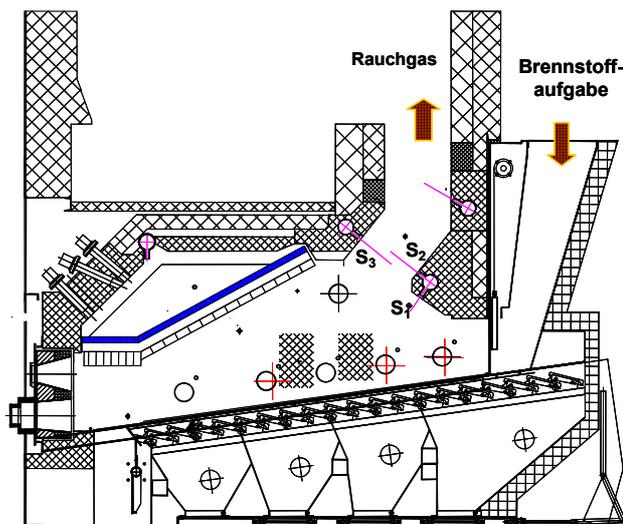


Abb. 4: Feuerraum TAMARA mit variabler Feuerraumdecke im Längsschnitt nach dem Umbau

Die nachstehende Abbildung zeigt die neue Feuerraumkonzeption. Von der Hauptverbrennungszone bis zum Schlackeabwurf ist die flexible Feuerraumdecke entsprechend den Verhältnissen in Großanlagen schräg nach unten gezogen, so dass die mögliche Rückströmzone klein bleibt. Mit Blick auf die angestrebte Mittelstromfeuerung wird der Bereich oberhalb des Zuteilers als strömungsumlenkende Nase ausgeführt, die zu einer verbesserten Einmischung der Gase aus der 1. Primärluftzone führt. Durch den in der Nase installierten zusätzlichen Sekundärluftbalken kann Luft optional in den Feuerraum oder in die Nachbrennzone eingedüst werden. Durch eine Luftzuführung zwischen 2. und 3. Primärluftzone, oberhalb des gekühlten Wandbereiches (blau eingezeichnet), ist eine zusätzliche Luftstufung möglich. Weiterhin sind oberhalb des Gutbettes zwischen den eingezeichneten Probenahmestutzen Felder vorgesehen, die mit porösen, durchströmbaren Feuerfeststeinen zugestellt werden können. Durch diese Felder kann vorgewärmte Luft aus der Seitenwandkühlung in den Feuerraum eingebracht werden. Über Lanzen ist an den vorhandenen und neu eingerichteten Stützen eine Brennstoffstufung mit gasförmigen und flüssigen Abfällen und die Dosierung von Festbrennstoff möglich.

Die nachstehende Abbildung zeigt die neue Feuerraumkonzeption. Von der Hauptverbrennungszone bis zum Schlackeabwurf ist die flexible Feuerraumdecke entsprechend den Verhältnissen in Großanlagen schräg nach unten gezogen, so dass die mögliche Rückströmzone klein bleibt. Mit Blick auf die angestrebte Mittelstromfeuerung wird der Bereich oberhalb des Zuteilers als strömungsumlenkende Nase ausgeführt, die zu einer verbesserten Einmischung der Gase

### 3. Experimentelles

Als gut handhabbarer Brennstoff wurde an TAMARA und CUTEC-Rostanlage sogenanntes Unterkorn aus der mechanisch-biologischen Aufbereitung von Abfällen der Anlage Wetterau,

gemischt mit BRAM, eingesetzt. Der Abfall passiert nacheinander eine Grobsortierung, Rorschere und Siebtrommel mit einer Siebweite von 60 mm. Während das Überkorn aus der Siebung die Hauptmenge des heizwertreichen Sekundärbrennstoffes liefert, durchläuft das Unterkorn der Siebtrommel eine 5-tägige Intensivrotte. Danach wird das Rottegut unter Nutzung der bei der Rotte frei gesetzten Wärme auf eine Restfeuchte von ca. 30 % getrocknet, erneut gesiebt und das Überkorn ebenfalls der heizwertreichen Fraktion zugeschlagen. Das verbleibende Unterkorn umfaßt danach ca. 40 % der Masse des angelieferten Abfalls und wird bisher auf Deponie verbracht, während die heizwertreiche Fraktion in Ballen gepresst und vermarktet wird. Für die Verbrennungsversuche wurde das MBA-Unterkorn direkt aus der laufenden Aufbereitung entnommen. Zur Heizwerteinstellung auf einen rechnerischen Mittelwert  $H_u$  von 9 MJ/kg wurden dem MBA-Unterkorn zunächst 12,5 Ma% BRAM beige-mischt. BRAM mit einem Heizwert  $H_u$  von 17,2 MJ/kg wurde dazu separat als Pellets dosiert und erst in der Brennstoffaufgabe mit dem MBA-Unterkorn zusammengeführt. Der Brennstoff wurde in den Versuchskampagnen in unregelmäßigen Abständen beprobt, indem jeweils im Abstand von 8 h Abfallproben (ca. 1 kg) direkt von der Dosierbandwaage der Anlage TAMARA entnommen wurden. Die Teilproben eines Tages wurden jeweils zu einer einzigen Tagesprobe zusammengefasst und analysiert. Zum Vergleich ist eine Brennstoffanalyse des MBA Unterkorns vom 17.10.2001 mit aufgeführt, die einen Hinweis auf Schwankungen über einen längeren Zeitraum erlaubt. Die Werte sind bezogen auf den Rohzustand.

Tabelle 1: Brennstoffdaten MBA Unterkorn

<b>Kurzanalyse</b>			<b>Mittelwerte</b>	<b>17.10.01</b>
Wassergehalt	w	Ma %	28,5±6,2	34,8
Asche	a	Ma %	30,7±0,7	31,8
Flüchtige Bestandteile	V	Ma %	34,00±0,8	29,3
C + Asche	NV	Ma %	36,1±0,9	35,8
Fixer Kohlenstoff	C <sub>Fix</sub>	Ma %	5,4±0,2	4
<b>Elementaranalyse</b>				
Kohlenstoff	C	Ma%	23,3±2,2	18,8
Wasserstoff	H	Ma%	3,2±0,3	3,4
Sauerstoff	O	Ma%	21,8±1,3	9,5
Stickstoff	N	Ma%	1,2±0,5	0,8
Schwefel	S	Ma%	0,4±0,1	0,4
Chlor	Cl	Ma%	0,63±0,2	0,4
Fluor	F	Ma%	0,13±0,03	< 0,03
<b>Brennstoffkennwerte</b>				
Brennwert (Analyse)	H <sub>o</sub>	MJ/kg	11,35	7,424
Heizwert (Analyse)	H <sub>u</sub>	MJ/kg	7,45	5,851

Tabelle 2: Versuchsparameter an Pilotanlage TAMARA

Brennstoff	MBA/BRAM	5,8/17,2 MJ/kg
Brennstoffmassenstrom		140 und 200 kg/h
Heizwert HU	9 –10 MJ/kg	
Gesamtluftstrom	< 700 m <sup>3</sup> /h	
Sekundärluftanteil	< 250 m <sup>3</sup> /h	max. 45 %
Luftstufung	Primärluft 4 Rostzonen	50 – 150 m <sup>3</sup> /h
	Sekundärluft 2 Positionen	0 – 250 m <sup>3</sup> /h
Brennstoffstufung	PE-Granulat 18 kg/h	Rostzone 2

Abbildung 5 zeigt den Aufbau des Beprobungstrains für Profilmessungen gasförmiger Spezies oberhalb des Gutbettes. Ein Gasvolumenstrom von max. 3 l/min wird direkt aus dem Feuerraum mit einer auf 70 °C temperierten, wassergekühlten Sonde ca. 250 mm oberhalb des Rostes abgezogen. Bei konstant 180 °C werden Partikel mit einem Quarzfaserfiltermedium vollständig abgeschieden und danach in einer Waschstufe die kondensierbaren Gasbestandteile bei 5°C entfernt. Der abgekühlte Gasstrom gelangt über eine beheizte Probenahmeleitung in die in Reihe geschalteten NDIR-Messsysteme zur Bestimmung von NO, CO<sub>2</sub>, CO sowie von O<sub>2</sub>. Direkt hinter dem Partikelfilter kann zusätzlich ein FTIR Messsystem für weitergehende Gasanalysen angekoppelt werden. Die lokalen Messungen wurden bei stationären Verbrennungsbedingungen an den Probenahmestutzen oberhalb von Primärluftzone 1, 2 und 4 jeweils über einen Zeitraum von mindestens 20 min durchgeführt. Stutzen 3 konnte aus betriebstechnischen Gründen nicht verwendet werden.

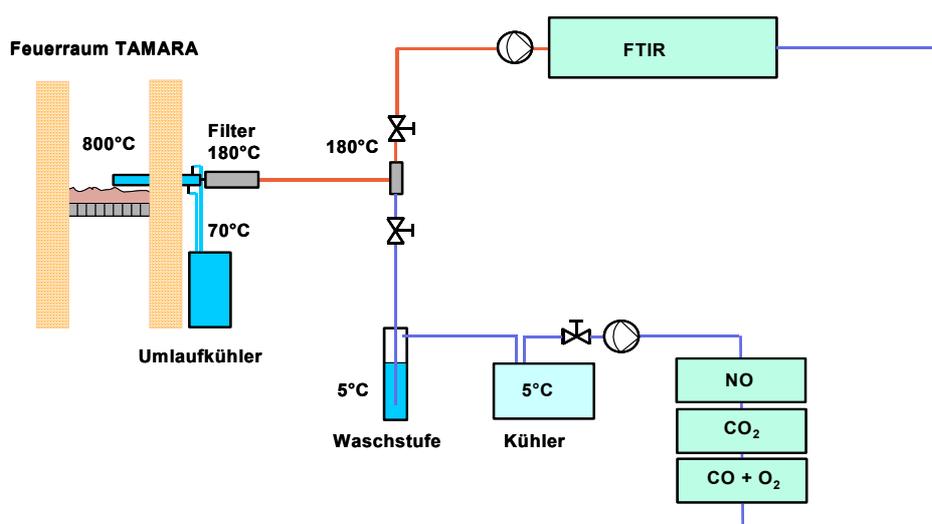


Abb. 5: Beprobungstrain für Profilmessungen im Feuerraum

#### 4. Experimente zur Luft- und Brennstoffstufung

In der Versuchsanlage TAMARA wurden bei der Verbrennung von mechanisch aufbereitetem Hausmüll mit der speziellen Gleichstromgeometrie entsprechend Abbildung 2 allein durch Primärmaßnahmen NO<sub>x</sub> Konzentrationen von 90 mg/Nm<sup>3</sup> gemessen und damit Emissionswerte weit unter dem Grenzwert von 200 mg/Nm<sup>3</sup>. Die niedrigen Stickoxidwerte wurden auf eine diffuse Einmischung von Verbrennungsluft oberhalb des Gutbettes zurückgeführt /4/. Die Ergebnisse konnten mit der gezielten und auf das Gutbett gerichteten Eindüsung von Verbrennungsluft über eine Luftlanze im Bereich der Pyrolyse/Entgasungszone bestätigt werden. Begünstigt wurden die niedrigen NO<sub>x</sub>-Werte durch eine Verschiebung der Hauptverbrennungszone nach unten.

Luftstufungsexperimente an der mit Rückschubrost und separater Nachbrennkammer ausgerüsteten Rostfeuerung der CUTEC (Zustand vor dem Umbau des Feuerraumes) erbrachten für die Verbrennung von kontaminiertem Altholz ebenfalls eine signifikante Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen /5/. Ein wesentliches Kennzeichen der damaligen Feuerung war die separat angeordnete Nachbrennkammer mit tangentialem Einlauf, der eine gute Vermischung der Verbrennungsgase aus dem Feuerraum sicher stellte. Der Übergang von einstufiger zu zweistufiger Nachverbrennung bei  $\lambda_{\text{ges}}=1,3$  verringerte die NO<sub>x</sub>-Emissionen, berechnet als NO<sub>2</sub>, für ein Luft/Brennstoffverhältnis von 0,4 im Feuerraum von 450 mg/Nm<sup>3</sup> auf 200 mg/Nm<sup>3</sup> (bez. auf 11 % O<sub>2</sub>) bei CO-Konzentrationen < 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Für  $\lambda_{\text{Feuerraum}}=0,6$  war die Absenkung von 200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 120 mg/Nm<sup>3</sup> noch ausgeprägter. Die primärseitige Minderung der NO<sub>x</sub> Emissionen ließ sich zusätzlich verbessern, wenn die zweite Luftereinmischung zur Nachverbrennung noch weiter stromabwärts verlagert wurde und damit die Verweilzeit der Feuerungsgase bei reduzierenden Bedingungen erhöht wurde.

In Großanlagen mit Gleich-, Mittel- oder Gegenstromfeuerung gelangen die Feuerungsgase aus den einzelnen Rostzonen weitgehend unvermischt in den Bereich der Sekundärluftdüsen, sofern nicht zusätzliche Umlenkeinrichtungen oder Querschnittsverengungen vor dem Eintritt in den ersten Rauchgaszug die Mischung verbessern. Erst der Impuls der zugegebenen Sekundärluft führt zu einer intensive Durchmischung von Feuerungsgasen und Verbrennungsluft. Da der Brennstoffstickstoff entsprechend den Ergebnissen aus Teilprojekt 1 praktisch vollständig im Temperaturbereich 300 – 600 °C freigesetzt wird, bilden Primärluftverteilung, Primärluftanteil und Sekundärluftverteilung unter Berücksichtigung der verfügbaren Sekundärluftebenen die wesentlichen Parameter zur primärseitigen Beeinflussung der NO-Bildung entlang der Rostbahn. Die Konzentrations- und Strömungsprofile hängen weiterhin stark von Rosttyp und Feuerungsgeometrie, den Abfalleigenschaften und den

Verbrennungsbedingungen ab. Zur gezielten Mischung der relevanten Gasströme aus der Trocknungs- und Entgasungszone mit dem Gasstrom aus der Hauptverbrennungszone müssen die jeweilige Strömungsverteilung, die tatsächlich vorliegenden Speziesverteilungen sowie die lokalen Temperaturen im Feuerraum möglichst genau bekannt sein und durch Abstimmung von Massenstrom und Verteilung der Verbrennungsluft optimiert werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen exemplarisch für unterschiedliche Primär- und Sekundärluftverteilungen sowie für Experimente mit Sekundärbrennstoffdosierung gemessene Konzentrationsprofile entlang der Rostbahn für CO, CO<sub>2</sub> und NO. Zusätzlich wurde aus den ebenfalls gemessenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen lokale Luftzahlen an den einzelnen Messpunkten bestimmt, unter Vernachlässigung des Umsatzes von H<sub>2</sub> und C<sub>org</sub>. Weiterhin sind die NO-Konzentrationen im Rohgas hinter Kessel und Vorquench, normiert auf 11 % O<sub>2</sub>, angegeben. Aus den Abbildungen geht hervor, dass durch Luftverteilung und Dosierung von Festbrennstoff in Primärluftzone 2 Längsprofile und Spezieskonzentrationen sehr stark beeinflusst werden können. Auffallend sind die durchweg hohen lokalen Luftzahlen als Indiz für größere Falschlufmengen, die zusätzlich zu den eingestellten Primärluftmengen in den Feuerraum gelangten und entsprechend berücksichtigt wurden.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen Längsprofile für CO, CO<sub>2</sub> und NO für einen Brennstoffmassenstrom von 140 kg/h und eine vorteilhafte Primärluftverteilung zur primärseitigen NO-Minderung, mit reduzierter Luft in der Zone 2. Den Profilen ist zu entnehmen, dass das Feuer für den vergleichsweise trockenen Brennstoff sehr weit oben liegt. Dennoch ist bereits in Primärluftzone 1 die berechnete lokale Luftzahl größer 1. Gleichzeitig liegen hier die höchsten CO-Werte vor, was auf beträchtliche Falschlufteinbrüche in dieser Zone hindeutet. Die gemessenen lokalen NO-Konzentrationen erreichen oberhalb der ersten Primärluftzone Werte von ca. 300 mg/Nm<sup>3</sup> und sinken infolge der zurückgenommenen Verbrennungsluft in Zone 2 entlang der Rostbahn schnell ab. Im Rohgas werden dadurch vergleichsweise niedrige NO-Werte erzielt. Für vergleichbare Primärluftverteilungen liegen die Konzentrationen von CO, CO<sub>2</sub> und NO im Feuerraum bei zusätzlicher Sekundärlufteindüsung in den Feuerraum (Abbildung 7) deutlich höher, die berechneten lokalen Luftzahlen nehmen entlang des Rostes langsamer zu. Die NO Konzentrationen im Rohgas hinter Kessel und Vorquench, normiert auf 11 % O<sub>2</sub>, liegen für die Bedingungen in Abbildung 7 um ca. 50 % höher. Hier zeigt sich der ungünstige Einfluss einer frühzeitigen Sekundärluftzugabe über den Düsenbalken S1, durch die die vorhandenen reduzierend wirkenden Verbindungen frühzeitig oxidiert werden, bevor eine optimale Vermischung der Feuerungsgase aus den unterschiedlichen Rostzonen erfolgt ist. Die Profile in Abbildung 8 geben die Verhältnisse für einen Brennstoffmassenstrom von 200 kg/h und eine symmetrische Primärluftverteilung wieder. Die Hauptverbrennungszone liegt im vorderen Bereich der Primärluftzone 2. CO und CO<sub>2</sub> erreichen

hier ihr Maximum, die lokale Luftzahl ihr Minimum knapp über 1. Das NO-Konzentrationsprofil entspricht im vorderen Rostbereich dem in Abbildung 8, obwohl keine Sekundärluft gefahren wurde. Entsprechend hohe NO-Werte wurden auch im Rohgas gemessen.

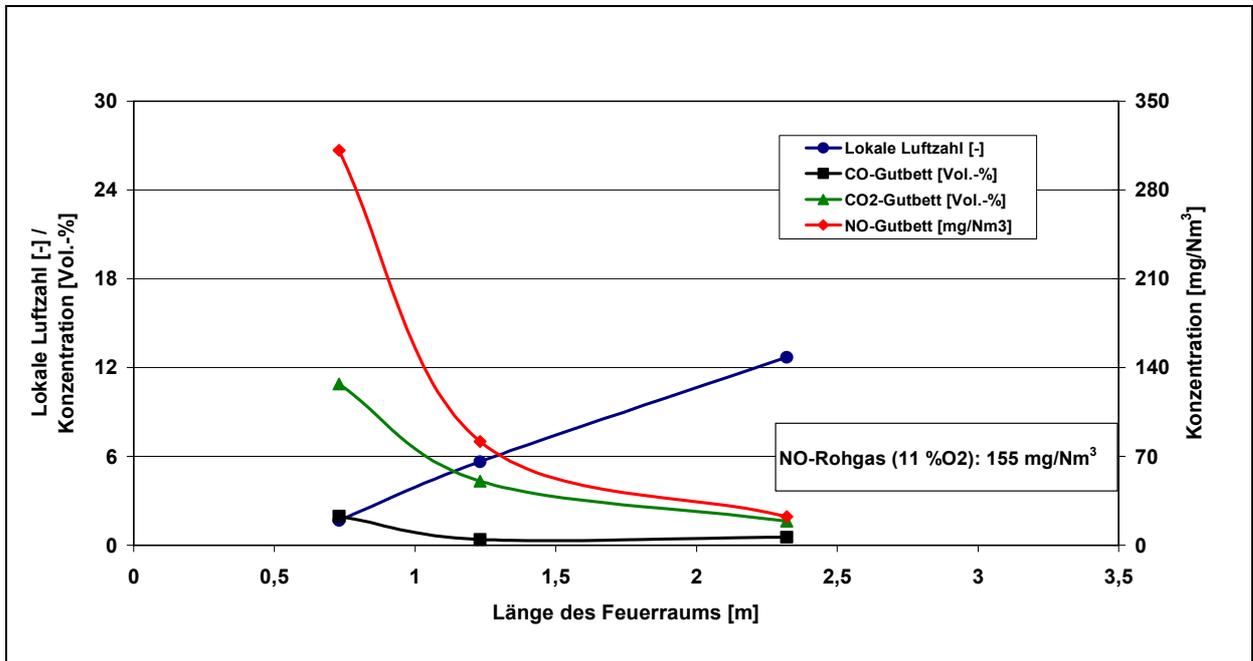


Abb. 6: Längsprofile für die lokale Luftzahl, CO, CO<sub>2</sub>, NO, gemessen oberhalb des Gutbettes. Primärluftverteilung Zone 1-4: 180/109/156/122Nm<sup>3</sup>/h; Sekundärluft S3 180 Nm<sup>3</sup>/h

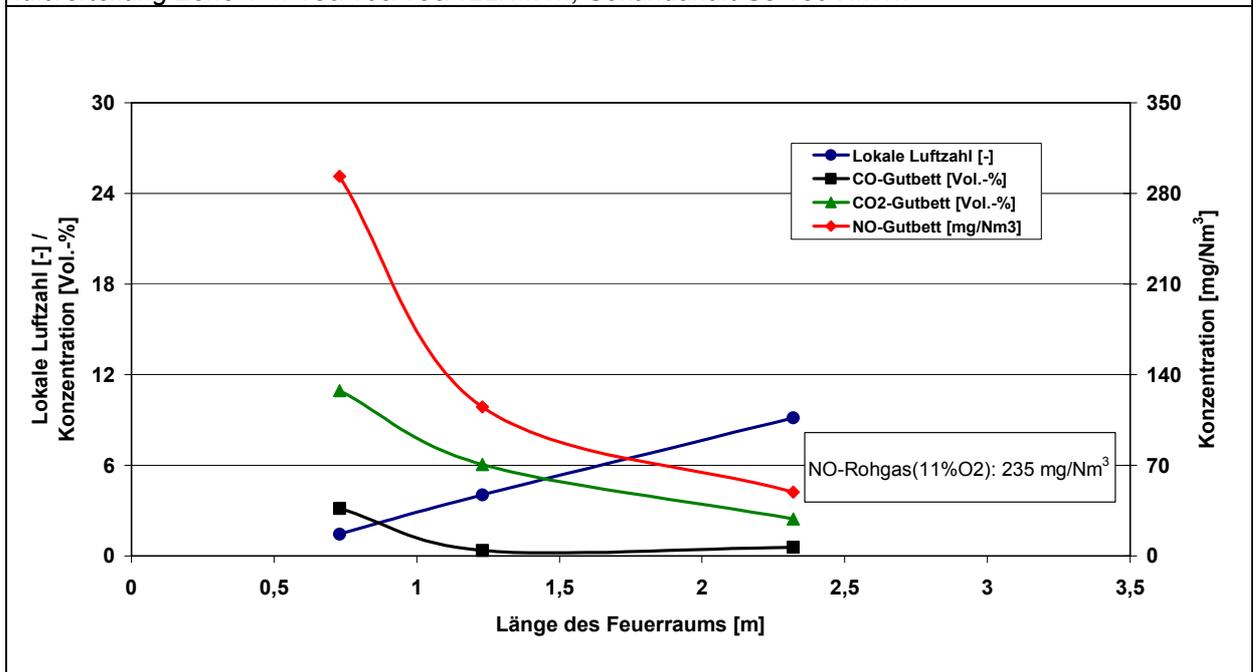


Abb. 7: Längsprofile für die lokale Luftzahl, CO, CO<sub>2</sub>, NO, gemessen oberhalb des Gutbettes. Primärluftverteilung wie in Abbildung 7; Sekundärluft S1 150 Nm<sup>3</sup>/h, S3 50 Nm<sup>3</sup>/h

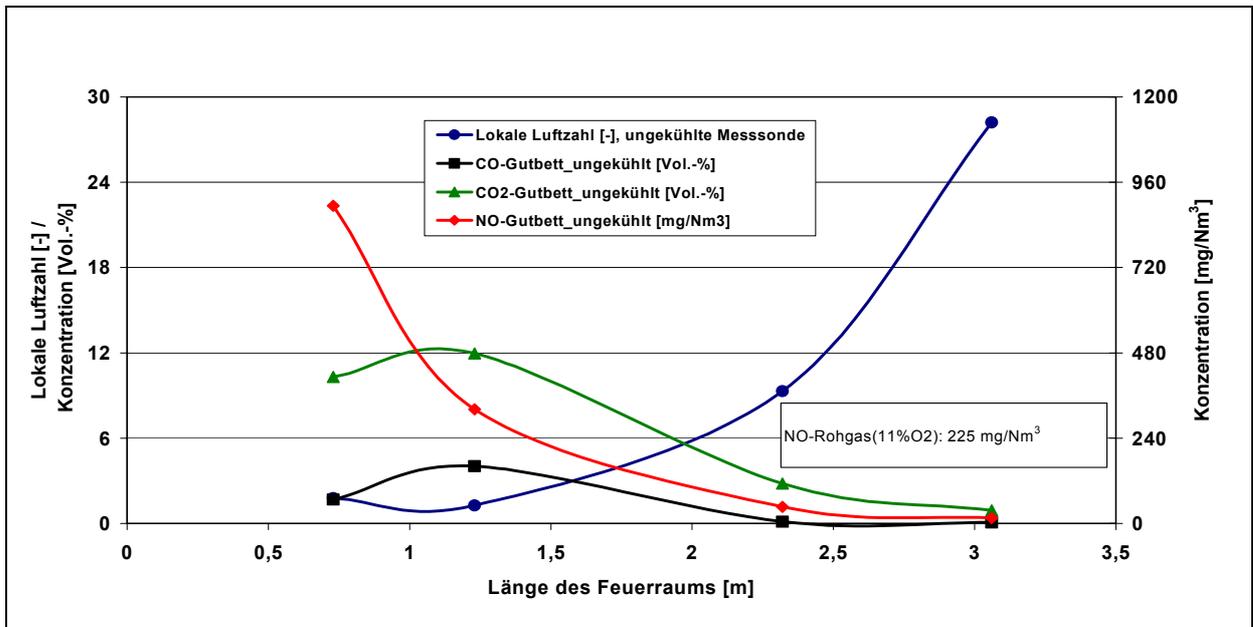


Abb. 8: Längsprofile für die lokale Luftzahl, CO, CO<sub>2</sub>, NO, gemessen oberhalb des Gutbettes. Primärluftverteilung Zone 1-4: 259/317/301/245Nm<sup>3</sup>/h; keine Sekundärluft

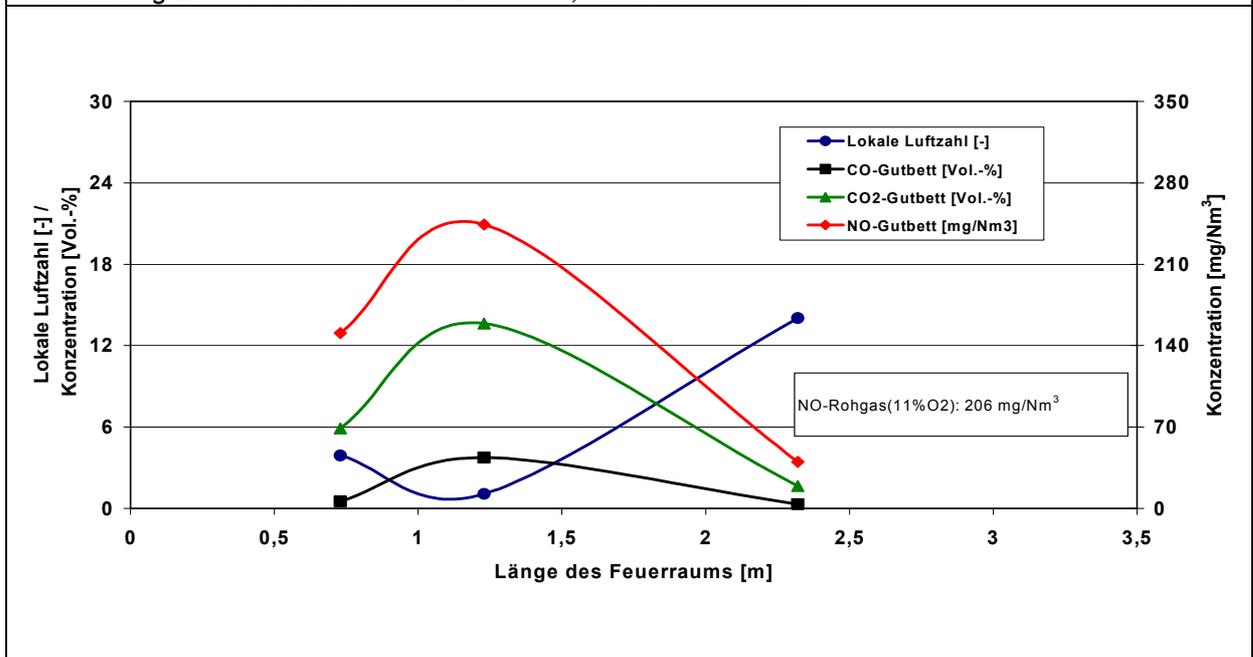


Abb. 9: Längsprofile für die lokale Luftzahl, CO, CO<sub>2</sub>, NO, gemessen oberhalb des Gutbettes mit Zusatzbrennstoff PE in Zone 2: 18 kg/h. Primärluftverteilung Zone 1-4: 185/313/255/226Nm<sup>3</sup>/h; keine Sekundärluft

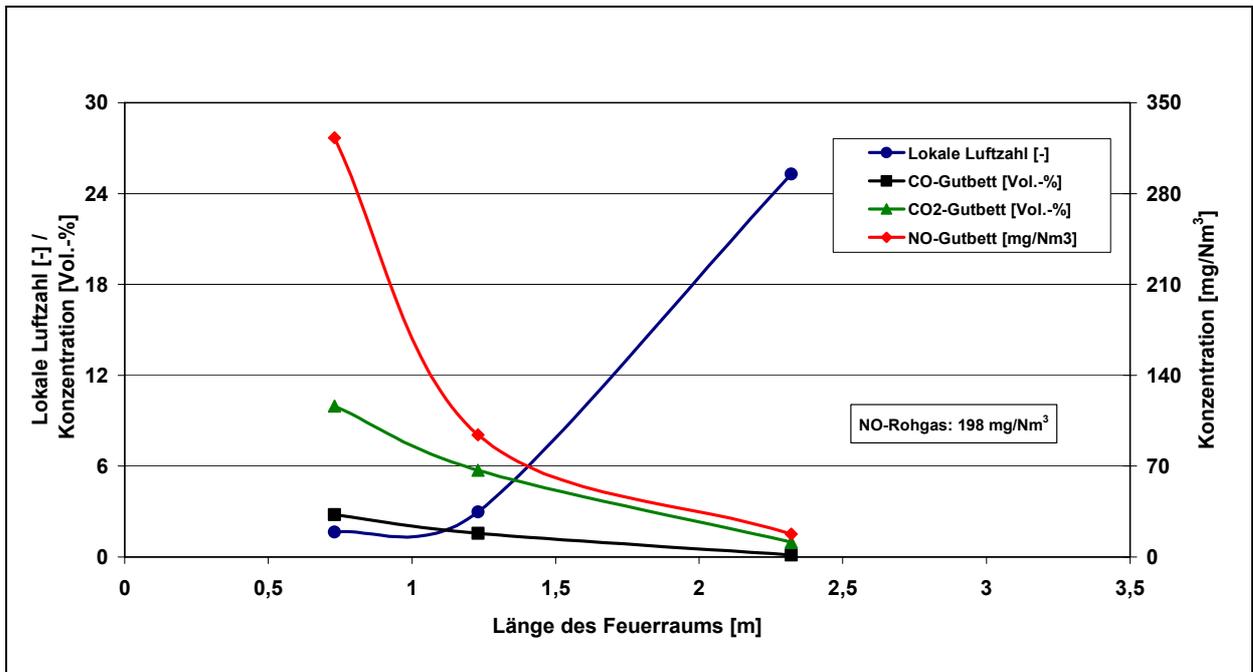


Abb. 10: Längsprofile für die lokale Luftzahl, CO, CO<sub>2</sub>, NO, gemessen oberhalb des Gutbettes mit Zusatzbrennstoff PE in Zone 2: 18 kg/h. Primärluftverteilung Zone 1-4: 229/179/253/201Nm<sup>3</sup>/h; Sekundärluft S1 105 S3 165 Nm<sup>3</sup>/h

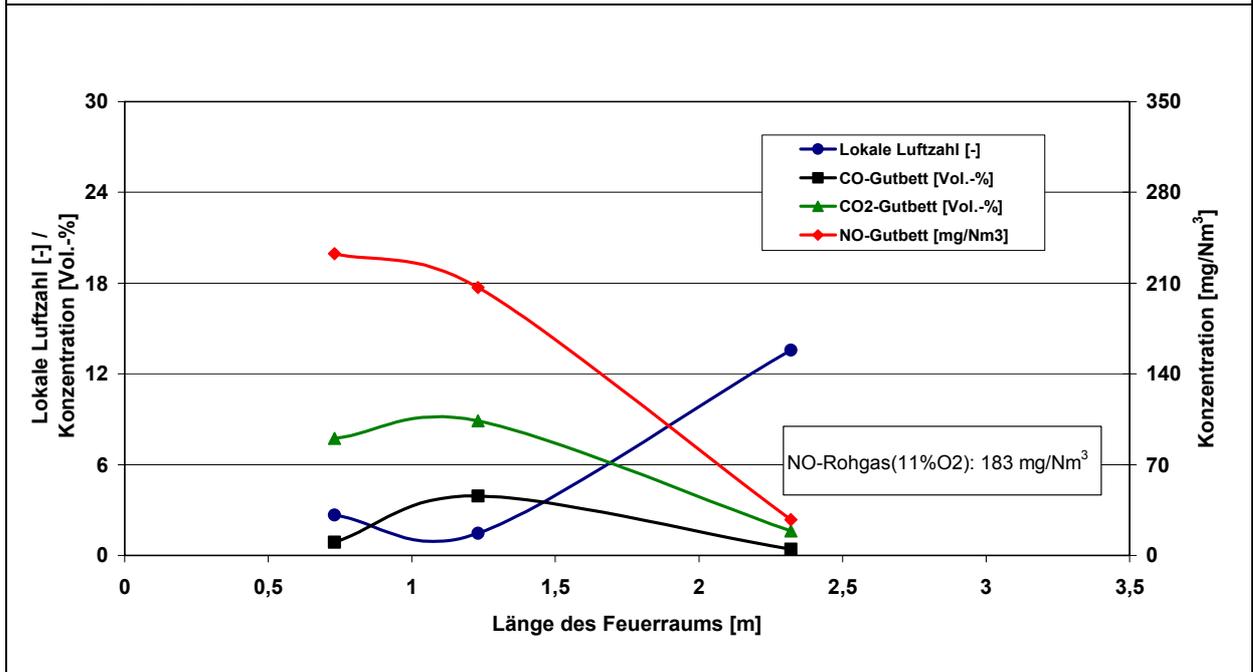


Abb. 11: Längsprofile für die lokale Luftzahl, CO, CO<sub>2</sub>, NO, gemessen oberhalb des Gutbettes mit Zusatzbrennstoff PE in Zone 2: 18 kg/h. Primärluftverteilung Zone 1-4: 216/184/272/227Nm<sup>3</sup>/h; Sekundärluft S3 256 Nm<sup>3</sup>/h

Die folgenden Abbildungen 9 – 11 zeigen typische Längsprofile bei der Dosierung Zusatzbrennstoffes PE in Primärluftzone 2, bei einem Gesamtbrennstoffstrom von 190 kg/h. In Abbildung 9 liegt die gleiche Primärluftverteilung wie in Abbildung 8 vor, auch wurde keine Sekundärluft zugegeben. Bedingt durch den zusätzlichen Luftbedarf in Zone 2 sinkt die lokale Luftzahl unter 1, gleichzeitig wird in dieser Rostzone für NO ein ausgeprägtes Maximum gemessen. Der Abbrand des Zusatzbrennstoffes und die damit verbundenen reduzierenden

Bedingungen in Primärluftzone 2 nimmt die NO-Konzentration im Rohgas um ca. 10 % ab. In den Abbildungen 10 und 11 wurden vergleichbare Primärluftverteilungen mit reduzierter Luftmenge in Zone 2 eingestellt. Die Verbrennungsbedingungen unterscheiden sich allein durch die Sekundärluftverteilung. Für die Einstellungen in Abbildung 10 wurden 40 % der Sekundärluft in den Feuerraum eingedüst, in Abbildung 11 sind die Längsprofile für die Sekundärluftzugabe ausschließlich über den oberen Sekundärluftbalken S3 wiedergegeben. Der Konzentrationsverlauf von CO<sub>2</sub> und NO ist bei Sekundärlufteindüsung in den Feuerraum vergleichbar mit den Verläufen in Abbildung 7 mit identischer Sekundärluftverteilung. Durch den Zusatzbrennstoff sind in Zone 2 die CO-Werte höher. Die ungünstige Sekundärluftverteilung (vgl. Abbildung 7) kann durch den Zusatzbrennstoff kompensiert werden. Entsprechend verringern sich die NO-Werte im Rohgas auf 185 mg/Nm<sup>3</sup>, wenn Sekundärluft nur über die obere Sekundärluftposition nach längerer Verweilzeit mit eher reduzierenden Bedingungen eingedüst wird.

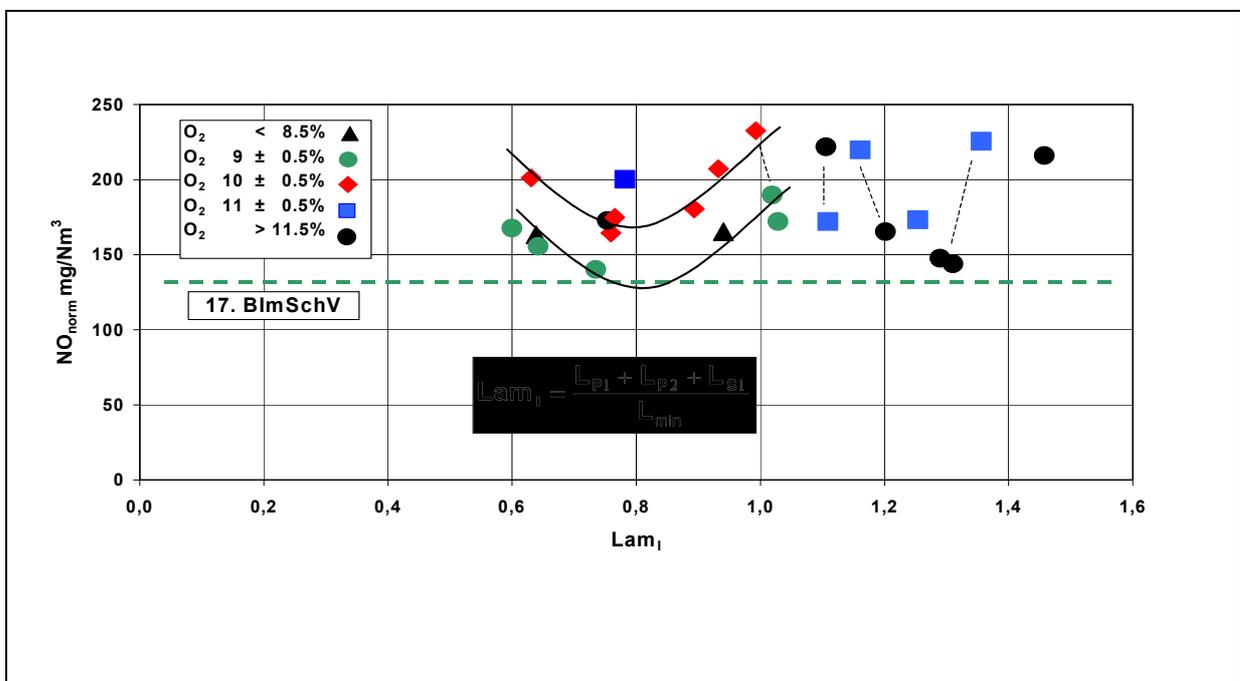


Abb. 12: Stickoxidemissionen im Rohgas nach Kessel und Vorquench in Abhängigkeit von der Luftzahl  $\lambda_1$  im Feuerraum (berücksichtigt sind Primärluft in den Zonen 1, 2, Sekundärluft S1 und die Falschluff in diesem Bereich); Parameter ist der Rest-O<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas

In Abbildung 12 sind die NO-Rohgaskonzentrationen hinter Kessel und Vorquench von TAMARA für die verschiedenen Primär- und Sekundärlufteinstellungen mit MBA/BRAM-Mischungen von 140 bzw. 200 kg/h sowie bei zusätzlicher Brennstoffstufung mit PE-Granulat aus insgesamt 3 Versuchskampagnen zusammenfassend dargestellt. Die NO-Werte wurden korreliert mit einer Luftzahl  $\lambda_1$ , berechnet aus den Luftmengen im Feuerraum oberhalb der beiden ersten Primärluftzonen im Verhältnis zum jeweiligen stöchiometrischen Luftbedarf. Als einfach zu bestimmende Kenngröße berücksichtigt  $\lambda_1$  alle wesentlichen Verbrennungsluftströme, die am Umsatz des Brennstoffes im Feuerraum beteiligt sind, einschließlich des Sekundärluftstromes S1. Mitberücksichtigt sind ebenfalls die Falschluffmengenströme im Be-

reich des Feuerraumes. Entsprechend der Definition von  $\lambda_1$  umfassten die Einstellungen zur gestuften Verbrennung sowohl reduzierende als auch oxidierende Bedingungen im vorderen Bereich des Rostes. Die NO-Werte sind abhängig vom Parameter Restsauerstoffgehalt im Rohgas aufgetragen, als Maß für die insgesamt verfügbare Verbrennungsluft. Die gemessenen NO-Konzentrationen, normiert auf 11% O<sub>2</sub> im Rohgas, bewegen sich zwischen 140 mg/Nm<sup>3</sup> und 233 mg/Nm<sup>3</sup>. Weist die Luftzahl  $\lambda_1$  im Feuerraum Werte  $\geq 1$  auf, hatte die Zugabe von Sekundärluft über die Sekundärluftbalken S1 und S3 den beherrschenden Einfluss auf die NO Konzentration im Rohgas. An den Messpunkten, für einen Restsauerstoffgehalt im Rauchgas von 10±0,5 %, ist zu erkennen, dass die NO-Emissionen mit steigendem  $\lambda_1$  zunächst abnehmen, ein Minimum durchlaufen und danach wieder ansteigen. Die Werte scheinen oberhalb von  $\lambda_1=1$  ein Sättigungsniveau zu erreichen, das praktisch unabhängig vom Luft/Brennstoffverhältnis ist, jedoch stark von der Sekundärluftzugabe und damit letztlich von der Verweilzeit bzw. der Mischung abhängt. Wird die sekundärseitige Luftstufung über die Sekundärluftebene 3, die oberhalb der strömungsumlenkenden Nase liegt, statt über den Sekundärluftbalken S1 vorgenommen, fallen die NO-Konzentrationen signifikant ab. Die jeweils korrespondierenden Einstellungen sind gekennzeichnet. Bei Betrieb ohne Sekundärluft erreichen die gemessenen NO Emissionen Werte etwas über dem Minimalwert bei  $\lambda_1 \approx 0,7$  (9±0,5 % O<sub>2</sub>). Bei einem niedrigeren O<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas von 9±0,5 % erscheint die Kurve zu niedrigeren NO-Werten nach unten verschoben. Obwohl bisher keine Einstellungen in diesem Bereich gefahren wurden, dürfte sich das Minimum für einen Restsauerstoffgehalt von ca. 9 % im Bereich des Grenzwertes der 17. BImSchV bewegen. Ein einzelner Wert für 11±0,5 % liegt erwartungsgemäß oberhalb der beiden Kurven. Damit liefert die Auftragung Hinweise darüber, durch welche Luftstufungsmaßnahmen eine weitergehende NO<sub>x</sub>-Reduktion erwartet werden kann.

Wie zu erkennen ist, lassen sich auch die Messwerte aus der gestuften Verbrennung mit Festbrennstoff (offene Symbole) anhand der Luftzahl  $\lambda_1$ , die die Bedingungen über den Rostzonen 1 und 2 des Feuerraum integral erfasst und dem Restsauerstoffgehalt bzw. der Gesamtluftzahl in das Diagramm einordnen (Abbildung13). Sie liegen genau auf den Kurven, die bei den Luftstufungsexperimenten für die gleichen Bedingungen ermittelt wurden, bewegen sich jedoch auf einem einheitlichen Niveau von ca. 170 mg/Nm<sup>3</sup>. Die gute Übereinstimmung kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass bei den Experimenten zur Luft- und Brennstoffstufung die gleichen Mechanismen dominieren.

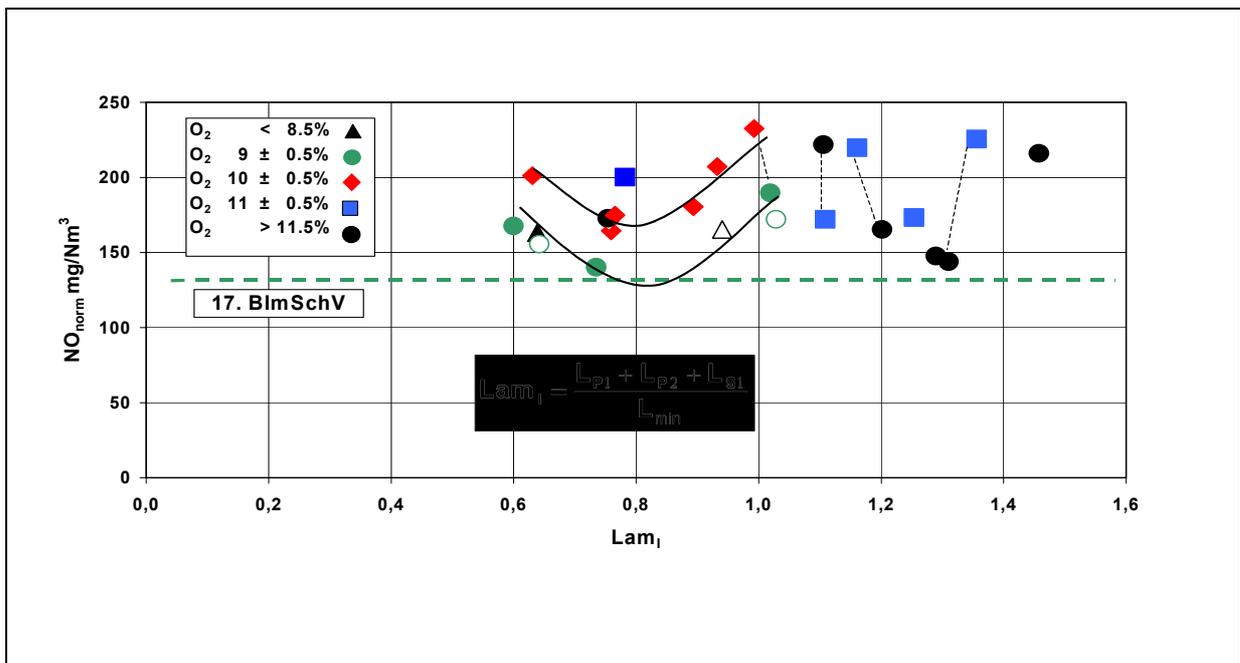


Abb.13: Stickoxidemissionen im Rohgas nach Kessel und Vorquenchen in Abhängigkeit von der Luftzahl  $\lambda_1$  im Feuerraum (berücksichtigt sind Primärluft in den Zonen 1, 2, Sekundärluft S1 und die Falschluff in diesem Bereich); Parameter ist der Rest-O<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas

### 5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Alein durch primärseitige feuerungstechnische Maßnahmen, d.h. durch geeignete Stufung der Verbrennungsluft sowie die Dosierung von Zusatzbrennstoff, lassen sich an der umgebauten Feuerung von TAMARA die Emissionen von NO im Rohgas drastisch absenken und gleichzeitig der Rauchgasvolumenstrom verringern. Ein signifikanter Einfluss des Brennstoffmassenstromes auf die Höhe der NO-Emissionen wurde im untersuchten Lastbereich (70 % bis 100 %) bei einem Brennstoff-N von ca. 0,8 % nicht festgestellt.

Eine Primärluftverteilung am Rostes, bei der die Luft in der zweiten Zone zurückgenommen und dadurch der Ausbrand verzögert wird, wirkt sich günstig auf die Höhe der NO-Emissionen aus, selbst beim verwendeten vergleichsweise trockenen Brennstoff aus der mechanisch-biologischen Aufbereitung von Hausmüll.

Weiterhin wurde deutlich, dass der Verbrennungsluft, die in den vorderen beiden Rostzonen von der Trocknung bis zur Hauptverbrennungszone zur Verfügung steht, eine wichtige Bedeutung für die primärseitige NO-Reduktion zukommt. Sie kann über eine integrale Luftzahl  $\lambda_1$ , die die Verbrennungsluftströme im Feuerraum oberhalb der Rostzonen 1 und 2 im Verhältnis zum Mindestluftstrom angibt, auf einfache Weise berechnet werden. Für reduzierende Bedingungen im Feuerraum, d. h.  $\lambda_1 \leq 1$  ergeben sich Minimalkurven mit dem Restsauerstoffgehalt bez. der Gesamtluftzahl als Parameter. Das Minimum liegt umso tiefer je niedriger die Gesamtluftzahl ist. Für  $\lambda_1 > 1$  zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der NO-

Konzentration im Rohgas von der Sekundärlufteindüsung. Die NO-Werte liegen umso tiefer, je später die letzte Sekundärluftzugabe erfolgt. Die Gesamtluftzahl spielt eine untergeordnete Rolle.

Eine weitere Reduktion der NO-Emissionen auch unter den Grenzwert der 17. BImSchV ist bei weiter abgesenkten Gesamtluftzahlen für  $\lambda_1$ -Werte im Bereich von 0,8 zu erwarten.

## 6. Literatur

- /1/ Merz, A.; Vogg, H.: TAMARA – Ein Forschungsinstrument des Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Abfallverbrennung; Abfallwirtschaftsjournal 1(1989), 11, pp.111-116.
- /2/ Rückert, F., Schnell, U., Hein, K.R.G., Peters, B., Krebs, L., Hunsinger, H.: Simulation verschiedener Feuerungsprinzipien einer Rostfeuerung, VDI Berichte 1534, 2000.
- /3/ Hunsinger, H.; Jay, K.; Vehlow, J.; Seifert, H.: Investigations on the combustion of various waste fractions inside a grate furnace.; Proc. from the 7<sup>th</sup> Annual North American Waste-to-Energy Conf., Tampa, Fla. May 17-19,1999 Silver Spring, Md.:SWANA, 1999 pp. 199-212.
- /4/ Vogg, H.; Merz, A.; Hunsinger H.; Walter, R.: Primäre NO<sub>x</sub>-Minderung – Der Schlüssel für eine kostengünstige Abfallverbrennungstechnologie.; Chemie Ingenieur Technik 68 (1996), 1+2, pp. 147-150.
- /5/ Beckmann, M.; Wiese, C.; Davidovic, M.; Scholz, R.: Gasification of Waste Materials in Grate Systems.; Proc. of the 1997 International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies; Oakland, CA, (May 1997).
- /6/ Leibold, H.; Rückert, F.U.; Walter, R.; Seifert, H.; Schnell U.; Hein, K. R. G; NO<sub>x</sub>-Reduction by Primary Measures – Experiences with the Reconstructed Combustion Chamber of the TAMARA Grate Incineration Plant –. 24 th International Conference on Incineration Thermal Treatment Technologies, May 13-17, 2002, New Orleans, LA USA.
- /7/ Leibold, H.; Hunsinger, H.; Seifert, H.; Rückert, F.U.; Schnell, U.; Hein, K.R.G.; Peters, B.; Krebs, L.; Neugestaltung des Feuerraumes einer halbtechnischen Hausmüllverbrennungsanlage zur primärseitigen Schadstoffreduzierung. 20. Deutscher Flammentag, 4./5. September 2001, Essen.

## 5 - B Untersuchungen des CUTEC-Instituts zur NO<sub>x</sub>-Minderung in Pilot- und Großanlagen

Dr.-Ing. R. Warnecke, Dipl.-Ing. M. Davidovic: CUTEC-Institut GmbH

Dipl.-Ing. W. Schmidt, Dipl.-Ing. R. Schreiner: MARTIN GmbH

Dr.-Ing. U. Priesmeier: FISIA Babcock Environment GmbH

### Zusammenfassung

Bei Parametervariationen in der CUTEC-Rückschubrost-Pilotanlage und in den Müllverbrennungsanlagen Kempton und Schweinfurt wurden Ansätze für NO<sub>x</sub>-Minderungsstrategien erkannt. Die Bandbreite der dabei gemessenen NO<sub>x</sub>-Rohgasemissionen reichte von ca. 180 bis 550 mg/m<sup>3</sup> in der Pilotanlage und von ca. 200 bis 400 mg/m<sup>3</sup> (jeweils i.N., tr., 11% O<sub>2</sub>) in den Großanlagen. Insbesondere die Vertrimmung der Sekundärluft zur Rückseite des Feuer-raums und Rezi- bzw. Inertgaseindüsung unterhalb der Sekundärluft zur Vermischung der Brennbett-Gase zeigten deutliche Auswirkungen auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen. Eine qualitative Erklärung der beobachteten Phänomene erfolgte anhand von Mischungs- und Stöchiometrieansätzen, wobei entscheidende Bedeutung für eine wirksame NO<sub>x</sub>-Minderung den Mechanismen in der Gasphase zukommen.

### Zielstellung und Grundlagen

Die hier dargestellten Untersuchungen hatten zum Ziel, NO<sub>x</sub>-relevante Parameter in Müllverbrennungsanlagen durch systematische Versuche in Pilot- und Großanlagen zu ermitteln und daraus Minderungsstrategien für Stickoxide in Rostsystemen zu erarbeiten. Dabei sollten primär die Randbedingungen möglichst realitätsnah gewählt, sekundär aber auch unkonventionelle Anlageneinstellungen erprobt werden.

Ausgehend von den bekannten primären NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen aus der Gas- bzw. Ölverbrennung von stickstoffreichen Brennstoffen [z.B. 1, 2, 3] sollten Möglichkeiten der Übertragung auf die Verhältnisse in Rostsystemen geprüft werden. Im Wesentlichen resultiert daraus die Durchführung einer Stufenverbrennung (Luft- oder Brennstoffstufung) mit einer

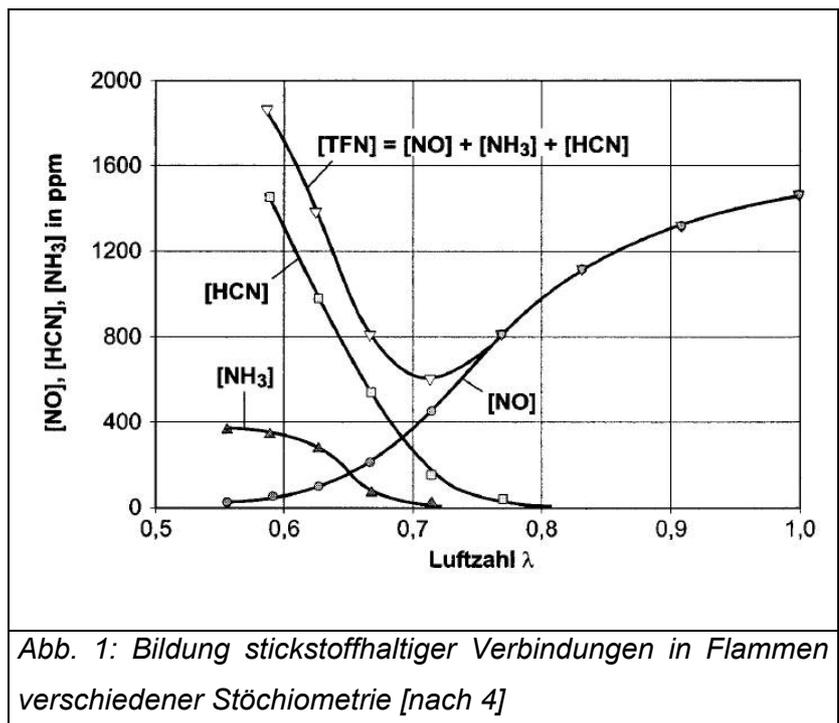
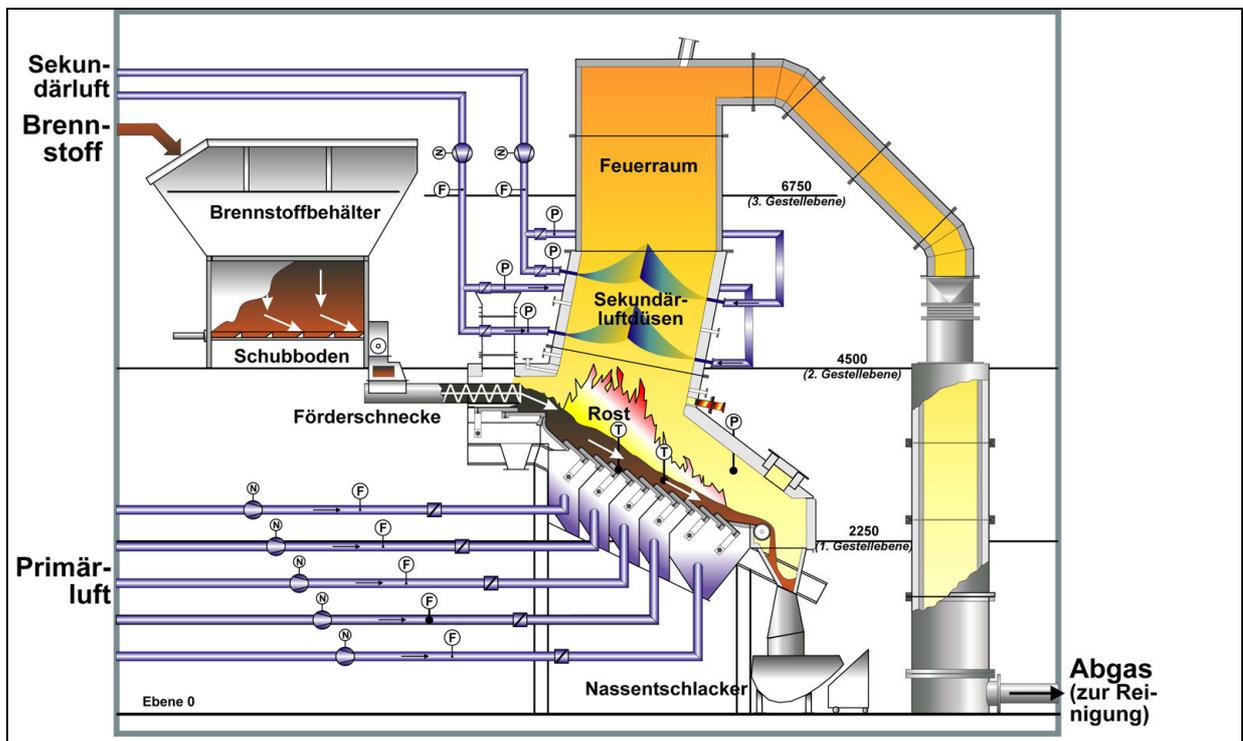


Abb. 1: Bildung stickstoffhaltiger Verbindungen in Flammen verschiedener Stöchiometrie [nach 4]

Reduktionszone, in der eine Luftzahl von  $\lambda_{\text{Red}} \approx 0,6 \dots 0,8$  (TFN-Minimum, s. **Abb. 1**) und eine hinreichende Verweilzeit von ca. 0,5 s eingehalten werden. Insbesondere bei flüchtigenreichen Brennstoffen, wie z.B. Hausmüll, bei denen während der Entgasung bedeutende Mengen an NO-Reduktionsmitteln ( $\text{NH}_i$ ) freigesetzt werden (siehe auch TP 1), erscheint eine Übertragung solcher Minderungsstrategien möglich. Im Pilotmaßstab wurden mit getrennter Prozessführung, d.h. bei Vergasung auf dem Rost und Nachverbrennung der Vergasungsgase in einer separaten Brennkammer, bereits deutliche Erfolge erzielt [5].

### Untersuchungen zur $\text{NO}_x$ -Minderung in Pilotanlagen: CUTEC-Rückschubrost

Für die Versuche an der Rückschubrost-Pilotanlage des CUTEC-Instituts wurden Umbaumaßnahmen in den Bereichen Beschickung, Feuerung und 1. Zug sowie Anpassungen der Abgasreinigung und Luftversorgung durchgeführt. Der Aufbau und die Geometrie der neuen Anlage sind aus **Abb. 2** ersichtlich. Als Anhaltswerte für die Größenverhältnisse sollen hier nur die Abmessungen des Feuerraumquerschnitts genannt sein: Tiefe 1,8 m; Breite 0,6 m.



**Abb. 2: CUTEC-Rückschubrost nach Umbaumaßnahmen**

Dem unterschiedlichen Luftbedarf der Teilprozesse Trocknung, Entgasung, Vergasung und Restausbrand des Festbrennstoffes entsprechend wird die Primärluft in 5 Zonen mit getrennt regelbarem Volumenstrom zugeführt. Mit der Menge und Verteilung der Primärluft werden die Luftzahl des Rostes und die Lage der Hauptreaktionszone beeinflusst. Der Transport des Brennstoffbettes wird von den sich bewegenden Roststäben ausgelöst. Charakteristisch für Rückschubroste ist die Schubbewegung der Roststäbe entgegen der Hauptflussrichtung des Bettes, wodurch eine intensive Mischung im Brennbett stattfindet. Die Nachverbrennung der aus dem Brennbett entweichenden Gase erfolgt im Feuerraum durch Eindüsung von Sekun-

därluft. Diese kann in mehreren Ebenen und durch Einsatz verschiedener Düsenkombinationen (Anzahl, Durchmesser) mit unterschiedlichen Verteilungsmustern und Impulsen eingedüst werden. Im sich anschließenden 1. Zug finden Nachreaktionen zum Ausbrand des Abgases und Schadstoffabbau statt. Über Messstutzen können die Gase in allen relevanten Reaktionsbereichen beprobt und analysiert werden.

An der Rückschubrost-Pilotanlage können im Vergleich zu kommerziellen Großanlagen verhältnismäßig große Variationsbreiten der Prozessparameter gefahren werden. Deshalb lag der Schwerpunkt der Untersuchungen zunächst auf einer systematischen Variation aller beeinflussbaren NO<sub>x</sub>-relevanten Versuchsparameter, siehe **Abb. 3**. In der Tabelle sind auch die Versuche in den Großanlagen sowie eine qualitative Bewertung der beobachteten Effekte der Parametervariationen auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen verzeichnet.

Anlagenausstattung (Auszug)	Variation und Ergebnis in der Anlage			Legende
	CUTEK	Kempten	Schweinfurt	
Versuchsparameter A...D				Abkürzungen:
Ausstattung Nachverbrennung	2 x SL	2 x SL	KL, Rezi, SL	SL Sekundärluft
Strömungsführung der Abgase	Mittelstrom	Mittelstrom	Gegenstrom	KL Kühlluft (Platten)
				Rezi Abgasrezirkulation
<b>A: Brennstoff</b>				
1. Art	?			Variationsbreite:  groß  mittel  klein
2. Stickstoffgehalt	++		+	
3. Wassergehalt	0			
4. Heizwert	0			
5. Körnung				
<b>B: Luftsystem</b>				
1. Luftzahl Rost	0	+		NO <sub>x</sub> -Effekte: ++ deutlicher Effekt + wenig Effekt 0 kaum Effekt ? unklar
2. Luftverteilung Rost	+	0	+	
3. Sauerstoffkonzentration PL				
4. Temperatur PL			0	
5. Luftzahl Nachverbrennung	+	+	+	
6a. Luftverteilung SL (horizontal)	++	++	++	
6b. Luftverteilung SL (vertikal)	+	+		
7. Sauerstoffkonzentration SL	++			
8. Temperatur SL				
9. Lage der SL-Ebenen	0 / ++			
10. Abgasrezirkulation			0	
11. andere Nachverbrennungsluft			?	
12. Düsengeometrie				
<b>C: Rostsystem</b>				
1. Geometrie				
2. Bewegung				
3. Thermische Leistung	+		0	
<b>D: Feuerraum / 1. Zug</b>				
1. Geometrie				
2. Feuerung (Gg-/Mi-/Gl-strom)				

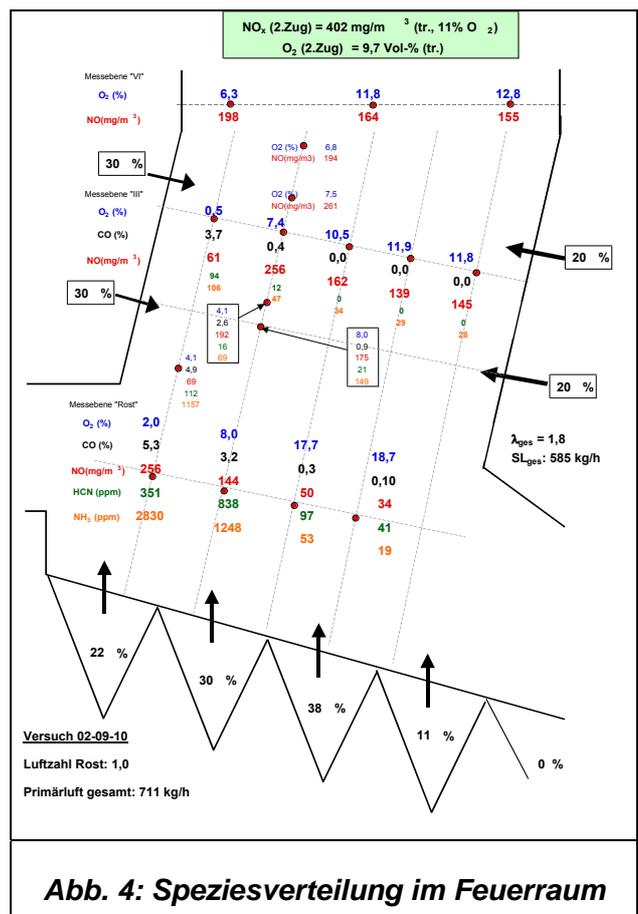
**Abb. 3: Parametervariationen bei Versuchen in Pilot- und Großanlagen**

Als Brennstoffe wurden Holz und Hausmüll-Fluff-Mischungen eingesetzt, denen zum Teil Additive (Harnstoff, BRAM) zugeschlagen wurden. Der Hausmüll stammte aus einer mechanisch-biologischen Aufbereitungsanlage, um eine weitgehend gleichbleibende Qualität mit definierter Stückigkeit zu erhalten. Die in der Aufbereitungsanlage aussortierten Stoffe wurden durch die Mischung mit Fluff (flugfähige Fraktion, d.h. hauptsächlich geshredderte Kunststoffe und Papier) ausgeglichen. Die Variationen für die Primärluft umfassten die Gesamtmenge, d.h. Luftzahl auf dem Rost (Verbrennung, Vergasung), und die Verteilung über

der Rostlänge (Hauptluft vorn, mittig). Im Bereich der Sekundärluft wurden die Parameter Gesamt-Luftzahl ( $O_2$ -Gehalt des Abgases), horizontale Verteilung der Sekundärluft zwischen Vorder- und Rückseite des Feuerraums, vertikale Verteilung auf die beiden Sekundärluft-Ebenen, Sauerstoffkonzentration in der unteren Sekundärluft und die Lage bzw. der Abstand der Sekundärluftebenen untersucht. Die thermische Leistung wurde nur exemplarisch variiert und lag normalerweise bei ca. 620 kW bzw. bei ca. 730 kW bei weiterführenden Untersuchungen außerhalb des HGF-Vorhabens.

Durch eine systematische Kombination der Parametervariationen wurden 30 Einstellungen der Pilotanlage ausgewählt. Die hier diskutierten Ergebnisse stammen sowohl aus Versuchen des HGF-Strategiefondsvorhaben als auch aus einem anderen  $NO_x$ -Minderungsprojekt, das gemeinsam mit der MARTIN-GmbH in den Jahren 1999 bis 2002 durchgeführt wurde. Dadurch steht das Datenmaterial aus insgesamt ca. 100 Versuchen zur Verfügung, von dem hier aber nur die wesentlichen Erkenntnisse dargestellt werden sollen. Insbesondere die in Abb. 3 mit ++ und + markierten Parametervariationen mit deutlich erkennbaren Effekten auf die  $NO_x$ -Emissionen sollen im Folgenden näher diskutiert werden.

Während der Versuche wurden Netzmessungen im Bereich der Hauptreaktionszonen durchgeführt, hier vor allem die Ermittlung von Temperaturen und Gaskonzentrationen ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NO$ , zeitweise  $NH_3$  und  $HCN$ ) über dem Brennbett, zwischen den beiden Sekundärluftebenen und oberhalb der oberen Sekundärlufteindüsung. Die Konzentrationen des ausgebrannten Rohgases ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  u.a.) wurden am Eintritt zum 2. Zug bestimmt. Eine typische Konzentrationsverteilung im Feuerraum zeigt **Abb. 4**. Im Bereich der Haupt-Entgasungszone über den ersten beiden Rostzonen sind deutlich die hohen Konzentrationen brennbarer Gase (reduzierende Bedingungen) zu erkennen. Hier finden sich relativ geringe  $NO$ -Konzentrationen, da der Brennstoff-Stickstoff überwiegend als  $NH_3$  und  $HCN$  vorliegt, was auch aus Labor- und Chargenrostversuchen bereits hinreichend bekannt ist (s. TP 1). Die Bildung von  $NO$  aus diesen Vorläuferverbindungen findet vorwiegend erst in der Nachverbrennung statt, wenn oxidierende Bedingungen auftreten. Der überwie-

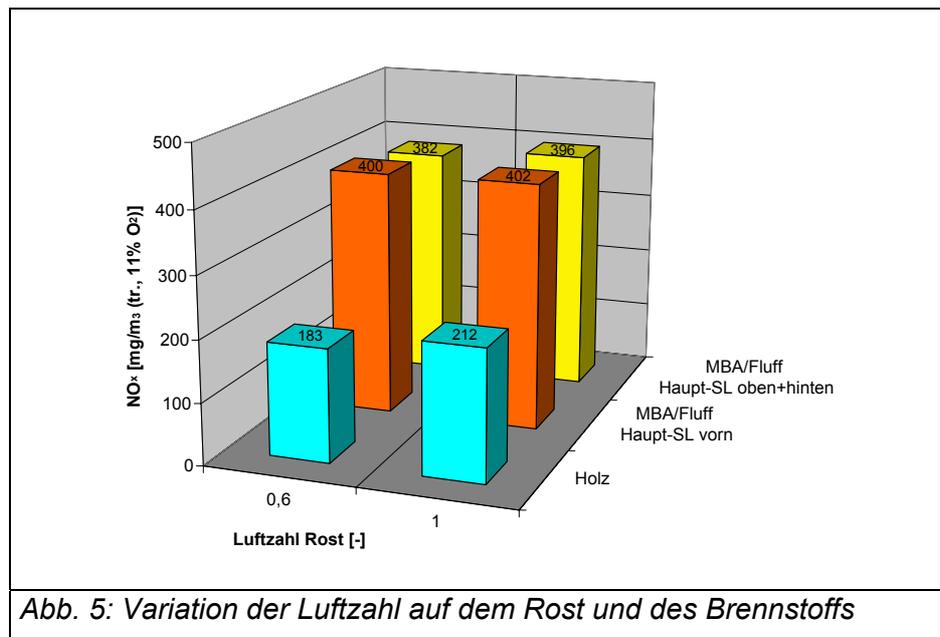


**Abb. 4: Speziesverteilung im Feuerraum**

gende Teil des Rohgas-NO<sub>x</sub> scheint aus den flüchtigen Stickstoffverbindungen zu stammen, da die NO-Frachten aus dem hinteren Teil des Rostes (Koksausbrand) gering sind.

Im Folgenden werden anhand der Rohgaskonzentrationen des ausgebrannten Abgases (Messstelle 2. Zug) Aussagen zum Einfluss der betrachteten Anlagen-Parameter auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen abgeleitet. Die Absenkung der Luftzahl auf dem Rost von 1 auf 0,6, d.h. vom Verbrennungs- auf den Vergasungsbetrieb hatte keine nennenswerten Auswirkungen auf die NO<sub>x</sub>-

Konzentration, siehe **Abb. 5**. Offenbar konnten mit der verwendeten Anlagenkonfiguration nicht die Vorteile einer gestuften Verbrennung genutzt werden, wie sie üblicherweise zur NO<sub>x</sub>-Minderung eingesetzt wird (s.o.). Dies wird darauf zurück-

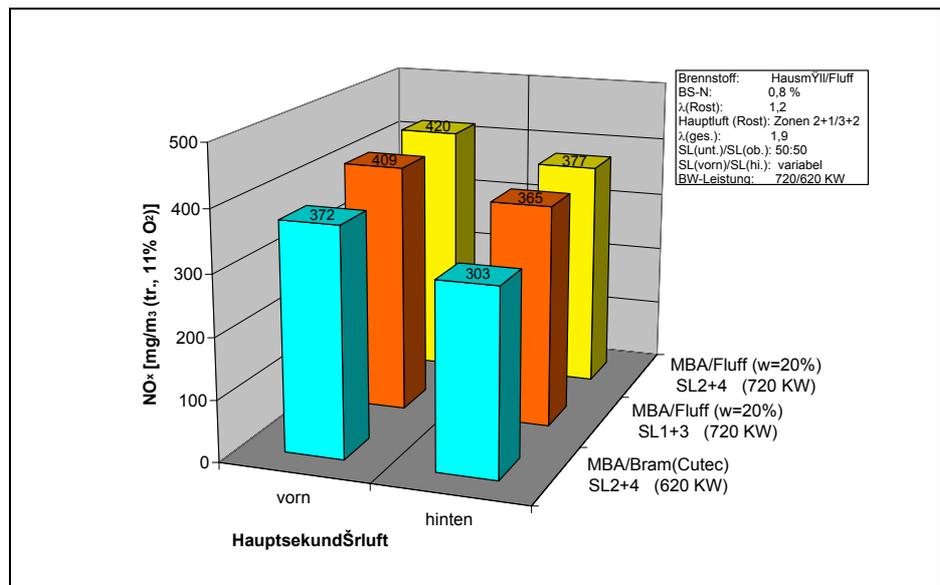


**Abb. 5: Variation der Luftzahl auf dem Rost und des Brennstoffs**

geführt, dass eine ausreichende Vermischung der Gase unterhalb der Sekundärluftebenen nicht gegeben ist. Deshalb gibt es trotz der von der Gesamtbilanz her gegebenen Vergasungsbedingungen in der Primärstufe lokal große Unterschiede mit Luftzahlen von  $\lambda \ll 1$  (vorn) bis  $\lambda \gg 1$  (hinten). Ohne Vermischung dieser Gase liegen nur relativ enge Bereiche mit optimaler Stöchiometrie (TFN-Minimum, s. Abb. 1) vor. Bereits gebildetes NO und Reduktionsmittel befinden sich in verschiedenen Zonen und können nicht miteinander reagieren. Der Brennstoff-Stickstoff liegt noch vorwiegend in Form von HCN und NH<sub>3</sub> in der Flüchtigewolke vor. Die Mischung der Rostgase mit der ersten Sekundärluft ist mit einem zusätzlichen Sauerstoffeintrag verbunden, wobei plötzlich oxidierende Bedingungen auftreten. Die Stickstoffverbindungen in der Flüchtigewolke werden dabei überwiegend zu NO oxidiert, da der Bereich des TFN-Minimums bereits überschritten ist.

Signifikante Unterschiede der NO<sub>x</sub>-Werte ergeben sich erwartungsgemäß bei Einsatz von Brennstoffen mit verschiedenen Stickstoffgehalten (**Abb. 5**). Der Stickstoff-Umwandlungsgrad – d.h. der zum NO<sub>x</sub> umgewandelte Anteil des Brennstoff-N – sinkt wie bekannt mit steigendem N-Gehalt des Brennstoffs.

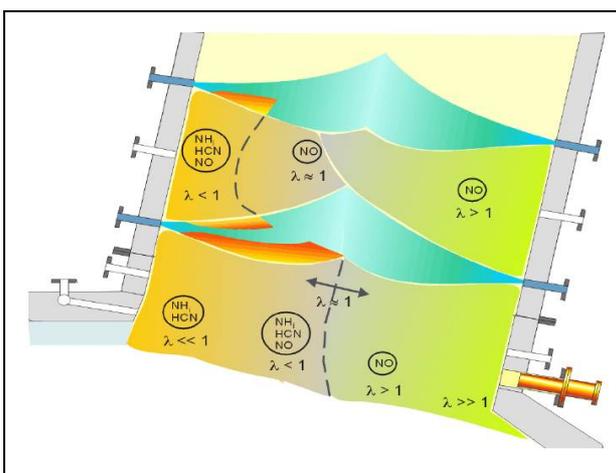
Die deutlichsten Hinweise auf mögliche  $\text{NO}_x$ -Minderungsstrategien ergaben sich bei den Variationen im Bereich der Sekundärluftfeindüsung. In **Abb. 6** sind die Auswirkungen einer Vertrimmung der Hauptsekundärluft von den Vorder-



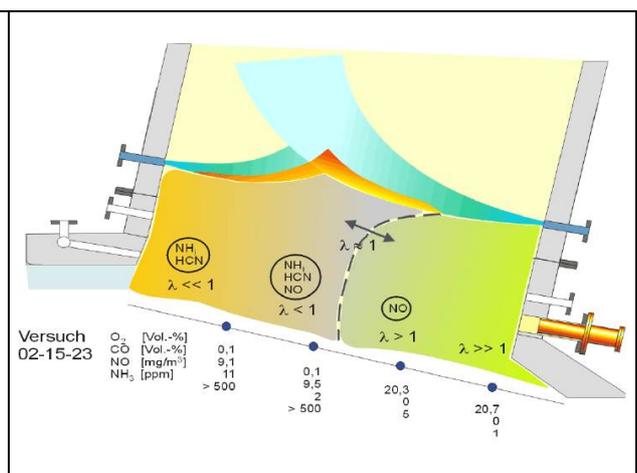
**Abb. 6:** Variation der Sekundärluft-Verteilung (horizontal)

wanddüsen zu den Rückwanddüsen zu sehen. Von der Verteilung vorn:hinten = 60%:40% wurde für verschiedene Brennstoffe und Sekundärluftenebenen die Sekundärluft umgestellt auf die Verteilung 40%:60%. In allen Fällen ergab sich eine reproduzierbare und signifikante Senkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen zwischen 10 und 20%.

Eine ansatzweise Erklärung dieses Phänomens ist mit den Strömungen und der Speziesverteilung im Bereich der Sekundärluft-Freistrahlen möglich. Die Ausgangslage mit gleichverteilter Sekundärluft ist schematisch in **Abb. 7a** gezeigt: Über dem Brennbett befinden sich Gaswolken mit unterschiedlicher Stöchiometrie von  $\lambda \ll 1$  bis  $\lambda \gg 1$  und entsprechenden Stickstoffspeziesanteilen. Eine wirksame Reduktion der Stickoxidemissionen kann nur in leicht unterstöchiometrischen Zonen stattfinden, im Bild mit  $\lambda < 1$  bezeichnet. Außer in relativ engen Bereichen oberhalb des Brennbetts bilden sich diese Zonen in den Rändern der unteren vor-



**Abb. 7a:** Ansatz zur Erklärung des  $\text{NO}_x$ -Abbaus im Bereich der SL-Eindüsung



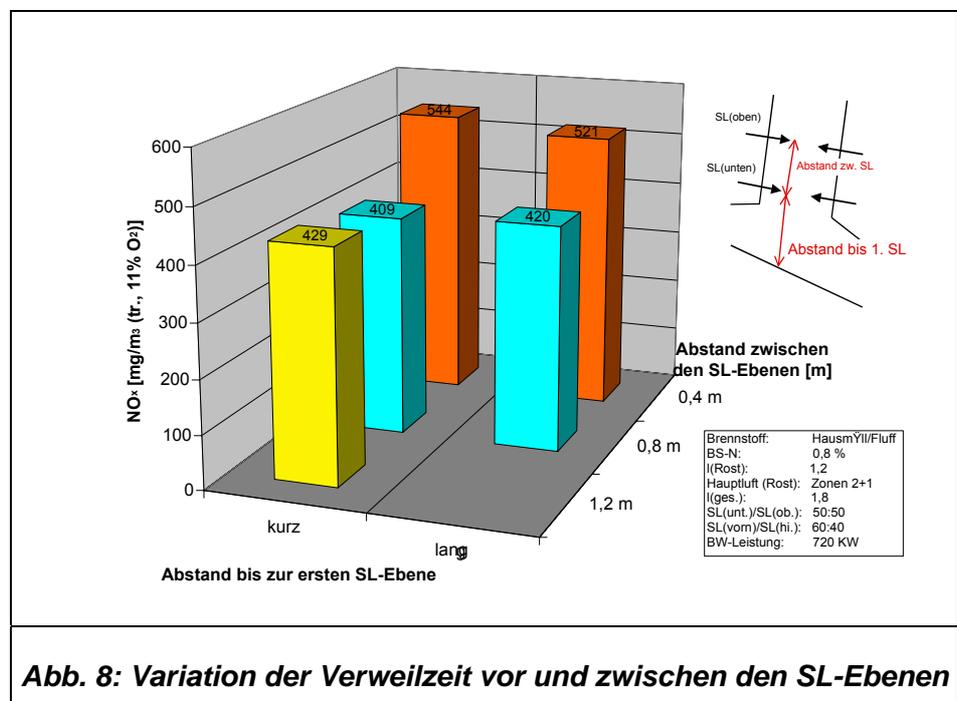
**Abb. 7b:** Auswirkungen der Verschiebung der Sekundärluft nach hinten

deren Sekundärluftstrahlen, die in die stark unterstöchiometrische Flüchtigewolke blasen. Oberhalb der unteren Sekundärluftebene existieren nur noch kleine Gebiete mit  $\lambda < 1$  an der

Vorderwand des Feuerraums. Wird nun bei sonst gleichen Randbedingungen die untere Sekundärluft hauptsächlich über die Rückwanddüsen zugegeben (**Abb. 7b**), verstärkt sich die Sogwirkung dieser Freistrahlen und die Flüchtigenwolke wird in Richtung Rückwand gezogen. Dadurch vergrößern sich die Zonen mit  $\lambda < 1$  an den Rändern der Sekundärluftstrahlen, was die  $\text{NO}_x$ -Reduktion begünstigt.

Die Verwendung unterschiedlicher Sekundärluftebenen hatte zum Ziel, die Verweilzeit der Gase vom Brennbett bis zum Eintritt in die erste Sekundäreindüsung sowie die Verweilzeit der Gase zwischen den beiden SL-Ebenen zu variieren. **Abb. 8** ist zu entnehmen, dass der Abstand vom Bett bis zur ersten SL-Ebene offensichtlich wenig Bedeutung für die  $\text{NO}_x$ -Emissionen hat. Ein  $\text{NO}$ -Abbau kann dort nur begrenzt stattfinden, da keine ausreichende Mischung stattfindet.

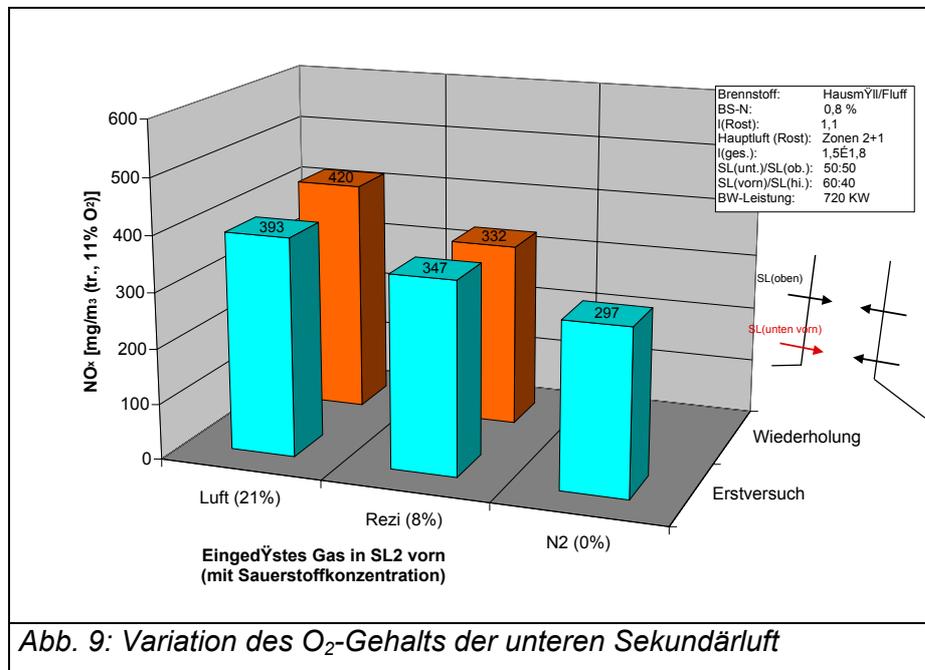
Für den Abstand der beiden SL-Ebenen voneinander scheint es einen kritischen Wert zu geben, unterhalb dessen die  $\text{NO}_x$ -Werte stark ansteigen, während sie oberhalb konstant bleiben. Dies deutet darauf hin, dass für die  $\text{NO}$ -Reduktion zwischen den beiden SL-Ebenen eine genügend lange Verweilzeit benötigt wird. Liegen die SL-Ebenen zu dicht beieinander, so gleichen die Reaktionsbedingungen eher denen der einstufigen Nachverbrennung, die sich in anderen Versuchen des CUTEC-Instituts gegenüber der gestuften Nachverbrennung im Hinblick auf  $\text{NO}_x$ -Minderung als eindeutig schlechtere Variante erwiesen hat.



Liegen die SL-Ebenen zu dicht beieinander, so gleichen die Reaktionsbedingungen eher denen der einstufigen Nachverbrennung, die sich in anderen Versuchen des CUTEC-Instituts gegenüber der gestuften Nachverbrennung im Hinblick auf  $\text{NO}_x$ -Minderung als eindeutig schlechtere Variante erwiesen hat.

Durch die Eindüsung von Reaktionsgasen mit geringeren Sauerstoffgehalten in die vordere, untere Sekundärluftreihe sollte geprüft werden, ob sich bei gleicher Mischwirkung (Eintrittsimpuls) aber weniger intensiven Verbrennungsreaktionen im Bereich der Entgasungsprodukte eine  $\text{NO}_x$ -Minderung erzielen lässt. **Abb. 9** zeigt die Ergebnisse von Versuchen mit Eindüsung von Luft (21 Vol.-%  $\text{O}_2$ ), sauerstoffabgereicherter Luft („Rezi“ mit 8 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) und Stickstoff (0 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) bei sonst gleichen Randbedingungen. Es zeigt sich eine reproduzier-

bare und signifikante Abhängigkeit der  $\text{NO}_x$ -Emissionen, die umso niedriger ausfallen, je weniger Sauerstoff in den Bereich der Hauptentgasungsprodukte eingetragen wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass ein inerter Mischer oberhalb des Brennbettes aber unterhalb der Sekundärluft positive Auswirkungen auf die NO-Reduktion hat. Die sich einstellende Luftzahl der gemischten Gase ist dann wahrscheinlich in weiten Gebieten in einem für die NO-Reduktion günstigen Bereich von  $\lambda \approx 0,7$ .



### Untersuchungen zur $\text{NO}_x$ -Minderung in Großanlagen

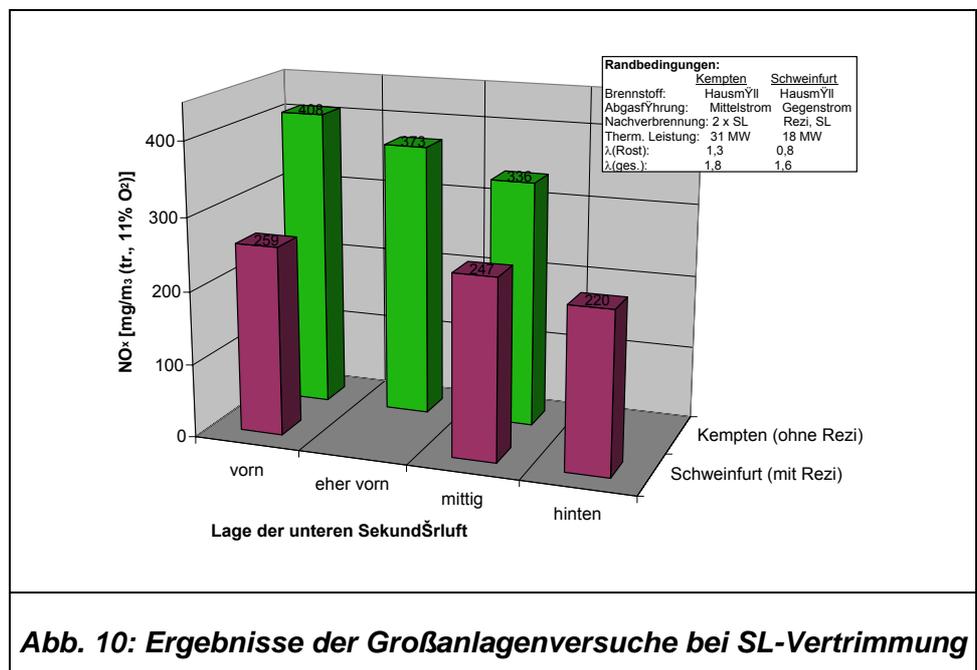
Von CUTEC wurden unter Mitwirkung der Industriepartner MARTIN und BBP Validierungsversuche in 2 kommerziellen Müllverbrennungsanlagen mit unterschiedlichen Rostsystemen gefahren. Es handelte sich um das MHKW Kempten mit Rückschubrost und um die MVA Schweinfurt mit Noell-Vorschubrost. Die beiden Anlagen hatten grundsätzlich unterschiedliche Ausstattungen des Nachverbrennungssystems.

Der Feuerraum des MHKW Kempten war ähnlich aufgebaut, wie der der CUTEC-Pilotanlage. Abgesehen von den unterschiedlichen Längen-/Breitenverhältnissen und der Düsenausstattung der Sekundärluftreihen verfügte er ebenfalls über 2 übereinanderliegende Sekundärluftebenen mit einer kämmenden Anordnung der Düsen jeweils auf der Vorder- und Rückseite des Feuerraums. Feuerraum und 1. Zug waren oberhalb der Hauptverbrennungszone auf dem Rost angeordnet, so dass die Abgase im Mittelstrom geführt wurden. Die Abmessungen des Feuerraumquerschnitts betragen ca. 4m x 4m. Die Luftzahlen lagen für die Roststufe bei  $\lambda_{\text{Prim}} = 1,3$  und am Kesselaustritt bei  $\lambda_{\text{ges}} = 1,8$ . Die thermische Leistung der Anlage betrug während der Versuche konstant ca. 31 MW (93% der Nennlast). Die Rohgas- $\text{NO}_x$ -Werte wurden am Kesselende vor der Abgasreinigung gemessen.

Einen völlig anderen Aufbau wies die MVA Schweinfurt auf, die neben dem anderen Rostsystem (Vorschubrost) als Gegenströmer ausgebildet ist und im Luftsystem markante Unterschiede aufwies. Zum Schutz der Seitenwände unmittelbar oberhalb des Rostes wurde in erheblichem Maße „Plattenluft“ eingeblasen, darüber lagen als erste Mischstufe zwei gegenüberliegende Düsenreihen in den Seitenwänden für Abgasrezirkulation und wiederum darüber am Eintritt zum 1. Zug zwei gegenüberliegende Düsenreihen in Vorder- und Rückwand für Sekundärluft. Die Versorgung mit Primärluft erfolgte understöchiometrisch ( $\lambda_{\text{Prim}} = 0,8$ ), die Luftzahl nach SL-Zugabe lag bei  $\lambda_{\text{ges}} = 1,6$ . Die Messstelle für die Erfassung der Rohgaswerte befand sich ca. 5 m oberhalb der Sekundärluftebene im 1. Zug und ungefähr 3 m unterhalb der Ammoniakwassereindüsung für die SNCR. Eine ständige Netzmessung war nicht möglich, weshalb die Beprobung des Abgases auf einen Punkt im vorderen Drittel des Feuerraums (lichte Weite 3,3m x 3,4m) beschränkt blieb. Die Feuerungswärmeleistung während der Versuche betrug ca. 18 MW, was 95% der Nennlast entspricht.

Die variierten Parameter für beide Anlagen wurden bereits in **Abb. 3** genannt. Da die übliche Anlagenfahrweise beider Anlagen nahe am Auslegungszustand lag und Betriebsstörungen nicht in Kauf genommen werden konnten, waren die Variationsmöglichkeiten im Vergleich zur CUTEC-Pilotanlage eingeschränkt. Die Auswirkungen der verschiedenen Maßnahmen auf die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sind qualitativ ebenfalls in **Abb. 3** eingetragen. Deutliche Effekte mit  $\text{NO}_x$ -Minderungen von bis zu 20% sind insbesondere bei der Vertrimmung der Sekundärluft in horizontaler Richtung, also

von der Vorderwand zur Rückwand, zu beobachten, siehe auch Pilotanlagenversuche. **Abb. 10** zeigt die Messwerte für beide Großanlagen, wobei gleiche Tendenzen zu sehen sind, aber deutlich unterschiedliche  $\text{NO}_x$ -Niveaus zwischen den beiden Anlagen. Letzteres wird u.a. auf die Ausstattung der MVA Schweinfurt mit einer Abgasrezirkulation unterhalb der Sekundärluftebene zurückgeführt, was sich bereits bei den Versuchen in der Pilotanlage positiv hinsicht-



**Abb. 10: Ergebnisse der Großanlagenversuche bei SL-Vertrimmung**

von der Vorderwand zur Rückwand, zu beobachten, siehe auch Pilotanlagenversuche. **Abb. 10** zeigt die Messwerte für beide Großanlagen, wobei gleiche Tendenzen zu sehen sind, aber deutlich unterschiedliche  $\text{NO}_x$ -Niveaus zwischen den beiden Anlagen. Letzteres wird u.a. auf die Ausstattung der MVA Schweinfurt mit einer Abgasrezirkulation unterhalb der Sekundärluftebene zurückgeführt, was sich bereits bei den Versuchen in der Pilotanlage positiv hinsicht-

lich der NO-Minderung bemerkbar gemacht hatte. Darüber hinaus ergeben sich größere NO<sub>x</sub>-Werte bei dem MHKW Kempten durch die höhere Luftzahl in dieser Anlage.

Geringere Effekte wurden durch die Senkung der Gesamtluftzahl (verminderte O<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas) und die Umverteilung der Primärluft erzielt. In der Anlage Kempten konnte durch eine Verlagerung der Sekundärluft in die obere SL-Ebene eine NO-Minderung von über 10% verzeichnet werden.

### **Resümee und Ausblick**

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass NO<sub>x</sub>-Minderungsmöglichkeiten in Müllverbrennungsanlagen vor allem im Bereich des Nachverbrennungssystems zu suchen sind, insbesondere im Zusammenhang mit der Sekundärlufteindüsung. Um die Potenziale einer optimierten NO<sub>x</sub>-Reduktion durch Primärmaßnahmen unter Berücksichtigung der Anlagengröße voll ausschöpfen zu können, sind weiterführende Versuche in Pilot- und Großanlagen erforderlich. Dabei sind vorrangig die Auswirkungen von Abgasrezirkulation und Mischeffekten im Feuerraum detailliert zu untersuchen.

### **Literatur**

- [1] Kolb, T.; Sybon, G.; Leuckel, W.: Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff durch gestufte Verbrennungsführung. 4. Tecflam-Seminar, Heidelberg, 1990.
- [2] Schopf, N.; Sternberg, J.; Sterner, D.: Thermische Nutzung hochstickstoffhaltiger Reststoffe in der betrieblichen Wärmeerzeugung. VDI-Berichte 1313, 1997, S. 299-302
- [3] Keller, R.: Primärseitige NO<sub>x</sub>-Minderung mittels Luftstufung bei der Holzverbrennung. BWK 46 (1994), S. 483-488.
- [4] Eberius, H.; Just, T.; Kelm, S.; Warnatz, J.; Nowak, U.: Konversion von brennstoffgebundenem Stickstoff am Beispiel von dotierten Propan-Luft-Flammen. VDI-Berichte 645, S. 626 ff, 1987.
- [5] Beckmann, M.; Scholz, R.; Davidovic, M.; Weichert, C.: Vergasung und Verbrennung von Abfallholz in Rostsystemen. VDI-Berichte 1387, S. 395-405, 1998.



## Teilprojekt 6: On-line-Meßverfahren

*Koordinator TP 6: Prof. R. Zimmermann, GSF – Forschungszentrum, IÖC, Neuherberg*

### 1. Einleitung

Zur primärseitigen Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emission technischer Abfallverbrennungsanlagen soll im Rahmen des Gesamtvorhabens ein reaktionskinetisches Modell erstellt werden. Für die Entwicklung und Validierung dieses Modells sind neben der Kenntnis der NO<sub>2</sub>- und NO-Konzentrationen auch die Konzentrationen der möglichen Vorläuferverbindungen, wie z.B. NH<sub>3</sub>, HCN und organische Stickstoffverbindungen in Abhängigkeit ihrer Verteilung im Brennraum, bei verschiedenen Brennbedingungen und unter realen Bedingungen von Bedeutung. Relevante chemische Substanzen on-line zu messen ist für eine angestrebte Modellierung des Feuerraums erforderlich. Außerdem ermöglicht die on-line Analytik die Suche nach Indikatormolekülen oder Leitgrößen für eine geplante Prozesssteuerung. Veränderungen von Betriebsbedingungen und deren Einfluss auf die chemische Signatur des Rauchgases spielen dabei eine wichtige Rolle und müssen mit hoher Zeitaufösung gemessen werden.

Verbrennungsrauchgas enthält mehrere hundert Substanzen im Spurenbereich. Die Messung einer Substanz oder Substanzklasse aus einer derart komplexen Matrix erfordert eine hochselektive Messtechnik. Für die On-line-Analytik in Echtzeit muss die Selektivität in den Analyseschritt integriert sein, um die direkte Probenahme aus dem Rauchgas zu ermöglichen. Der erste Selektivitätsschritt wird durch die Massenspektrometrie (MS) erreicht. Ein zweiter Selektivitätsschritt wird durch das gewählte Ionisationsverfahren bestimmt. Mehrere Ionisationsverfahren mit unterschiedlichen Selektivitäten können für on-line-Massenspektrometrie (MS) verwendet werden. Besonders Photo-ionisationsmethoden in Verbindung mit Flugzeit-Massenspektrometern (TOFMS) eignen sich für selektive on-line-Messungen, da mit ihnen nicht nur selektiv, sondern auch weich ionisiert werden kann. Weich zu ionisieren bedeutet, dass man das Analytmolekül bei der Ionisation nicht fragmentiert. Dadurch werden die Substanzen durch die unveränderte Molekülmasse identifiziert.

Die Verwendung verschiedener Ionisationsverfahren für on-line-MS erlaubt es, die Anzahl der Substanzen, die man aus einem komplexen Gas eindeutig nachweisen kann, zu erhöhen. Ein Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS), das eine parallele Nutzung dreier verschiedener Ionisationsmethoden erlaubt, wurde im Rahmen des Projekts entwickelt, gebaut und eingesetzt.

Des Weiteren wurde ein Protonen-Transferreaktions- (PTR) Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zum Messen von heißen, stickstoffhaltigen Verbrennungsabgasen aufgerüstet und ebenfalls zur Messung von Stickstoffvorläufersubstanzen eingesetzt.

Ermöglicht wurden die hier vorgestellten Messungen für die zur NO<sub>x</sub>-Bildung relevanten Substanzen im Rauchgas von Versuchs- und Müllverbrennungsanlagen (MVA), durch eine an der GSF neu entwickelte Hochtemperatursonde, mit der bis zu 1300°C heißes Probgas

in ausreichendem Abstand von der Kesselwand entnommen und chemisch weitgehend unverändert einem Analysator zugeführt wird.

Die Messergebnisse aus verschiedenen Anlagen sind in Abschnitt 6 dieses Berichts zum Teilprojekt 6 dargestellt.

## 2. Flugzeitmassenspektrometer mit REMPI, SPI und EI-Ionenquelle

Das im Rahmen des Projekts an der GSF konstruierte Massenspektrometer (Abb. 2.1), erlaubt den Einsatz dreier verschiedener Ionisationsmethoden. Die Ionisationsmethoden unterscheiden sich in ihren physikalischen Prinzipien und damit auch bezüglich Sensitivität und Selektivität. Nachfolgend werden die drei verwendeten Ionisationsmechanismen vorgestellt und einige damit im Labor erzielte Detektionsnachweisgrenzen aufgelistet.

### 2.1 REMPI-Ionisation

Die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (engl.: *resonance enhanced multiphoton ionization*, REMPI) ist eine Photoionisationsmethode, bei der die Moleküle durch Absorption mehrerer Lichtquanten ionisiert werden (Boesl, Neusser et al. 1978; Zimmermann, Heger et al. 1999). Dabei ist die Energie des einzelnen Photons kleiner als das Ionisierungspotential (IP) des Moleküls. Um eine Ionisation zu erreichen, muß das Molekül mehr als ein Photon absorbieren.

Bei resonanzverstärkter Multiphotonenionisation ist die Photonenenergie in Resonanz mit einem angeregten Molekül- oder Atomzustand. Je nach Anzahl der beteiligten Photonen spricht man von Zwei-, Drei- oder Vierphotonenionisation. Benötigt man zum Erreichen des IP's über die Anregungszustände Laserstrahlung mit verschiedener Wellenlänge, so bezeichnet man dies als Ein-, Zwei-, Dreifarben-Multiphotonenionisation. Zur Vertiefung sei auf die Veröffentlichungen (Letokhov 1987; Lubman 1990) hingewiesen.

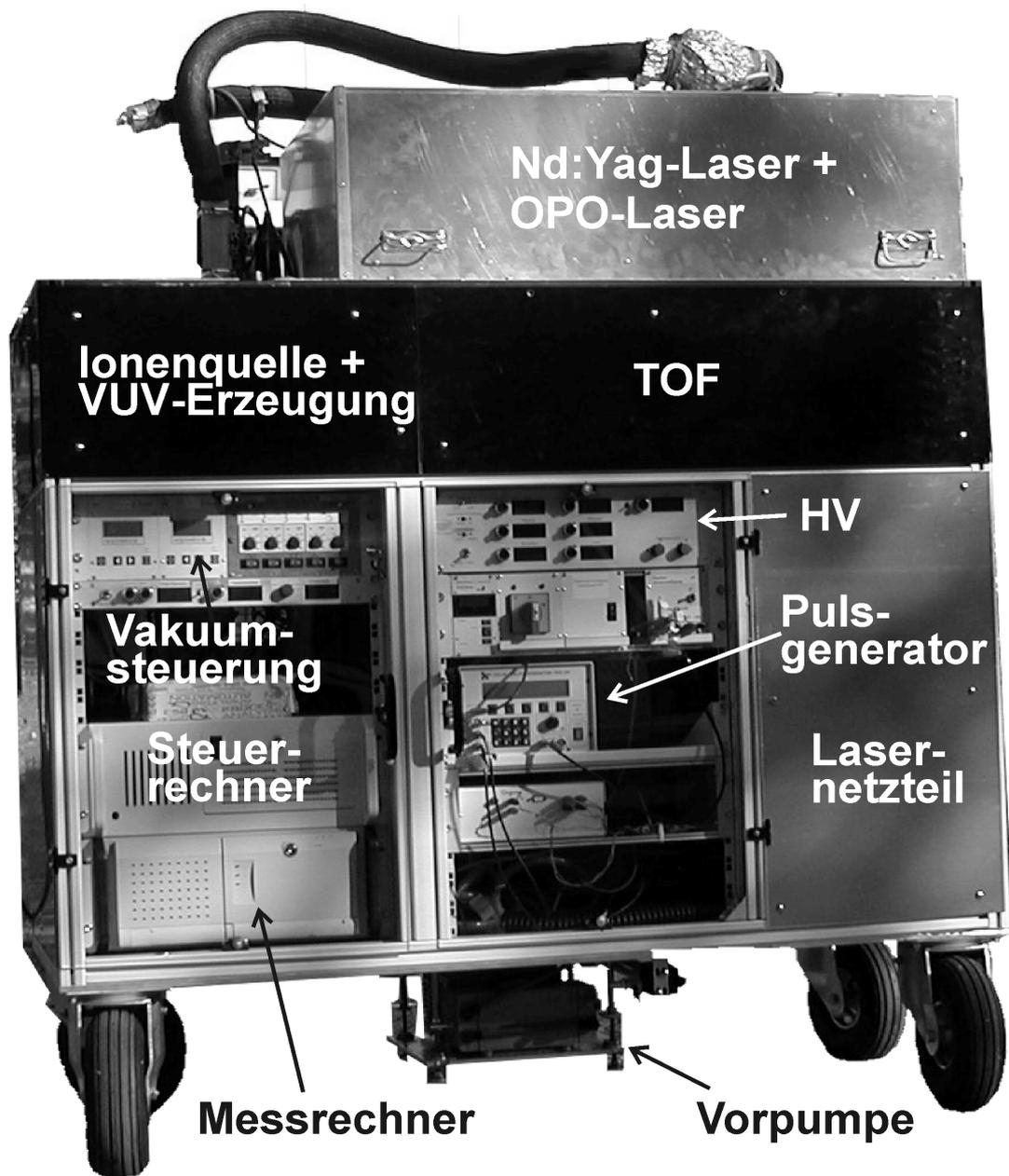


Abbildung 2.1: Foto des im Rahmen dieses Projektes aufgebauten Flugzeit-Massenspektrometers mit REMPI-, SPI- und EI-Ionenquelle.

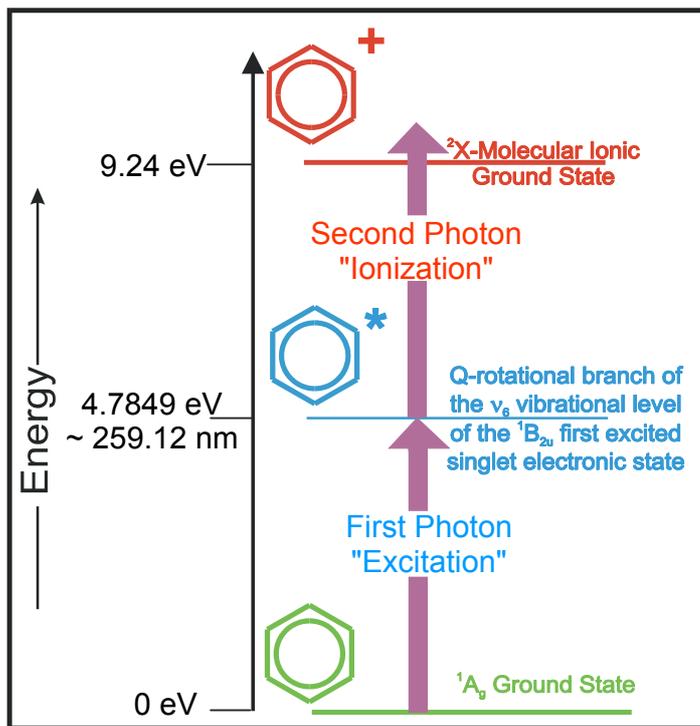


Tabelle 2A: Im Rahmen des Projekts ermittelte REMPI-Nachweisgrenzen (NWG) einiger Substanzen, die in bekannter Konzentration zur Verfügung standen. In der Tabelle ist außerdem die Wellenlänge, bei der die NWG ermittelt wurde, aufgelistet.

Substanz (Masse)	gemessen bei Wellenlänge	NWG bei S/N > 3
Benzol (78 amu)	259 nm	3 ppbv
Toluol (92 amu)	259 nm	4 ppbv
Anilin (93 amu)	290 nm	350 pptv
Indol (117 amu)	280 nm	< 600 pptv
Naphthalin (128 amu)	290 nm	2 ppbv

Abbildung 2.2: Energie-/Termschema eines resonanzverstärkten Zweiphotonenionisationsprozesses am Beispiel von Benzol, aus (Zimmermann, Rohwer et al. 1999)].

Für Anwendungen der REMPI-Technik zur Ionisation für die analytisch-organische Massenspektrometrie werden überwiegend resonanzverstärkte Zweiphotonenionisationsprozesse eingesetzt. Es ist vorteilhaft, wenn ein Einfarben-REMPI-Ionisationsschema, d.h. ein REMPI-Prozess unter Verwendung nur einer Laserwellenlänge, eingesetzt werden kann. Eine effiziente und weiche Einfarben-Zweiphotonen-Multiphotonenionisation kann erfolgen, wenn (vgl. Abb. 2.2)

- i) die Laserwellenlänge in Resonanz mit der Anregungsenergie eines UV-spektroskopischen Übergangs des Zielmoleküls ist. Die Resonanzverstärkung erhöht die Ionisationseffizienz um viele Größenordnungen und ist der Grund für die hohe optische Selektivität des Verfahrens.
- ii) die Summe der Energien zweier Photonen größer als das Ionisationspotential, d.h. eine Zweiphotonenionisation energetisch möglich ist, und
- iii) die Lebensdauer der angeregten Zustände nicht wesentlich kürzer als die Laserpulsdauer (typischerweise 10 ns) ist.

Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, können die Moleküle durch Absorption eines Photons angeregt und anschließend in einem zweiten Schritt durch Absorption eines weiteren Photons ionisiert werden. Ein großer und oft entscheidender Vorteil dieser Ionisationsmethode gegenüber der Elektronenstoß-Ionisation (Kapitel 2.3) ist der weitaus geringere Energieübertrag auf den Analyten, was zu einem nahezu fragmentfreien Prozess führt (Boesl, Neusser et al.).

Da die Ionisationspotentiale und UV-Übergänge für verschiedene Moleküle unterschiedlich sind, können bei einer bestimmten Laserwellenlänge jeweils nur einige bestimmte Verbindungen ionisiert werden. Diese wellenlängenabhängige Selektivität ermöglicht den Nachweis von gesuchten Spurenverbindungen aus sehr komplex zusammengesetzten Proben. Die Massenanalyse der gebildeten Ionen, die besonders vorteilhaft in Flugzeitmassenspektrometern (TOFMS) durchgeführt werden kann, ergibt – neben der Wellenlängenselektivität der Ionisation – die zweite analytische Dimension.

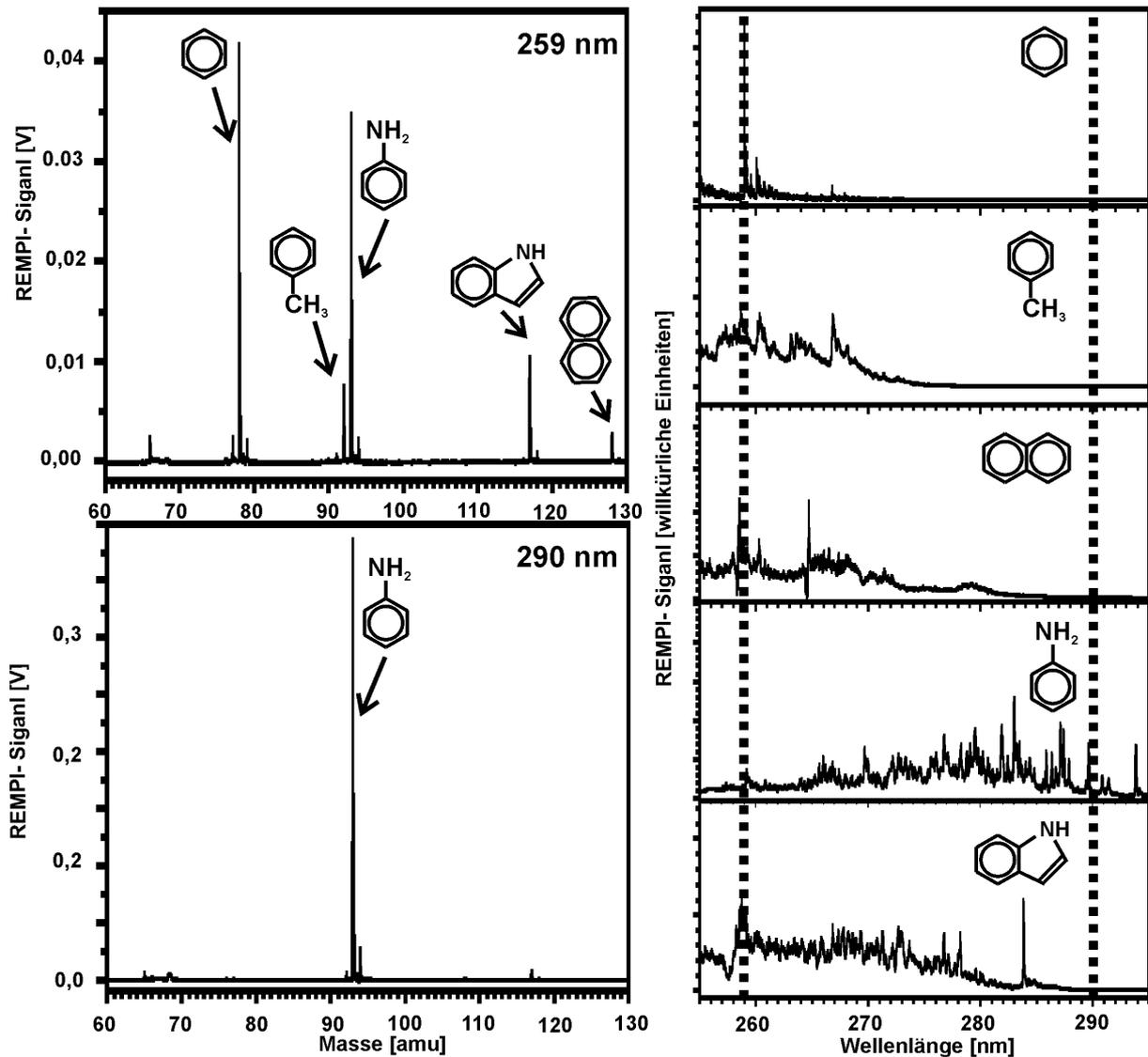


Abbildung 2.3: Zwei im Rahmen des Projekts gemessene REMPI-Spektren des Gasstandards bei verschiedenen Wellenlängen (links). Je nach Wellenlänge erhält man eine andere Sensitivität für die im Standard enthaltenen Substanzen. Rechts sind die energienormierten Wellenlängenspektren von einigen der Substanzen dargestellt, die die relative REMPI-Ionisierbarkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen.

In Abb. 2.3 (links) sind zwei Massenspektren desselben Standardgases bei zwei verschiedenen Wellenlängen des Ionisationslasers dargestellt. In den Wellenlängenspektren von Abb. 2.3 (rechts), welche die relative REMPI-Ionisierbarkeit von 5 Substanzen in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen, sind die zwei verschiedenen Wellenlängen, bei denen das Standardgas gemessen wurde, mit gepunkteten Linien eingezeichnet.

Deutlich ist zu erkennen, wie man durch die Wahl der REMPI-Wellenlänge Substanzen detektierbar machen kann und vor allem, wie man die Nachweisgrenze einer Substanz durch die Wahl einer günstigen Wellenlänge erhöhen kann.

In Tabelle 2A sind die Nachweisgrenzen aufgelistet, die mit Hilfe eines Standardgases (siehe Kapitel 5) durch 10 s-Messungen unter Laborbedingungen erzielt werden konnten. Ein Ionensignal gilt dabei als erkennbar, wenn das Signal drei mal größer ist als das Rauschen auf der Grundlinie ( $S/N > 3$ ).

## 2.2 Einphotonen-SPI-Ionisierung

Bei der Einphotonenionisationsmethode (engl.: single-photon ionization, SPI), werden durch Absorption von nur einem Vakuum-UV (VUV) Photon Atome oder Moleküle ionisiert (Becker and Shirley 1996; Butcher 1999). Bedingung für die SPI ist, dass das Ionisationspotential (IP) des Moleküls unterhalb der Photonenenergie liegt (vgl. Abb. 2.4).

Für die zeitauflösende Massenspektrometrie, zur Untersuchung von chemischen Prozessen, bietet sich die VUV-Einphotonenionisation an, da man direkt mit einem Photon ionisiert und damit aliphatische und aromatische organische Verbindungen sowie anorganische Substanzen, wie Ammoniak und NO, nachweisen kann.

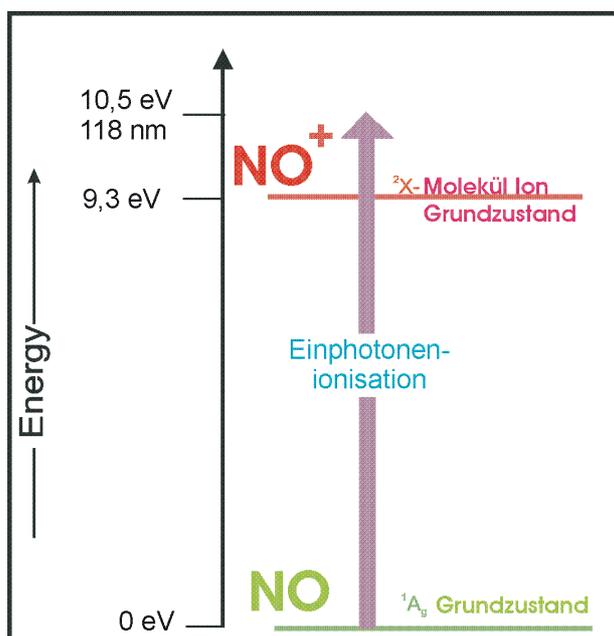


Abbildung 2.4: Energie-/Termschema eines Einphotonenionisationsprozesses am Beispiel von NO.

Tabelle 2B: Im Rahmen des Projekts gemessene 118 nm-SPI-Nachweis-grenzen (NWG) einiger Substanzen, die in bekannter Konzentration zur Verfügung

Substanz	Masse	IP	NWG bei S/N > 3
Pyrrrol	67 amu	8,20 eV	4 ppbv
Benzol	78 amu	9,24 eV	2 ppbv
Pyridin	79 amu	9,26 eV	~ 3 ppbv
Toluol	92 amu	8,50 eV	3 ppbv
Anilin	93 amu	7,72 eV	3 ppbv
Benzonitril	103 amu	9,73 eV	1 ppbv
MCB	112 amu	9,07 eV	10 ppbv
Indol	117	7,76 eV	< 5 ppbv
Naphthalin	128 amu	8,12 eV	5 ppbv
Quinolin	129 amu	8,63 eV	4 ppbv

standen.

SPI ist eine universellere Ionisationsmethode als REMPI. Die Selektivität der SPI-Methode besteht darin, Moleküle mit einem höheren IP als der Photonenenergie nicht zu ionisieren. Bei komplexen Prozessgasen kann es daher sinnvoll sein, dieses Verfahren mit der selektiveren REMPI-Methode zu kombinieren.

Die meisten Hintergrundgase, wie Stickstoff (IP = 15.58 eV), Sauerstoff (IP = 12.06 eV), Kohlendioxid (IP = 13.77 eV) und Wasserdampf (IP = 12.62 eV), haben ein höheres Ionisationspotential (IP) als 10.49 eV der 118 nm-Photonen aus einer Nd:YAG-Laser-Xenonzellenkombination. Sie werden deshalb durch die 118 nm-VUV-Strahlung nicht ionisiert und damit auch nicht am Detektor des Massenspektrometers nachgewiesen. Viele für das Projekt relevante Schadstoffe hingegen, wie NO (IP = 9.25 eV) und NH<sub>3</sub> (IP = 10,1 eV) und die meisten organischen Moleküle, haben ein IP deutlich kleiner als 10.49 eV und lassen sich somit bis in den unteren ppbv- Bereich nachweisen.

Aufgrund der Photonenenergie, die im Bereich der Molekül-Ionisationspotentiale liegt, ist die SPI-Methode mit laserinduziertem VUV-Licht eine sehr weiche Ionisationsmethode, die nur sehr wenig zusätzliche Energie auf das Ion überträgt und somit fragmentationsfrei ist.

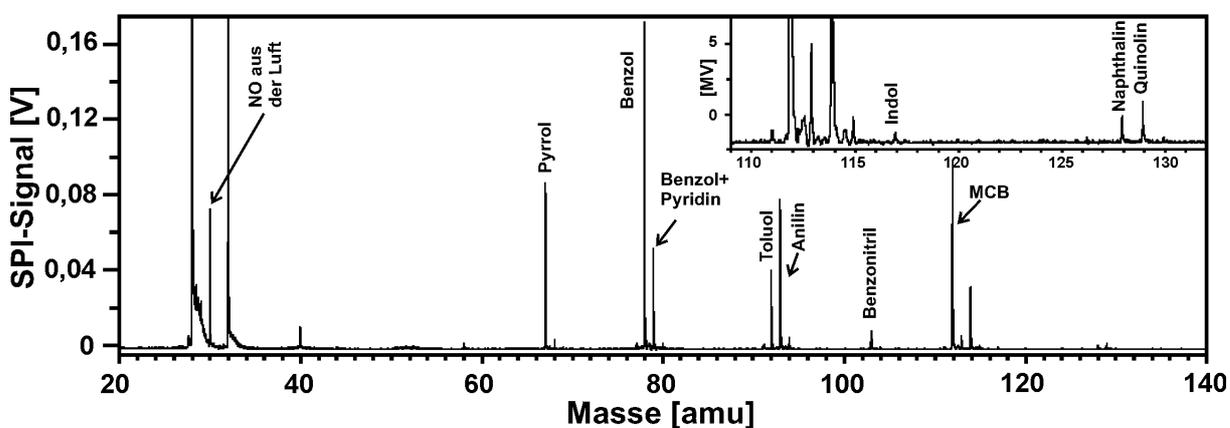


Abbildung 2.5: 118 nm-SPI-Massenspektrum des Gasstandards zur Bestimmung der SPI-Nachweisgrenzen.

In Abb. 2.5 (links) ist dasselbe Standardgas, das schon für die obigen REMPI-Messungen verwendet wurde, mit SPI bei 118 nm mit dem im Rahmen des Projekts entwickelten Massenspektrometers analysiert worden. Eine Vielzahl von Substanzen wird gleichzeitig ionisiert und damit detektiert. Die aus diesem Spektrum ermittelbaren Nachweisgrenzen sind in Tabelle 2B aufgeführt.

### 2.3 EI-Ionisierung

Die Elektronenstoßionisation (EI) ist die Standardionisationstechnik für die organische Massenspektrometrie. Bei der EI werden Elektronen, die aus einer Glühkathode emittiert werden, auf eine kinetische Energie von normalerweise 70 eV beschleunigt. Diese Elektronen stoßen auf die Moleküle und übertragen auf sie einen Teil ihrer kinetischen Energie. In der Regel werden – verglichen mit der Ionisierungsenergie IP (für organische Moleküle: IP ~ 6-11 eV) – relativ hohe Energien übertragen. Das führt zu einer starken Fragmentierung, vor allem der fragileren organischen Moleküle. Diese Eigenschaft macht die EI ungeeignet zur On-line-Bestimmung organischer Verbindungen aus komplexen Mischungen. Für den on-line-Nachweis kleiner anorganischer Moleküle im ppmv-Konzentrationsbereich, wie z.B. Schwe-

feldioxid, Blausäure (HCN) oder Schwefelwasserstoff, aber auch stabilerer kleinerer organischer Moleküle, wie z.B. Acetylen oder Methan, ist EI jedoch sehr gut geeignet. Diese Spezies fragmentieren unter EI kaum und sind aufgrund ihrer relativ hohen IP's nicht über die Photoionisationsmethoden SPI und REMPI erfassbar.

Da die EI im Prinzip eine kontinuierliche Ionenquelle darstellt und das TOFMS ein gepulst arbeitender Massenanalysator ist, stellte die Implementierung der EI-Methode für ein Flugzeit-Massenspektrometer eine diffizile Optimierungsaufgabe dar.

Das TOFMS-System, welches im Rahmen dieses Projektes gebaut wurde, wurde mit einer EI-Ionenquelle versehen, da einige relevante Verbindungen (z.B. HCN) mit REMPI oder SPI nicht ionisiert werden konnten. Die EI-Methode wurde so implementiert, dass an einer MVA parallel zu den Laserionisationsmethoden mit EI neben SO<sub>2</sub> und HCl, HCN on-line und quantitativ in niedrigen ppmv-Konzentrationen gemessen werden konnte. Die mit einem 1000 ppmv-Gasstandard ermittelte Nachweisgrenze für HCN lag bei einer Messzeit von 5 s bei 5 ppmv.

#### 2.4 Das Flugzeitmassenspektrometer

Hauptaufgabe der GSF in diesem Projekt war die Bereitstellung einer Messtechnik, mit der in der NO<sub>x</sub>-Bildungszone einer MVA NO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen on-line gemessen werden können. Dazu wurde unter anderem das in Abbildung 2.1 dargestellte mobile Flugzeitmassenspektrometer-System gebaut. Es handelt sich hierbei um ein robustes Systemdesign, mit dem unter ungünstigsten Bedingungen, wie sie an Müllverbrennungsanlagen herrschen, über einen längeren Zeitraum gemessen werden kann. Zu den ungünstigen Bedingungen gehören Vibrationen, feinsten Staub, hohe Umgebungstemperatur und geringer Platz an den Meßstellen.

Sowohl für die VUV-Erzeugung, als auch für das OPO-System zur Erzeugung von durchstimmbarem UV-Licht für den REMPI Prozess, wird 355 nm-Strahlung benötigt. Die Versorgung mit 355 nm-Strahlung übernimmt ein Nd:YAG-Laser (Surelite-III) der Firma Continuum (USA).

Das OPO-System (optischer parametrischer Oszillator) der Firma GWU-Lasersystem (Deutschland), das mit Hilfe von zwei drehbaren, speziellen doppelbrechenden Kristallen durchstimmbares Laserlicht erzeugt, wird hier nicht weiter beschrieben. Wir verweisen auf die Veröffentlichung von Harris (Harris 1969).

Zur VUV-Erzeugung wurde eine Xe-Edelgaszelle entwickelt, in der 118 nm-VUV- Photonen für den SPI-Prozess durch das Verdreifachen der dritten harmonischen Frequenz des Nd:YAG-Lasers (355nm), durch einen nichtlinearen optischen Prozess erzeugt werden (Maker and Terhune 1965; Bjorklund 1975; Vidal 1987).

Das Design der im Rahmen des Projekts konstruierten Edelgaszelle erlaubte es über mehrere Wochen mit einer Xe-Füllung konstant VUV-Licht aus der 355 nm-Pumpstrahlung zu er-

zeugen. Das Besondere dieser Zelle ist ihre Kompaktheit, ihr optischer Aufbau zum Trennen der Pumpwellenlänge von der VUV-Strahlung und eine spezielle Adsorptionsgetterpumpe zum Reinigen des Xe-Gases, das mindestens 5.0 Qualität haben muss.

Das Besondere des hier vorgestellten TOFMS-Systems ist, wie schon erwähnt, die Möglichkeit, gleichzeitig mit drei verschiedenen Ionisationsmechanismen zu messen. Die Ionenquelle wurde daher so gestaltet, dass durch die Zone, in der das Probegas ionisiert wird, der VUV-Laserstrahl für SPI, der durchstimmbare UV-Strahl vom OPO-System für REMPI und ein Elektronenstrahl für EI geführt werden kann.

Dadurch, dass das OPO-System und die VUV-Zelle vom selben Nd:YAG-Laser mit 355 nm-Pulsen versorgt werden (Strahlteiler), steht 118 nm-VUV-Licht für den SPI-Prozess und UV-Licht für den REMPI-Prozess zur selben Zeit zur Verfügung. Um nicht gleichzeitig REMPI und SPI zu machen, benützt man zwei Hubmagneten, mit denen man abwechselnd einen der Strahlen abblockt. Steuert man diese Magneten mit den vom Laser vorgegebenen 10 Hz, so werden abwechselnd je ein SPI- und ein REMPI-Spektrum erzeugt. Dieses neue Verfahren zum quasi gleichzeitigen Messen mit REMPI und SPI wurde im Rahmen des Projekts entwickelt.

Die Repetitionsrate von REMPI und SPI ist durch die Schussfrequenz des Pumpasers vorgegeben und beträgt maximal 10 Hz. Da der Elektronenstrahl mit bis zu 20 kHz gepulst werden kann und die Flugzeit der Ionen in dem verwendeten TOFMS-System ca 30  $\mu$ s beträgt, liegt es nahe, das Gerät so zu betreiben, dass zwischen den 10 Hz-Laserschüssen ein mit 20 kHz gepulster Elektronenstrahl das permanent eingelassene Probegas ionisiert und analysiert.

Will man EI, SPI und REMPI gleichzeitig in einem TOFMS durchführen, so sind einige zeitliche Abläufe aufeinander abzustimmen und das Signal ist je nach Ionisationsart der richtigen Datenerfassung (Transientenrekorderkarte oder Vielkanalanalysator) zuzuführen.

Mit einer speziell dafür entwickelten Zeitsteuerung kann das TOFMS-System ein Probegas 10 mal in der Sekunde mit Laserionisation (5 x REMPI und 5 x SPI) und 19920 mal mit EI analysieren. Damit ist es möglich, Substanzen, die nur mit REMPI, SPI oder EI zu ionisieren sind, gleichzeitig zu messen und damit deren Konzentrationsverhalten zueinander darzustellen. Dies ist besonders wichtig, wenn man etwas über chemische Prozesse lernen möchte.

Aufgrund einer technisch bedingten Signalbeeinflussung ist es manchmal notwendig, Ionen einer Substanz, die in verhältnismäßig hoher Konzentration vorhanden ist, vom Ionendetektor fernzuhalten. Dies kann man erreichen, indem man auf der Flugbahn der Ionen zum Detektor an einer Stelle, an der die verschiedenen schweren Ionen schon örtlich getrennt fliegen, kurzzeitig ein in der Ausdehnung begrenztes Ablenkkfeld anlegt. Die TOF-Apparatur der Fa. Käsdorf (München) besitzt solch einen Ionenmassenfilter.

Durch die verschiedenen Ionisationsmöglichkeiten, der Vielzahl an detektierbaren Substanzen, einer gesamten Probenahme- und Analysezeit von 2 s und einer Messzeitauflösung von

unter 0,5 s ist das im Rahmen des Projekts entwickelte, mobile Massenspektrometer ein außergewöhnlich vielseitiges Gasanalysegerät. Durch seine spezielle Kühlung mit gereinigter Pressluft kann das Gerät, trotz vieler sensibler Komponenten, unter extrem staubigen Bedingungen und hoher Umgebungstemperatur zuverlässig betrieben werden. Dies hat es bei einer mehrwöchigen Messkampagne an einer MVA bewiesen.

### 3 Das Protonentransfer-Massenspektrometer

Eine Ergänzung zu den oben beschriebenen Messverfahren stellt die Protonen-Transfer-Massenspektrometrie dar. Die Technik wurde von Munson und Field im Jahre 1966 entwickelt (Munson and Field). Auf der Grundlage dieser Art der Ionisierung entwickelten Lindinger *et al.* ein Protonen-Transferreaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) (Hansel, Jordan *et al.*). Einen ausführlichen Überblick über die Grundlagen und Anwendungen der chemischen Ionisation gibt Harrison (Harrison 1992).

Basis der CI ist eine fragmentierungsarme Ionisierung mittels Ionen-Molekül-Reaktionen, wodurch auch komplexe Mischungen untersucht werden können, ohne dass Überlappungen mit Fragmenten den Nachweis stören.

In der Ionenquelle des PTR-MS werden permanent  $\text{H}_3\text{O}^+$ - oder  $\text{NH}_4^+$ -Ionen erzeugt, die dann dem Analytgas zugegeben werden und in die Driftröhre gelangen. Dort reagieren die Edukt-Ionen mit den Spurengasmolekülen und bilden Cluster-Ionen, die durch eine Öffnung in der Driftröhre das QMS erreichen. Dort werden sie, in Abhängigkeit von ihrer Masse, in einem Hochfrequenzfeld getrennt und in einem Ionenzähler nachgewiesen. Je nach Quellgas können auf diese Weise Verbindungen mit Protonenaffinitäten über 165,2 kcal/mol (691 kJ/mol) [ $\text{H}_2\text{O}$ ] bzw. 203,9 kcal/mol (853,6 kJ/mol) [ $\text{NH}_3$ ] nachgewiesen werden.

Aufgrund des Scan-Prozesses des QMS beträgt die Zeitauflösung 10 Sekunden.

Bei der Messung von hoch konzentrierten Abgasen sind spezielle Anforderungen an die Probenahme zu stellen, damit schwerflüchtige Bestandteile nicht kondensieren und das reaktive Analysegas nur mit nichtreaktiven Oberflächen in Berührung kommt. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde das kommerziell erworbene PTR-MS (Fa. IONICON, Innsbruck) mit einem beheizbaren Gaseinlasssystem aufgerüstet.

### 4 Das Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR)

Das FT-IR Messverfahren erlaubt die Messung der Konzentrationen von IR-aktiven Gasen. Dazu wird eine Gasprobe mit Hilfe eines Probenahmensystems in den Analysator gepumpt. Alle Komponenten des Gerätes sind auf eine Temperatur von 180°C aufgeheizt. Im Analysator wird ein Lichtstrahl, der alle Wellenlängen im mittleren IR-Bereich enthält ( $900\text{-}4200\text{ cm}^{-1}$ ) an einem halbdurchlässigen Strahlteiler aufgeteilt. Die beiden Teilstrahlen legen im Interferometer verschiedene Wegstrecken zurück und werden dann wieder auf den Strahlteiler zurückreflektiert, wo sie interferieren. Durch stetige Veränderung des Weglängenunterschieds

treten abwechselnd konstruktive und destruktive Interferenzen auf, die mit einem thermoelektrisch gekühlten MCT-Detektor registriert werden. Das resultierende Interferogramm enthält alle Informationen sämtlicher Wellenlängen der jeweiligen Gasprobe.

Mit Hilfe der Fourier-Transformation gelingt es anschließend, aus dem Interferogramm die Anteile der Einzelwellen zu berechnen. Man erhält ein Transmissionsspektrum, das nach Berücksichtigung eines zuvor aufgenommenen Nullspektrums das IR-Spektrum einer Probe ergibt, in dem die Absorption bei jeder Wellenlänge angezeigt ist (Auflösung:  $8 \text{ cm}^{-1}$ ).

In jeder Sekunde werden 10 Interferogramme aufgenommen. Üblicherweise werden die einzelnen Interferogramme zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses über einen Zeitraum von 5 oder 20 s gemittelt. Für die Auswertung jedes Spektrums muss für alle zu analysierenden Einzelkomponenten ein IR-Spektrum hinterlegt werden, das zur Kalibration verwendet wird. Aus dem Vergleich des gemessenen Spektrums mit den jeweiligen Kalibrationsspektren erhält man eine sowohl qualitative als auch quantitative Aussage über die zuvor festgelegten Komponenten. In einem Gasgemisch können auf diese Weise bis zu 30 Verbindungen simultan analysiert werden.

#### 5 Gasstandardgenerator

Quantifizieren und Kalibrieren sind wichtige Vorgänge bei der analytischen Lasermassenspektrometrie. Bei der Lasermassenspektrometrie hängt das Ionensignal von einer Vielzahl von Geräteparametern ab. Da sich die Geräteparameter im Laufe einer Messkampagne ändern können, sollte vor jeder Mess-Sequenz ein Standardgas mit relevanten Substanzen in bekannten Konzentrationen analysiert werden.

Gasstandards in Flaschen können als Sondergase kommerziell gekauft werden. Aufgrund von Wandeffekten (z.B. Absorption) können diese Gase allerdings altern und sind nur in Konzentrationen ab ppmv erhältlich. Ein weiteres Problem dieser statischen Gasstandards ist, dass nicht beliebig viele verschiedene Substanzen zusammen gemischt werden können und sich auch nicht alle Substanzen miteinander kombinieren lassen. Umfangreichere Standardgemische müssen daher selber hergestellt werden. Hierzu wurde ein kompakter Standardgasgenerator in 19" Bauweise entwickelt, mit dem ein Standardgas mit relevanten Substanzen im unteren „parts-per-million volume“ (ppmv) bis „parts-per-billion volume“ ppbv Bereich zur externen Massenkali-bartion und Quantifikation der Photoionisationsmassenspektren erzeugt wurde.

In diesem Standardgenerator mischen sich Substanzen aus einem Behälter mit definierter Ausgasungsrate mit einem definierten Gasstrom zum Standardgas. Je nach Flüchtigkeit der Substanz werden aus ihnen Permeationsstandards oder Diffusionsstandards hergestellt (Namiesnik 1984). Solche Diffusions- und Permeationsstandardröhrchen wurden mit relevanten Substanzen gefüllt. Lagert man die Standardröhrchen bei konstanter Temperatur und unter konstantem Luftfluss, so kann man durch den gewogenen Gewichtsverlust der Sub-

stanz mit dem Molgewicht, der bekannten Zeitspanne zwischen den Wägungen und dem molaren Normvolumen die Konzentration der einzelnen Substanzen im austretenden Gas errechnen. Auf diese Weise konnten permanent 20 ml/min Luft mit den in Tabelle 5A aufgelisteten Substanzen in den ebenfalls aufgeführten Konzentrationen erzeugt werden. Für die Kalibrierung von HCN stand eine Gasflasche mit 1000 ppmv HCN in N<sub>2</sub> zur Verfügung.

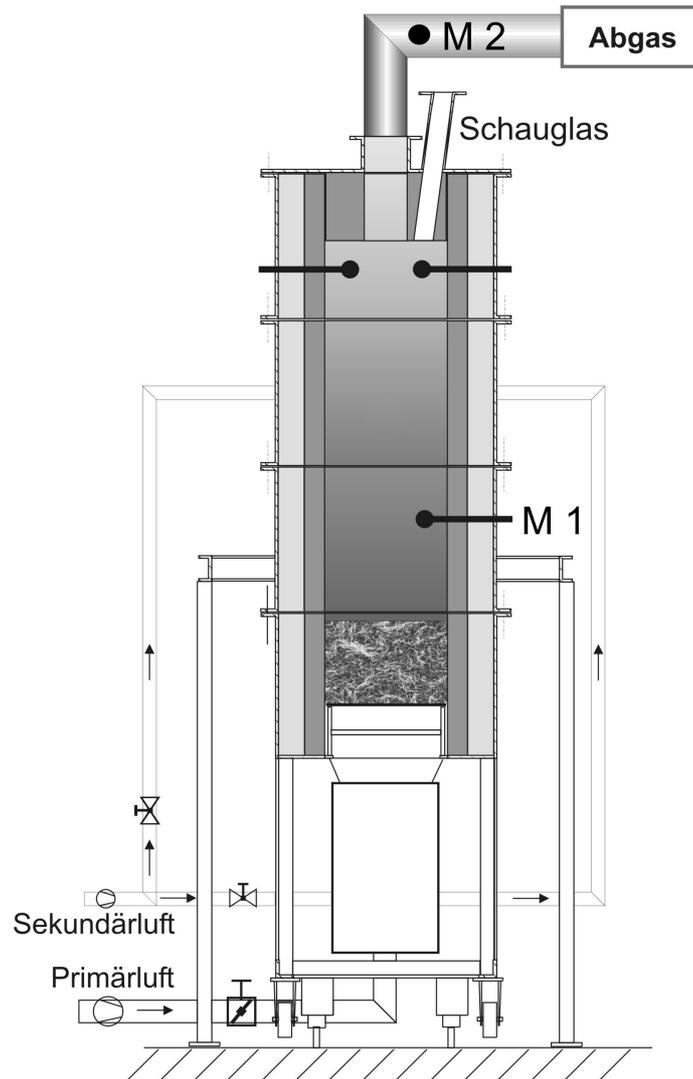
*Tabelle 5A: Substanzen und deren Konzentrationen, die das Standardgas des entwickelten Standardgasgenerators enthält. Bei den Konzentrationen mit dem <-Zeichen konnte die Gewichtsabnahme der Substanzen durch Wiegen nicht eindeutig bestimmt werden.*

Substanz	Atomare Masse	Konzentration
Ammoniak	17 amu	4 ppmv
Pyrrrol	67 amu	2 ppmv
Benzol	78 amu	1 ppmv
Pyridin	79 amu	3 ppbv
Toluol	92 amu	0,3 ppmv
Anilin	93 amu	0,8 ppmv
Benzonitril	103 amu	0,1 ppmv
MCB	112 amu	4 ppmv
Indol	117 amu	< 0,02 ppmv
Naphthalin	128 amu	0,02 ppmv
Quinolin	129 amu	0,04 ppmv

#### 6 Messungen an Versuchs- und Müllverbrennungsanlagen

Im Laufe des Projektzeitraums wurden drei Messkampagnen durchgeführt. Die Probenahmepunkte befanden sich dabei in verschiedenen Höhen über dem Rost in der NO<sub>x</sub> Bildungszone. Die erste Messkampagne fand an einem Chargenrost in Clausthal-Zellerfeld in Zusammenarbeit mit der CUTEC (Teilprojekt 5B) statt. Weiterhin wurden zwei Messkampagnen an Hausmüllverbrennungsanlagen in Coburg und Schweinfurt in verschiedenen Höhen über dem Rost durchgeführt.

## 6.1 Messkampagne an einem Chargenrost in Clausthal Zellerfeld



*Abb. 6.1: Chargenrost bei Projektpartner CUTEC (IEVB) mit den Messpunkten M1 für Vorläuferspezies und M2 für NOx.*

In der Zeit vom 19. März bis 5. April 2001 wurde in Clausthal-Zellerfeld eine Messkampagne in Zusammenarbeit mit der CUTEC (Teilprojekt 5B) an einem Chargenrost durchgeführt. Ziel dieser Messkampagne war es, einen Eindruck über mögliche NO Vorläuferverbindungen zu bekommen. Zu diesem Zweck wurden Probenmengen von jeweils 2 bis 10 kg verschiedener

Brennstoffe mit unterschiedlich hohen Stickstoff-Konzentrationen verbrannt. Probenahme-punkte befanden sich etwa 20 cm über dem Brennbett (M1) für die Messungen der Vorläuferverbindungen (SPI-, REMPI-TOFMS) und im Abgaskanal für die Bestimmung der NO<sub>x</sub> Konzentration (Messstelle CUTEC, M2). Abbildung 6.1 zeigt ein Schema des Chargenrosters mit den verschiedenen Messstellen. Es wurden Brennstoffe mit einem Stickstoffgehalt von 0,21 Ma.-% (Abfallholz) bis zu 4,6 Ma.-% (Spanplatte) verwendet. Die Versuchsdauer lag jeweils zwischen 30 min und einer Stunde.

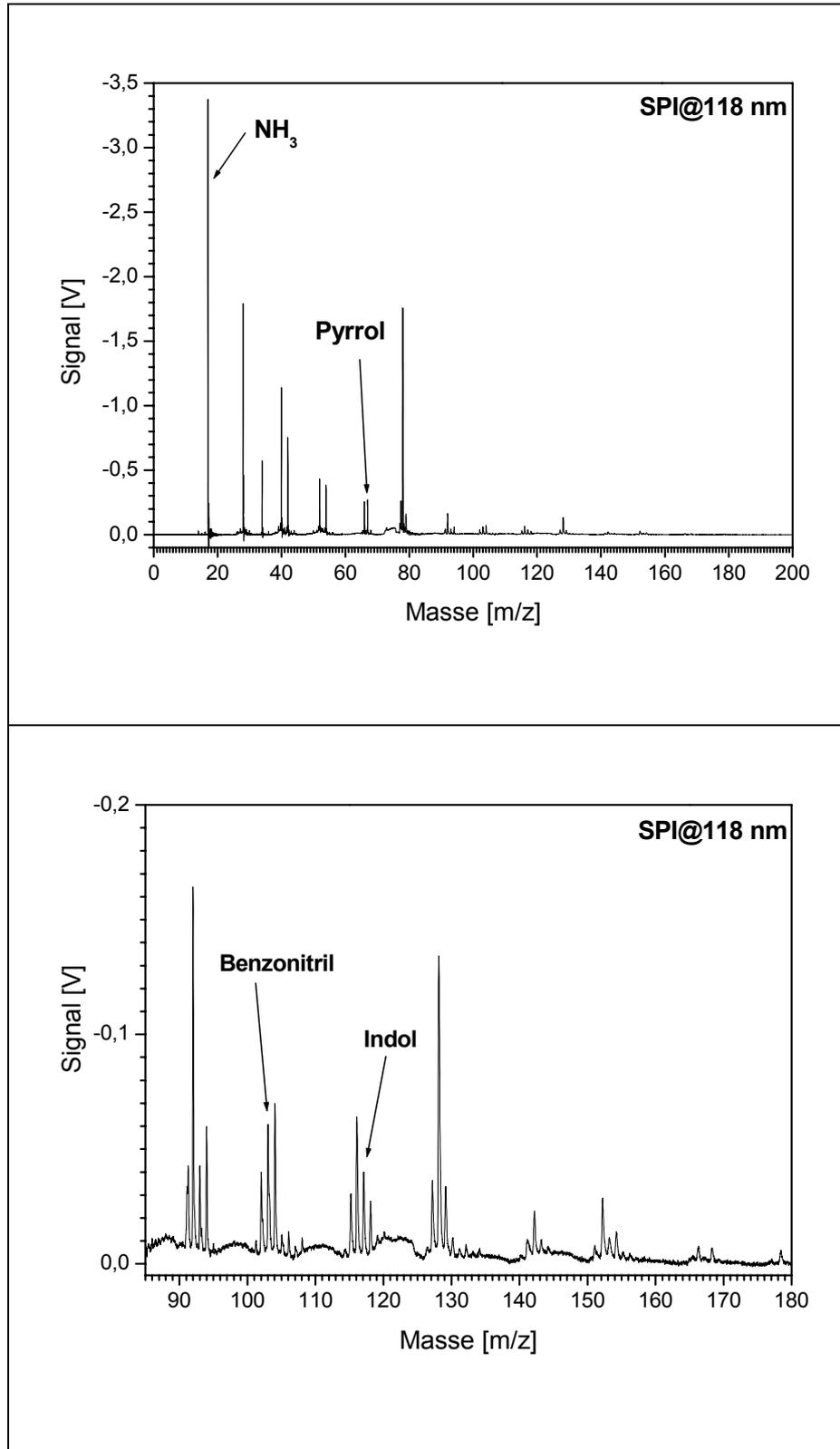


Abb. 6.2: SPI-TOFMS Massenspektrum on-line aufgenommen während der Verbrennung von Holz mit 30 % Tiermehl (Gesamt N-Gehalt:2,4 Ma. %). Gesamtspektrum (oben), Vergrößerung (unten)

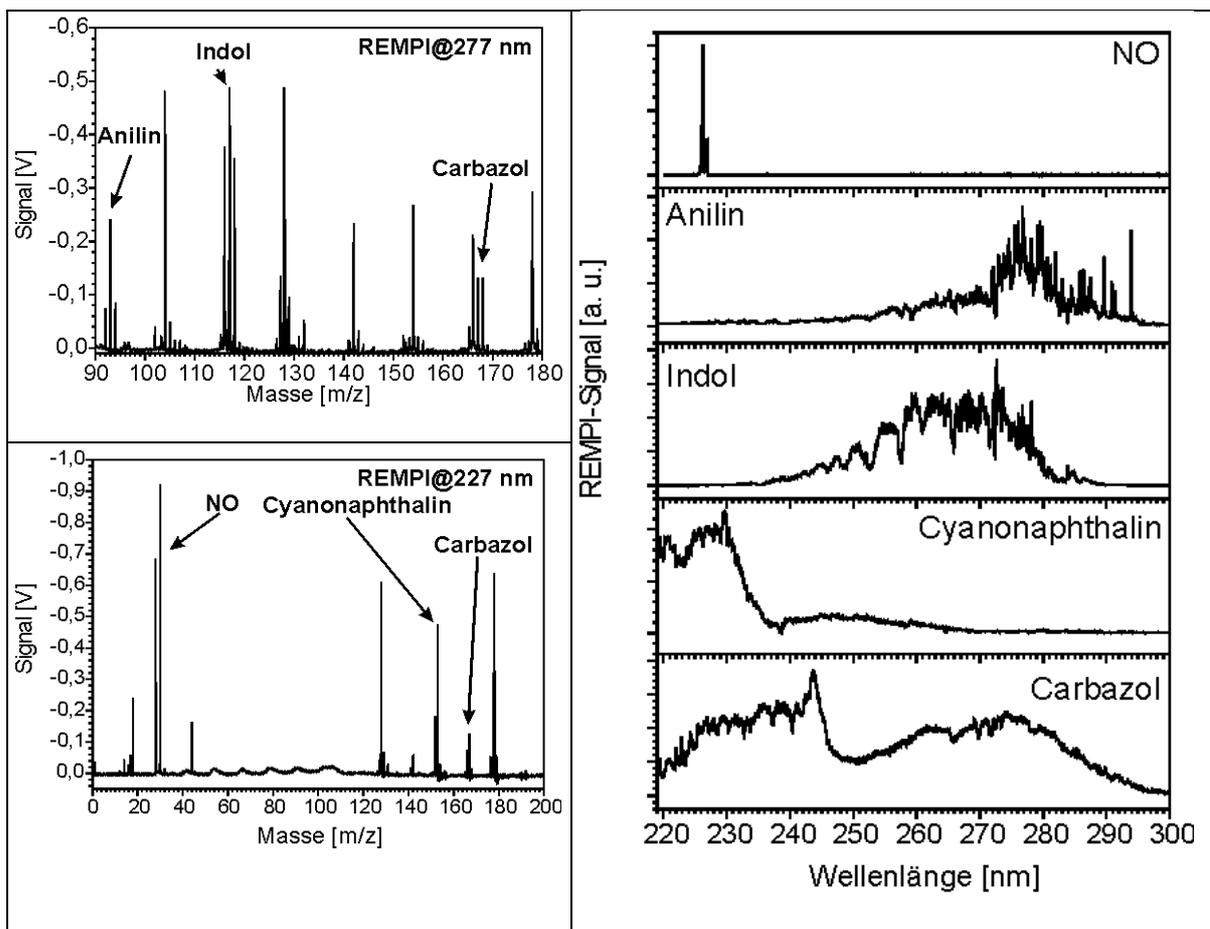


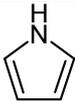
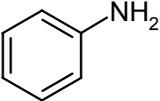
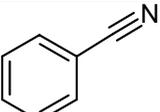
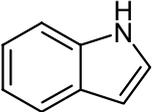
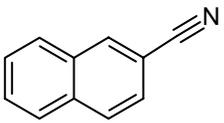
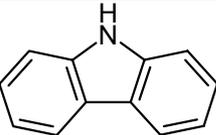
Abb. 6.3: On-line REMPI Massenspektren bei Wellenlängen von 277 nm und 227 nm (links) und Wellenlängenspektren von verschiedenen Stickstoffverbindungen (rechts). Bei 277 nm können die Verbindungen Anilin, Indol und Carbazol nachgewiesen werden, während NO, Cyanonaphthalin und Carbazol bei 227 nm detektiert werden kann. Carbazol hat ein breites Wellenlängenspektrum und kann daher sowohl bei 277 als auch bei 227 nm ionisiert werden

Die Gasphasenprobenahme bestand aus einer Hochtemperatursonde mit einem Quarzinlet und Quarzfilter zur Staubabscheidung. Die gesamte Probenahmeleitung war auf 250°C beheizt und enthielt nur Quarzoberflächen. Die Gasprobe wurde mit ca. 5 l/min abgezogen. Dies ergibt eine Verweilzeit von ca. 500 ms in der Probenahmeleitung, wobei die Gasabkühlung von ca 900 °C im Brennraum auf 250°C in der Probenahme in den ersten 100 ms abgeschlossen war. Durch die schnelle Abkühlung des Rauchgases werden Reaktionen in der Probenahme unterdrückt und gleichzeitig werden, durch die beheizten Vollglasoberflächen, Kondensation und Memoryeffekte in der Transferleitung vermieden.

An der Messstelle M1 konnten verschiedene Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden. Mit der SPI-TOFMS Methode konnten die Stickstoffverbindungen Ammoniak, NO, Pyrrol, Benzonitril und Indol nachgewiesen werden.

Abbildung 6.2 zeigt ein Massenspektrum, dass mit SPI aufgenommen wurde, während der Verbrennung von Holz mit 30 % Tiermehl. Deutlich ist der höchste Peak bei Masse 17 (Ammoniak) zu erkennen. Das Signal bei Masse 67 ist Pyrrol zuzuordnen. In der Vergrößerung

sind zusätzlich die Massen 103 für Benzonitril und 117 für Indol zu erkennen. Ein weiterer Hauptpeak ist dem Benzol (Masse 78) zuzuordnen.

<i>Tab. 6A: Stickstoffverbindungen und verwendete Messmethode</i>			
<b>Molekül</b>	<b>Struktur</b>	<b>Masse</b>	<b>Methode/Ionisationswellenlänge</b>
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17	SPI, 118 nm
NO	NO	30	SPI, 118 nm; REMPI 227 nm
Pyrrol		67	SPI, 118 nm
Anilin		93	REMPI, 277 nm
Benzonitril		103	SPI, 118 nm
Indol		117	SPI, 118 nm; REMPI, 277nm
Cyanonaphthalin		153	SPI, 118 nm; REMPI, 227 nm
Carbazol		167	REMPI, 277 nm

Für die REMPI Ionisation wurden vorher im Labor geeignete Laserwellenlängen ermittelt, um eine möglichst hohe Zahl von Stickstoffverbindungen nachzuweisen. Es wurde zum einen eine Laserwellenlänge von 227 nm für den selektiven Nachweis von NO und von Cyanoaromaten gewählt, zum anderen wurde 277 nm Laserlicht für den Nachweis von Indol, Carbazol und Anilin benutzt. Abbildung 6.3 zeigt REMPI-Massenspektren aufgenommen mit 277 nm Laserlicht und mit 227 nm Laserlicht. Rechts sind die Wellenlängenspektren der nachgewiesenen Verbindungen gezeigt. Man sieht, dass NO eine scharfe Bande bei 227 nm hat und deshalb nur bei dieser Laserwellenlänge ionisiert und damit nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig können bei dieser Wellenlänge (227 nm) Cyanonaphthalin und Carbazol nachgewiesen werden. Hingegen können die Stickstoffaromaten Anilin und Indol bei 227 nm nicht nachgewiesen werden. Die Wellenlängenspektren zeigen, dass diese beiden Moleküle und zusätzlich Carbazol gemeinsam bei 277 nm nachgewiesen werden können.

Die Massenspektren in Abbildung 6.3 links zeigen genau die in Abbildung 6.3 rechts dargestellt Wellenlängenabhängigkeit. Das Massenspektrum aufgenommen bei 277 nm Laserlicht zeigt die Massen 93 für Anilin, 117 für Indol und 167 für Carbazol. Bei einer Laserwellenlänge von 227 nm ist der Hauptpeak dem NO (Masse 30) zuzuordnen. In der Vergrößerung des Massenspektrums sind die Massen 153 für Cyanonaphthalin und 167 für Carbazol gezeigt. Tabelle 6A zeigt eine Übersicht über die im Pyrolysegas nachgewiesenen Stickstoffverbindungen, ihre Molekülmasse und die jeweils benutzte Ionisationsart. HCN kann weder mit SPI- noch mit REMPI-TOFMS erfasst werden.

*Tab. 6B: SPI-TOFMS und NOx Werte in ppmv für unterschiedliche Brennstoffe.*

BrennstoffAnalyt	NH <sub>3</sub>	NO	Pyrrrol	Benzol	Anilin	Benzo nitril	Indol	Cyano naph thalin	Carba zol	NOx
<b>Holz</b> N-Gehalt 0,2 Ma.-%	390	56	<1	318	<1	<1	<1	<1	<1	232
<b>Holz/Harnstoff</b> N-Gehalt 2,1 Ma.-%	1100	68	<1	244	<1	<1	<1	<1	<1	560
<b>Holz/Tiermehl</b> N-Gehalt 2,4 Ma.-%	2100	80	33	458	9	11	12	12	2	576
<b>Spanplatte</b> (N-Gehalt 4,3 Ma.-%)	1050	120	3	123	<1	3,5	2,2	4	<1	680

Die Konzentrationen dieser Verbindungen waren dabei sehr stark vom Stickstoffgehalt des Brennstoffes abhängig. Der mengenmäßig größte Stickstoffträger war jeweils das Ammoniak, das Werte bis zu 2100 ppmv für den Brennstoff Holz mit 30 % Tiermehl (Gesamt N-Gehalt 2,4 Ma. %) ergab. Stickstoffaromaten konnten nur in den Brennstoffen Holz/Tiermehl und Spanplatte (Gesamt N-Gehalt 4,3 Ma. %) quantitativ nachgewiesen werden. So konnte für den Brennstoff Holz (Gesamt N-Gehalt 0,2 Ma. %) nur Ammoniak mit 390 ppmv und NO mit 56 ppmv gemessen werden. Andere Stickstoffträger konnten nicht detektiert werden. Durch den Zusatz von 5 % Harnstoff (Gesamt N-Gehalt 2,1 Ma. %) erhöhte sich der Ammoniakwert auf 1100 ppmv, der NO Wert hingegen blieb nahezu

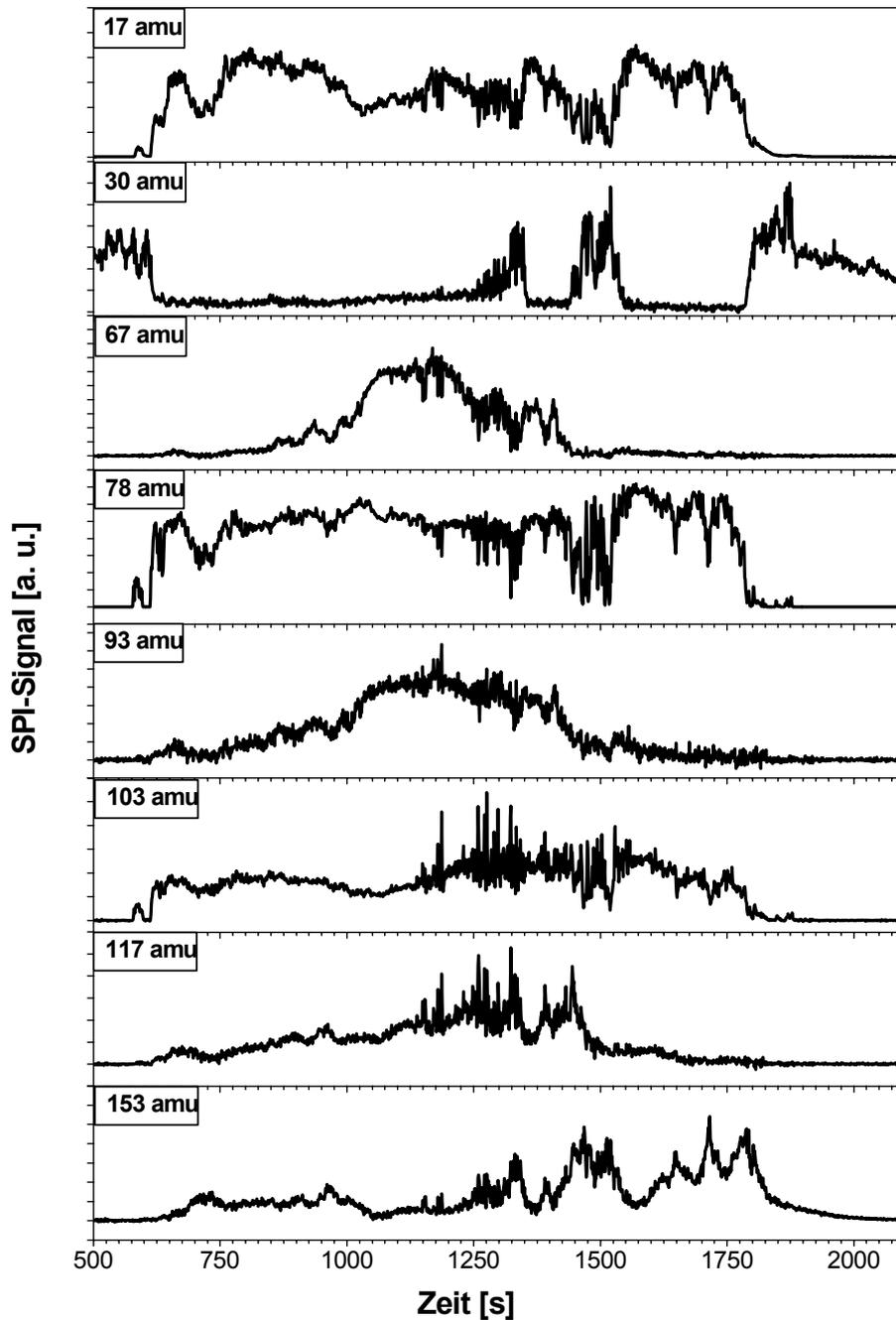
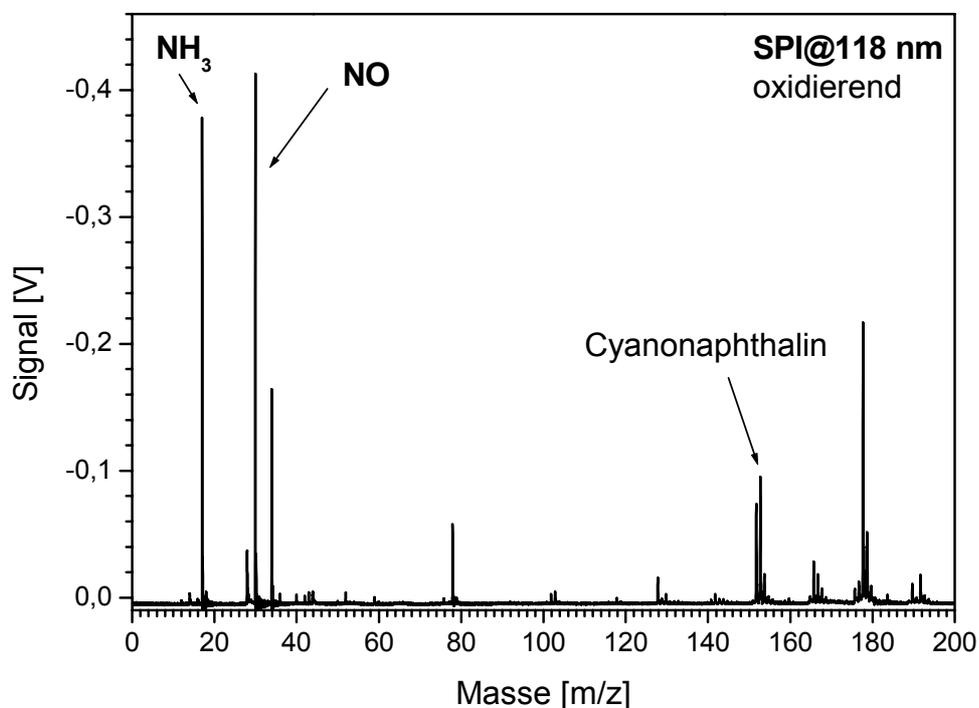


Abb. 6.4: On-line SPI-TOFMS Zeitverläufe gemessen während der Verbrennung von Holz mit 30 % Tiermehl (Gesamt N-Gehalt 2,4 Ma. %).

konstant. Der erhöhte Stickstoffgehalt hatte nur Auswirkung auf den Ammoniakgehalt, andere Stickstoffträger wurden wie bei reinem Holz nicht nachgewiesen. Ein anderes Bild ergab sich für den Brennstoff Holz versetzt mit 30 % Tiermehl. Neben dem stark erhöhten Ammoniakwert von 2100 ppmv konnten auch die Stickstoffträger Pyrrol, Anilin, Benzonitril, Indol, Cyanonaphthalin und Carbazol nachgewiesen werden. Den größten Anteil hatte dabei das

Pyrrrol mit 33 ppmv. Die anderen Stickstoffverbindungen konnten in der Größenordnung von 10 ppmv nachgewiesen werden. Bei Spanplatte als Brennstoff zeigte sich wiederum ein anderes Verhalten. Obwohl die Spanplatte den höchsten Stickstoffgehalt der verbrannten Proben hatte wurde nur ein Ammoniakgehalt von 1050 ppmv gemessen.

Gleichzeitig wurde ein um den Faktor zwei erhöhter NO Wert ermittelt. Im Gegensatz zu den Brennstoffen Holz und Holz/Harnstoff konnten zusätzliche Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden. So konnten Pyrrrol, Benzonitril, Indol und Cyanonaphthalin in Konzentrationen von einigen ppm gemessen werden. Im Vergleich zum Brennstoff Holz/Tiermehl allerdings um den Faktor 3-5 reduziert. Tabelle 6B zeigt eine Übersicht über die gemessenen Stickstoffverbindungen in Abhängigkeit vom Brennstoff.



*Abb. 6.5: SPI Massenspektrum während oxidierenden Verbrennungsbedingungen*

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei allen Brennstoffen Ammoniak der mit Abstand mengenmäßig größte Stickstoffträger ist. Selbst bei dem Brennstoff Holz/Tiermehl, bei welchem die höchsten Konzentrationen von Stickstoffaromaten gemessen wurden, beträgt deren Anteil nur 3 % im Vergleich zu Ammoniak. Zu berücksichtigen ist dabei, dass gerätebedingt die HCN-Konzentration nicht gemessen werden konnte.

Weiterhin wurden die Zeitverläufe der verschiedenen Verbindungen während eines Verbrennungsprozesses aufgenommen. In Abbildung 6.4 ist der Zeitverlauf einer Messung am Beispiel der Verbrennung von Holz mit Tiermehl dargestellt. Exemplarisch sind die Zeitverläufe

der Verbindungen Ammoniak (17 amu), NO (30 amu), Pyrrol (67 amu), Benzol (78 amu), Anilin (93 amu), Benzonitril (103 amu), Indol (117 amu) und Cyanonaphthalin (153 amu) dargestellt.

Der Verbrennungsprozess beginnt mit der Trocknungsphase, bei der neben Wasser auch NO ausgetrieben wird. Bei ca. 600 s ist ein Zündprozess zu sehen, der aber nur von kurzer Dauer ist, der eigentliche Verbrennungsprozess beginnt dann bei ca. 700 s. Bei den stark unterstöchiometrischen Bedingungen wird vor allem Ammoniak und Benzol freigesetzt. Die NO Konzentration fällt auf einen Wert um die 50 ppmv. Ammoniak und Benzol zeigen dabei ein paralleles Zeitverhalten. Ein ähnlicher Zeitverlauf zeigt auch das Benzonitril.

Zwischen ca 900 s und 1350 s wird vermehrt Pyrrol, Anilin und Indol gebildet. Gegen Ende der Verbrennung wird eine erhöhte Cyanonaphthalin Konzentration nachgewiesen. Bei 1300 s und 1500 s treten kurzzeitig überstöchiometrische Verbrennungsbedingungen auf, die Ammoniakkonzentration fällt bei gleichzeitigem Anstieg der NO Konzentration. Ab dem Zeitpunkt 1850 s tritt der Umschwung von der unterstöchiometrischen Vergasung zum Abbrand des Restkohlenstoffes ein. Sämtliche Produkte der unvollständigen Verbrennung sind stark vermindert und es wird hauptsächlich NO gemessen. Der NO Wert fällt dann nach einem kurzen Maximum kontinuierlich bis zum Ende der Verbrennung. Ein Massenspektrum in dieser Phase der überstöchiometrischen Verbrennung zeigt Abbildung 6.5. Deutlich ist der NO Peak zu sehen. Ammoniak ist in deutlich verminderter Konzentration im Gegensatz zur unterstöchiometrischen Vergasung (siehe Abbildung 6.2) vorhanden. Weiterhin konnten Cyanonaphthalin und einige PAKs nachgewiesen werden.

Zusammenfassend ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Es konnten die Stickstoffvorläuferverbindungen NH<sub>3</sub>, Pyrrol, Anilin, Benzonitril, Indol, Cyanonaphthalin und Carbazol sowie NO on-line und gleichzeitig nachgewiesen werden.
- Die Konzentration der Vorläuferverbindungen war vom Stickstoffgehalt des Brennstoffes und von der chemischen Bindung des Stickstoffs im Brennstoff abhängig. Organische Vorläuferverbindungen wurden nur bei proteinhaltigem Brennstoff und bei Spanplatte nachgewiesen, nicht bei der Mischung von Holz mit Harnstoff.
- Die Gesamtkonzentration der organischen Vorläuferverbindungen war sehr klein im Vergleich zur Ammoniakkonzentration.
- Eine Bildung von NO über organische Vorläuferverbindungen ist an diesem Messpunkt kaum vorhanden.
- Die NH<sub>3</sub>-Konzentration korreliert mit der Konzentration der kleinen aromatischen Verbindungen (z.B. Benzol).
- Die NO-Konzentration ist antikorreliert zur NH<sub>3</sub>-Konzentration.
- Die organischen Vorläuferverbindungen zeigen einen anderen Zeitverlauf und sind weder mit NH<sub>3</sub> noch mit NO korreliert.

- Die leichteren Verbindungen Pyrrol und Anilin werden früher freigesetzt als die schwereren Verbindungen Indol und Cyanonaphthalin.

## 6.2 Messkampagne an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Coburg

Um die am Chargenrost gewonnenen Erkenntnisse an Großanlagen zu verifizieren wurden mehrere Messungen an Müllverbrennungsanlagen durchgeführt. Eine erste Messkampagne fand an einer Großanlage vom 8.10.2001 bis 19.10.2001 in Coburg statt. Besondere Aufmerksamkeit wurde bei dieser Messkampagne auf die

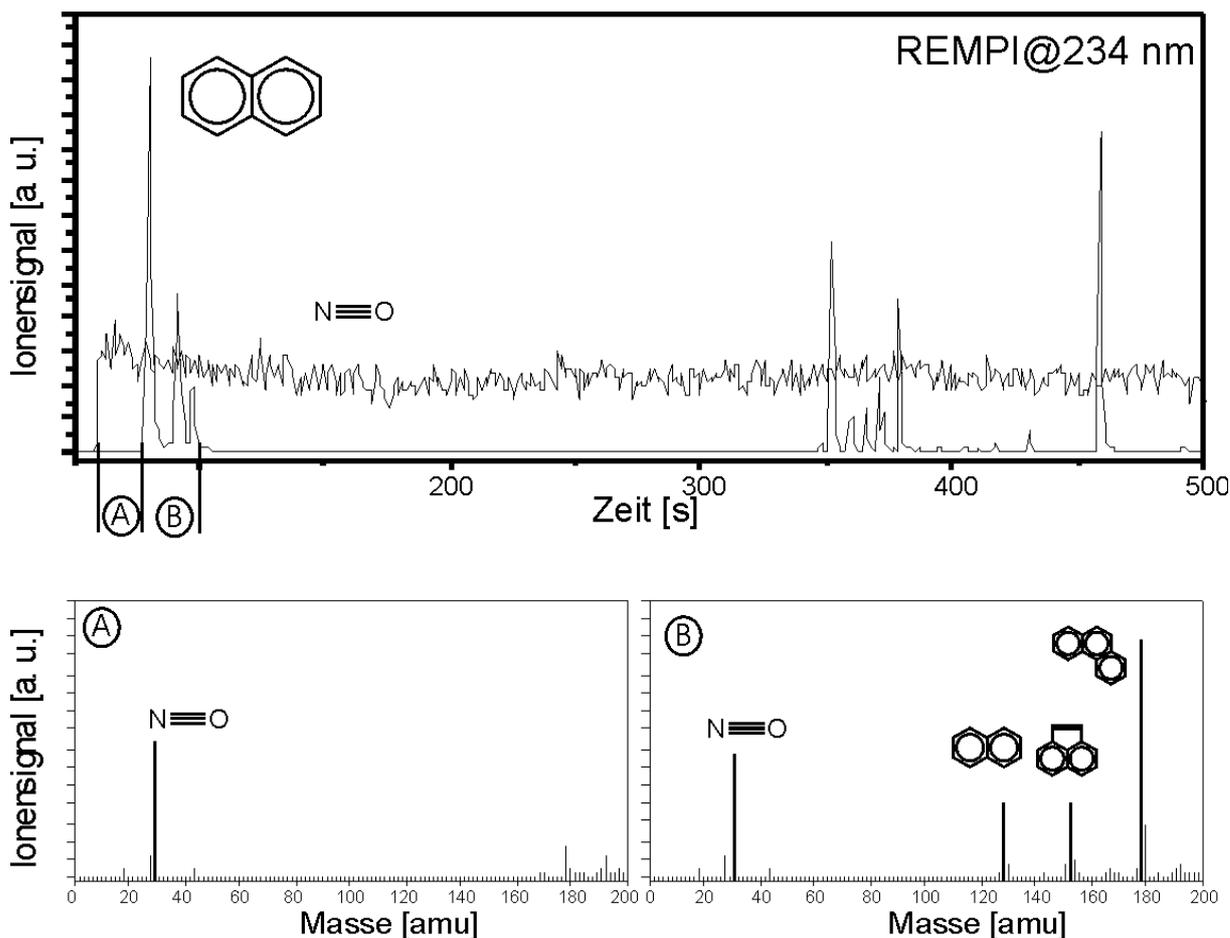


Abbildung 6.6: Zeitverläufe von NO und Naphthalin (oben) und Massenspektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten A und B (Hochschlagen der Flammen)

Erprobung einer ersten Generation von druckluftgekühlten Probenahmesonden für Langzeitmessungen gelegt. Die Messstelle befand sich aus anlagentechnischen Gründen etwa 5 m über dem Rost. Ein tieferer Messstutzen war an dieser Anlage nicht vorhanden. Die Messstelle lag daher über den Flammenspitzen, in einem Bereich, in dem bereits ein Einfluss der Sekundärluft vorhanden war. Die Messungen zeigten, dass an dieser Messstelle die NO Bildung bereits abgeschlossen war. Mit dem zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Prototyp konnten keine Vorläuferverbindungen nachgewiesen werden. Für Ammoniak konnte ein oberes Limit von 10 ppmv ermittelt werden. Abbildung 6.6 zeigt die Zeitverläufe von NO und Naphthalin an diesem Messpunkt. Es zeigt sich, dass die NO Konzentration zeitlich nahezu konstant bleibt (ca 400 ppmv), während für Naphthalin starke Schwankungen

gemessen werden. Die Naphthalinkonzentration tendiert die meiste Zeit gegen Null und zeigt nur kurzzeitige, wenige Sekunden lange Peaks. Im unteren Teil der Abbildung sind Massenspektren im Zeitraum A (kein Naphthalin) und aus dem Zeitraum B (Naphthalin vorhanden) gezeigt. Während des Zeitraums B zeigt sich ein typisches Aromatenmuster für Messungen in der Flammenzone. Während des Zeitraums A kann nur NO nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte ( $< 10$  ppm) und gleichzeitig das Hochschlagen der Flammen (Zeitraum B) keinen Einfluss auf die NO Konzentration zeigte, lässt den Schluss zu, dass die NO Bildung an diesem Messpunkt bereits abgeschlossen war. Aus diesem Grund wurde für eine weitere Messkampagne eine Anlage gesucht, die eine Probenahme direkt über dem Rost zulässt. Die bis dahin entwickelte erste Generation von druckluftgekühlten Hochtemperatursonden hielten den Brennraumtemperaturen nicht lange stand. Deshalb wurden im Anschluss an diese Messkampagne neue Sonden entwickelt und in einer zusätzlichen Versuchsreihe in einer MVA in Würzburg getestet.

### 6.3 Probenahmeversuche an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Würzburg

Im Zeitraum vom 21.03.2002 bis 22.03.2002 wurden an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Würzburg Probenahmeversuche durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Probenahmelanzen für die Langzeitprobenahme in der Flammenzone getestet. Die druckluftgekühlten Probenahmelanzen der 2. Generation wurden nach den Erfahrungen der Messkampagne in Coburg weiterentwickelt. Es zeigte sich, dass die entwickelten Lanzen eine zu starke Abkühlung des Probenahmegases an der Stelle des Lufteintritts zeigten. Weiterhin war es notwendig eine zusätzliche Dämmschicht um den Lanzenkern anzubringen. Die Ergebnisse dieser Probemessungen waren die Grundlage für die Konstruktion einer 3. Generation von druckluftgekühlten Probenahmelanzen, die erfolgreich in der Abschlussmesskampagne an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Schweinfurt eingesetzt wurde.

Zusammenfassend wurden folgenden Erkenntnisse gewonnen:

- Die Konzentration der aromatischen Verbindungen zeigte keinen Einfluss auf die NO Konzentration
- Die Ammoniakkonzentration war kleiner 10 ppmv
- Die NO<sub>x</sub>-Bildung war an dem anlagenbedingt hohem Messpunkt (5 m über dem Rost) bereits abgeschlossen
- Eine Weiterentwicklung der Probenahmelanzen war erforderlich

### 6.4 Messkampagne an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Schweinfurt

Die Abschlussmesskampagne wurde vom 10.10.2002 bis 06.11.2002 an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Schweinfurt in Zusammenarbeit mit der CUTEC (siehe Teilprojekt 5B) durchgeführt. Diese Anlage wurde nach den Erfahrungen aus den Messungen in Coburg ausgewählt, da sich an dieser Anlage Probenahmestutzen in einer Höhe von etwa 1,5 m über dem Brennbett befinden. Neben dem neuentwickelten

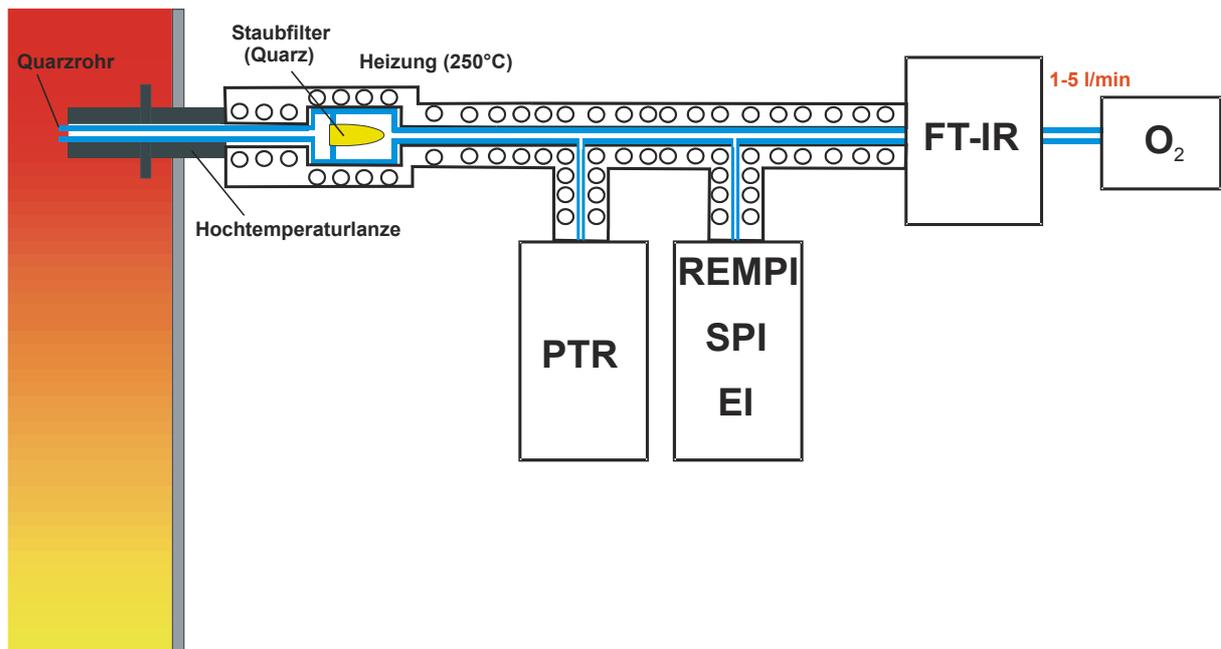


Abb 6.7: Probenahmeaufbau an der MVA Schweinfurt

SPI/REMPI/EI-TOFMS wurden zusätzlich ein PTR-MS und ein FT-IR ( $8\text{ cm}^{-1}$  Auflösung) sowie eine Sauerstoffsonde für die Messungen eingesetzt. Alle Geräte wurden hintereinander an derselben Probenahme angeschlossen um simultane Messungen zu ermöglichen. In Abbildung 6.7 ist der prinzipielle Probenahmeaufbau gezeigt. Die Hochtemperaturlanze ragt 80 cm in den Brennraum. Im Kern der Lanze ist ein Quarzrohr, das ca. 1 cm aus der Sonde in den Brennraum steht. Innerhalb von ca. 20 cm wird das Probegas von ungefähr  $1150\text{ °C}$  auf  $350\text{ °C}$  abgekühlt. Die gesamte Probenahme außerhalb des Brennraums ist auf  $250\text{ °C}$  beheizt und besteht durchgehend aus Quarzoberflächen. Somit werden Kondensation und Memoryeffekte vermieden. Aus dem Brennraum wird die Gasprobe mit ca.  $5\text{ l/min}$  durch einen Quarzfilter abgezogen. Das PTR-MS sowie das SPI/REMPI/EI-TOFMS ziehen jeweils einen Teilstrom aus der Probenahme ab. Der Hauptstrom wird dann dem FT-IR und der Sauerstoffsonde zugeführt.

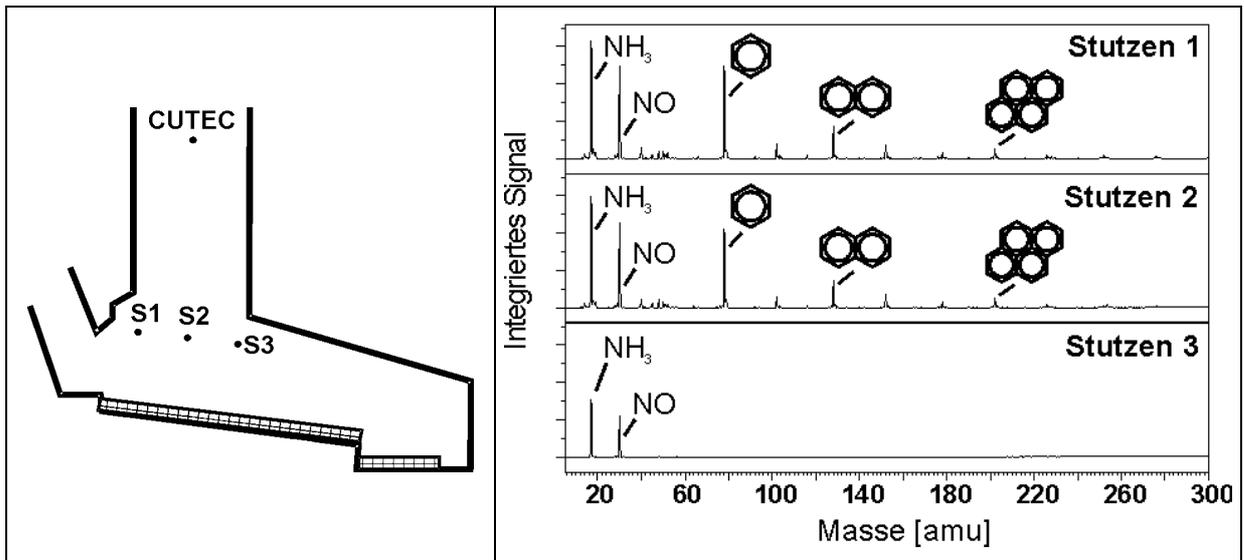


Abb. 6.8: Brennrumschema der MVA mit den Messstutzen S1-S3 und den Messpunkten der CUTEC Messungen (links). On-line SPI Massenspektren an den Messstutzen S1-S3 (rechts)

Dieser Aufbau ermöglicht eine Parallelmessung aller verwendeten Messgeräte. An der ausgewählten Anlage standen drei Messstutzen in der gleichen Höhe über dem Rost zur Verfügung (Abbildung 6.8 links). Es wurde Messungen an allen drei Messstutzen durchgeführt. Die Messergebnisse zeigten, dass für Stutzen 1 (S1) und Stutzen 2 (S2) keine Unterschiede

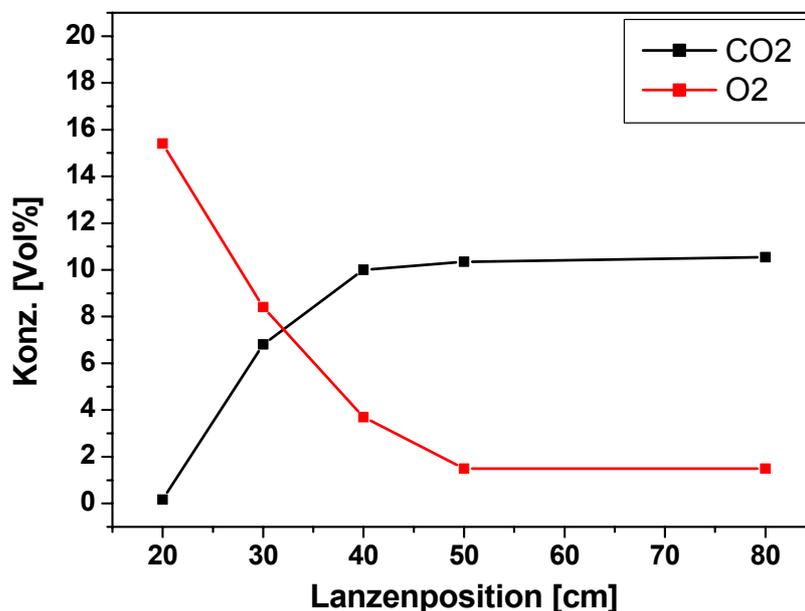


Abb. 6.9: Sauerstoff und Kohlendioxid Messwerte in Abhängigkeit vom Abstand des Messpunkts zur Kesselwand

festgestellt werden konnten. Ein anderes Bild ergab sich für Messstutzen 3 (S3). In Abbildung 6.8 (rechts) ist jeweils ein SPI Massenspektrum aufgenommen an den verschiedenen Messstutzen gezeigt.

Es zeigt sich ein nahezu identisches Bild für Stutzen 1 und Stutzen 2. Die Hauptpeaks sind Ammoniak (17 amu), NO (30 amu) und Benzol (78 amu). Bei Stutzen 3 ist sowohl der Ammoniak als auch der NO Peak reduziert, alle anderen Produkte einer unvollständigen Verbrennung sind nicht mehr nachweisbar. Während sich die Stutzen 1 und 2 in der Zone der unterstöchiometrischen Verbrennung befinden, liegt Stutzen 3 in der Ausbrandzone mit hohem Sauerstoffgehalt.

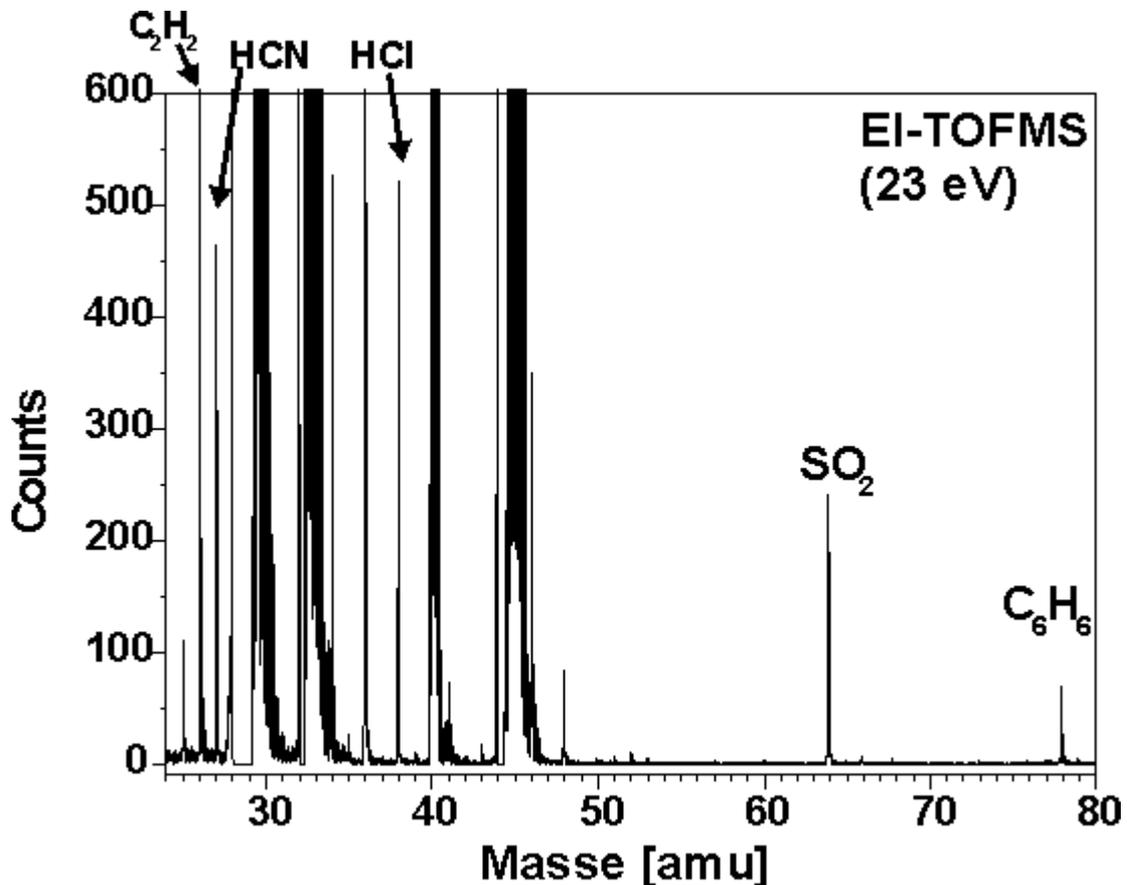


Abb. 6.10: EI-TOFMS Massenspektrum

Aufgrund dieser Ergebnisse und einem erheblichem Aufwand für Umbauarbeiten zwischen den verschiedenen Stutzen wurde alle weiteren Messungen an Stutzen 1 durchgeführt.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Lanzentiefe von 80 cm in den Brennraum ausreichend war, um einen Einfluss der an der Kesselwand zugeführten Kühlluft auszuschließen. Hierzu wurden Messungen mit unterschiedlichen Eindringtiefen in den Brennraum durchgeführt.

In Abbildung 6.9 sind die Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Lanzentiefe dargestellt. Es wird deutlich, dass ab einer Tiefe von 50 cm eine minimale Sauerstoffkonzentration und gleichzeitig eine maximale Kohlendioxidkonzentration erreicht ist und konstant bis zur maximalen Tiefe von 80 cm bleibt. Somit kann ein Einfluss von Randeffekten auf die Messungen in 80 cm Tiefe ausgeschlossen werden.

Alle im folgenden beschriebenen Messungen fanden an Stutzen 1 in einer Tiefe von 80 cm im Brennraum statt. Die ersten Messungen fanden während des Normalbetriebs der Anlage im Grundzustand statt. Es wurden sowohl EI-, SPI- als auch REMPI-TOFMS mit verschiede-

nen Laserwellenlängen durchgeführt. Zusätzlich kamen ein FT-IR Messgerät und ein PTR-MS Analysator zum Einsatz.

Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Messungen im sog. Grundzustand erläutert. Abbildung 6.10 zeigt ein EI-TOFMS Massenspektrum. Neben den Hauptkomponenten  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  sind unter anderem die Moleküle HCN,  $SO_2$  und Benzol zu erkennen, wobei das EI-TOFMS speziell für den HCN Nachweis optimiert wurde. Mit der EI-TOFMS Technik kann ein Überblick über die Hauptkomponenten im Rauchgas gewonnen werden.

Eine höhere Selektivität und Sensitivität wird mit der SPI-TOFMS Methode erreicht. Abbildung 6.11 zeigt ein typisches SPI Massenspektrum, wie es während der Grundeinstellung der Anlage gemessen wurde. Die Hauptpeaks sind bei den Massen 17 (Ammoniak), 30 (NO) und 78 (Benzol) zu finden. Es können neben aliphatischen Verbindungen z.B.  $C_3H_4$  (40 amu) auch aromatische Verbindungen wie Naphthalin (128 amu) nachgewiesen werden. Von den stickstoffhaltigen Verbindungen konnte neben Ammoniak und NO nur Benzonitril (103 amu) nachgewiesen werden.

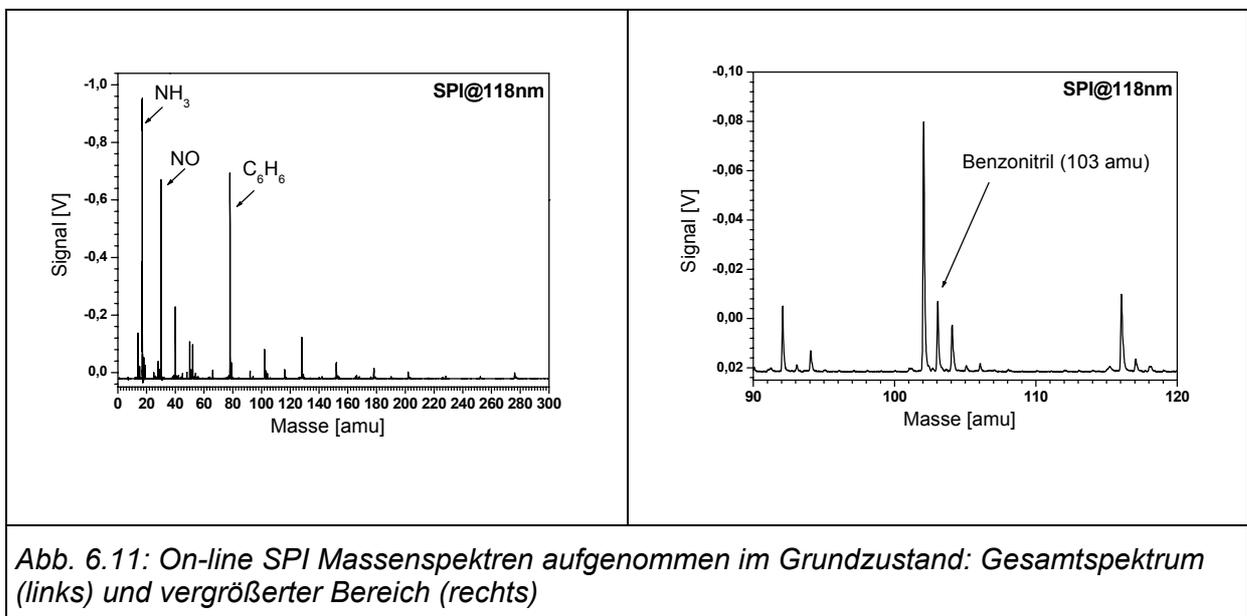


Abb. 6.11: On-line SPI Massenspektren aufgenommen im Grundzustand: Gesamtspektrum (links) und vergrößerter Bereich (rechts)

In Abbildung 6.11 rechts ist eine Vergrößerung des SPI Massenspektrums zu sehen. Deutlich sichtbar ist der Peak bei einer Masse von 103 amu. Alle anderen Stickstoffverbindungen konnten nicht nachgewiesen werden, da ihre Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Zur weiteren Selektivitäts- und Sensitivitätssteigerung wurde die REMPI-TOFMS Methode eingesetzt. Es wurden Messungen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen durchgeführt. Die Laserwellenlängen wurden wieder nach den optimalen Nachweisempfindlichkeiten für Stickstoffverbindungen (siehe Abbildung 6.3) ausgewählt. Die maximale Nachweisempfindlichkeit für Cyanonaphthalin besteht bei Ionisation mit Laserlicht der Wellenlänge 224 nm.

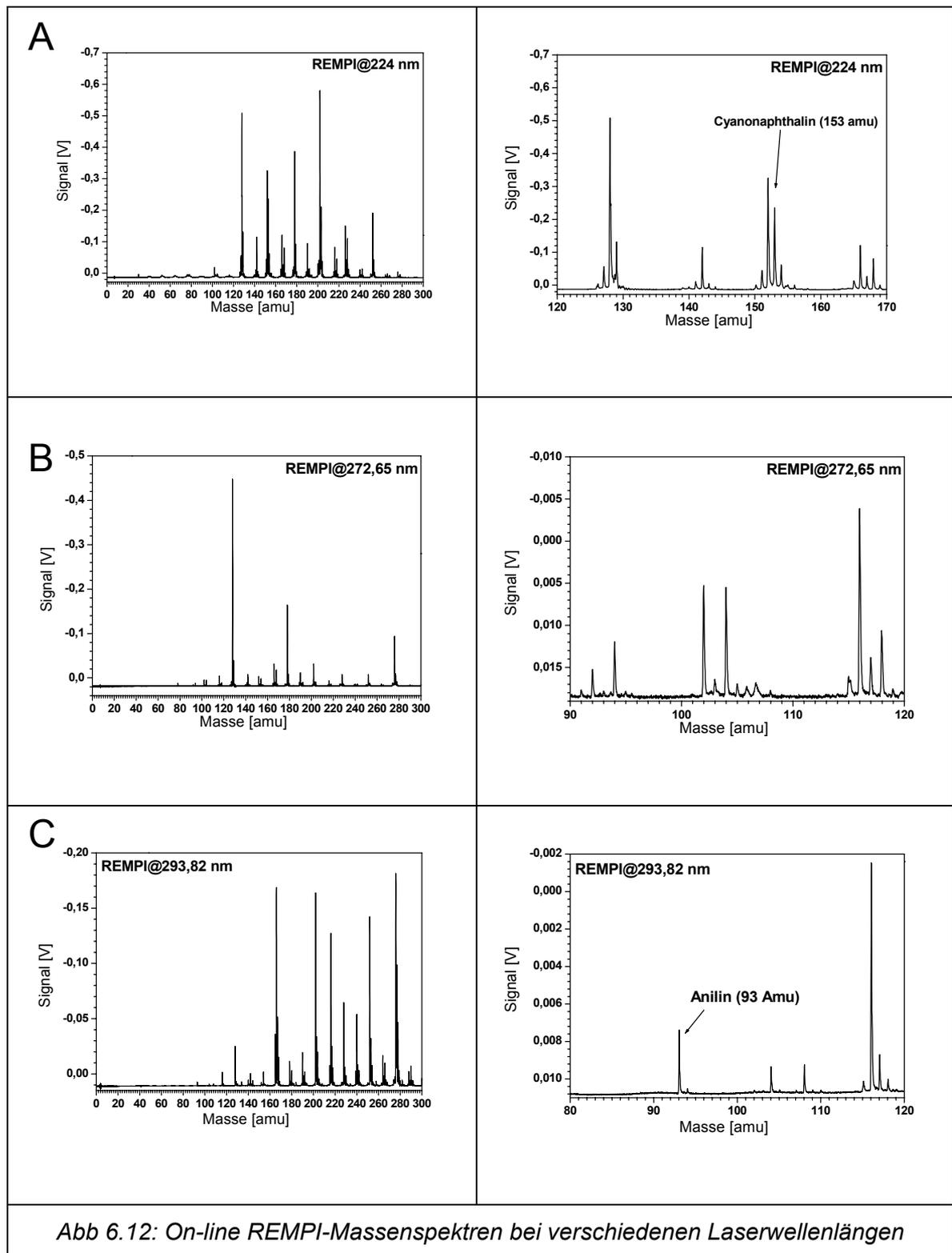


Abbildung 6.12 A zeigt ein Massenspektrum bei dieser Laserwellenlänge. Das Massenspektrum zeigt neben den Signalen für das PAK Muster von Naphthalin (128 amu) bis zu PAKs mit 5 Ringen (278 amu) auch ein Signal bei der Masse 153. Dies entspricht dem Cyanonaphthalin. Weitere Stickstoffverbindungen konnten bei dieser Wellenlänge nicht nachgewiesen werden. In Abbildung 6.12 B ist ein Massenspektrum bei einer Laserwellenlänge von 272,65 nm gezeigt. Bei dieser Wellenlänge ergibt sich eine besonders hohe Nachweisempfindlichkeit für Indol und Carbazol sowie eine mittlere Sensitivität für Anilin. Trotz dieser sehr

guten Nachweisempfindlichkeit konnte keine dieser Verbindungen nachgewiesen werden. Der kleine Massenpeak bei 117 amu (Abbildung 6.12 B rechts) muss dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop des Inden (116 amu) zugeordnet werden.

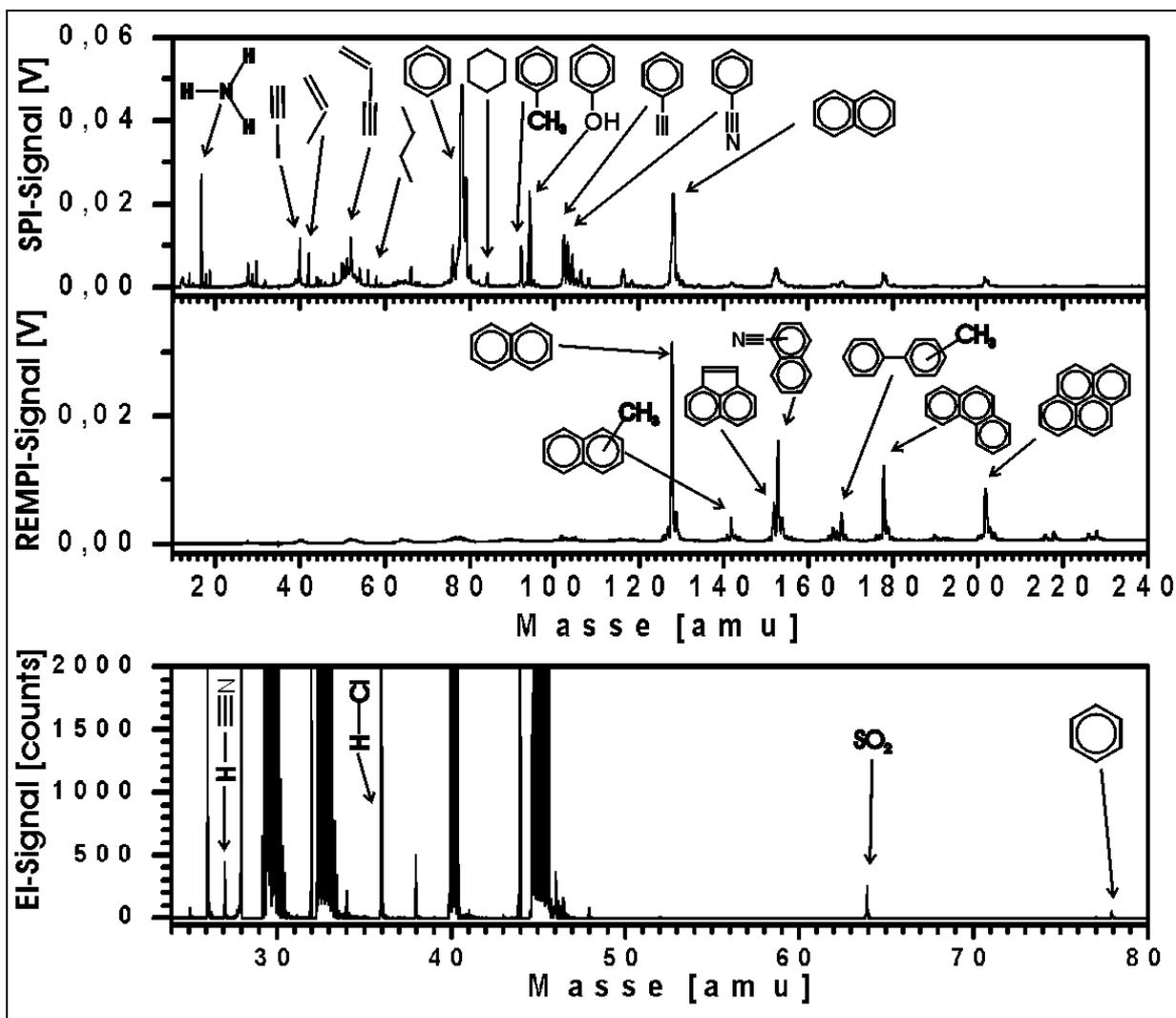


Abb. 6.13: Gleichzeitig aufgenommene on-line SPI, REMPI (224 nm) und EI (23 eV)-Massenspektren.

Für die Stickstoffverbindung Anilin (93 amu) kann die höchste Empfindlichkeit bei einer Laserwellenlänge von 293,82 nm erreicht werden (siehe Abbildung 6.3). Bei dieser Laserwellenlänge konnte Anilin nachgewiesen werden. Abbildung 6.12 C zeigt das zugehörige Massenspektrum. In der Vergrößerung (rechts) ist deutlich ein Signal bei der Masse 93 zu erkennen.

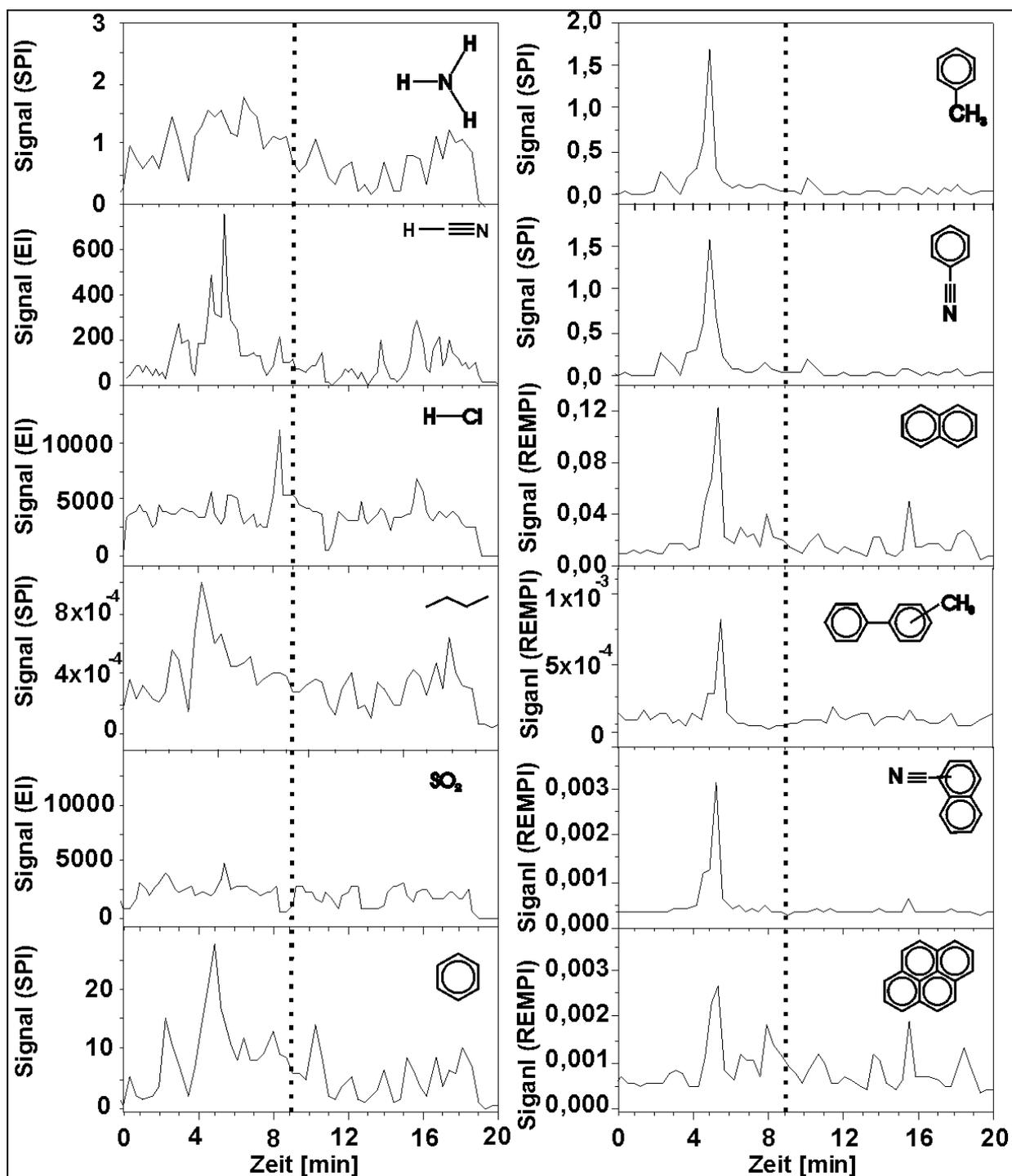


Abb. 6.14: Konzentrationsverläufe einer 20 min on-line Messung. Die ausgewählten Verbindungen wurden mit SPI-, REMPI- (224 nm) oder EI-TOFMS (23 eV) gemessen. Zum Zeitpunkt 9 min (gestrichelte Linie) wurden die Spektren in Abb. 6.13 aufgenommen.

Zur Verdeutlichung der verschiedenen Messmöglichkeiten des im Rahmen des Projekts entwickelten Flugzeitmassenspektrometers sind in Abb. 6.13 drei Massenspektren dargestellt, die quasi gleichzeitig aufgenommen wurden. Anhand der Spektren erkennt man, dass mit SPI Aliphaten und kleine Aromaten sowie NH<sub>3</sub> gemessen werden können, während mit

REMPI bei 224 nm selektiv PAKs nachgewiesen werden. Das EI Spektrum in Abb. 6.13 zeigt neben den Hauptkomponenten Acetylen, HCN, HCl, SO<sub>2</sub> und auch Benzol.

In Abb. 6.14 ist der Konzentrationsverlauf einiger ausgewählter Substanzen dargestellt. Die Verläufe sind nach der Masse der Verbindungen geordnet. Die Art der Ionisierung ist jeweils angegeben. Bei dieser Messung sind 10 s Mittelwerte dargestellt

Zusätzlich zu den gezeigten Messmethoden wurde ein PTR-MS eingesetzt. Dieses Messgerät kann durch den Einsatz von Ammoniak als Protonendonator speziell für den selektiven Nachweis von Stickstoffaromaten eingesetzt werden.

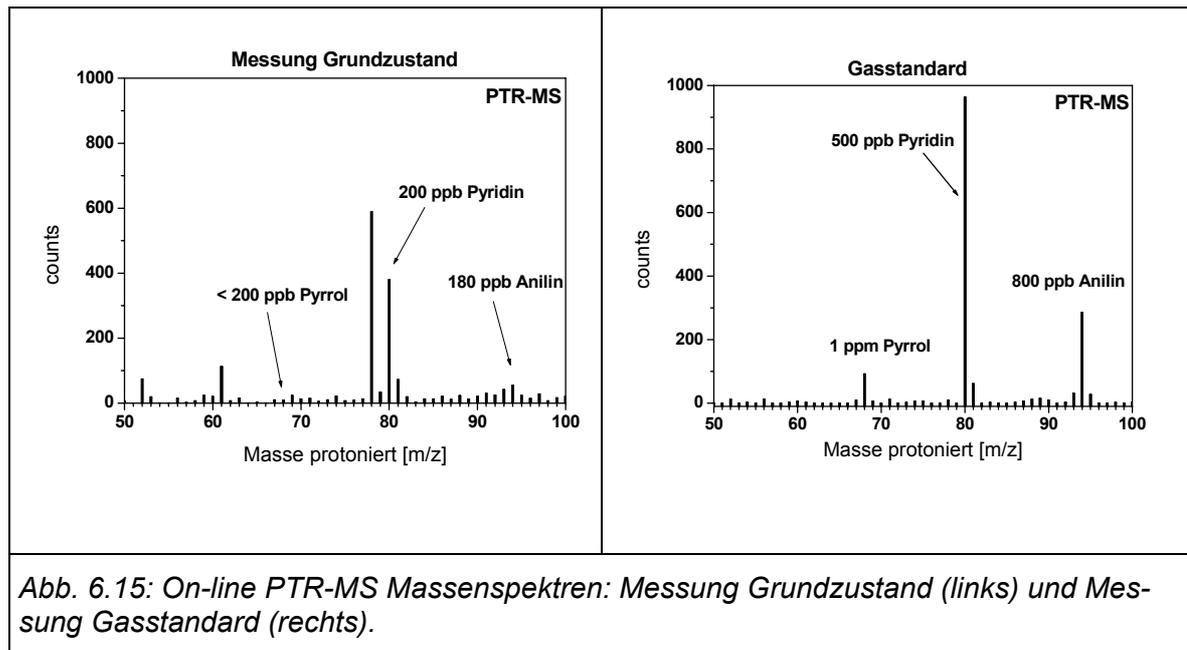


Abb. 6.15: On-line PTR-MS Massenspektren: Messung Grundzustand (links) und Messung Gasstandard (rechts).

Abbildung 6.15 zeigt Massenspektren aufgenommen mit dem PTR-MS während einer Messung des Grundzustands (links) und ein Massenspektrum des Kalibriergasstandards (rechts) aufgenommen direkt vor der Messung. Zu sehen sind die Signale für Pyrrol, Pyridin und Anilin. Das Kalibriergas war mit 1 ppmv Pyrrol, 500 ppbv Pyridin und 800 ppbv Anilin versetzt. Somit ergeben sich Konzentrationen von ca. 200 ppbv Pyridin, 180 ppbv Anilin und für Pyrrol ein Wert kleiner 200 ppbv im Rauchgas.

Weiterhin wurde ein FT-IR Messgerät eingesetzt zum Nachweis einerseits der Hauptkomponenten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie anderer Verbrennungskomponenten wie z.B. CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und HCN. Tabelle 6C zeigt einen Überblick über die gemessenen Stickstoffverbindungen sowie einiger anderer Analyten.

Die mengenmäßig größten Stickstoffträger sind NO (500 ppmv), HCN (240 ppmv) und Ammoniak (270 ppmv). Die Konzentrationen aller aromatischen Stickstoffverbindungen liegen im ppbv Bereich. Die Zeitverläufe ausgewählter Verbindungen während einer 15 min Messung sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Messwerte für CO, NO und HCN sind dabei aus den FT-IR Messungen, Ammoniak, Benzonitril und Benzolwerte wurden mit der SPI-TOFMS Methode gemessen. Der Sauerstoffwert stammt aus einer elektrochemischen Messung. Die

unterschiedliche Zeitauflösung der Messgeräte wird deutlich. Die O<sub>2</sub> Sonde lieferte alle 60 s einen Messwert, das Messintervall des FT-IR betrug 20 s, während die SPI Messungen alle zwei Sekunden einen Messwert bereitstellten. Zu erkennen ist die Abhängigkeit aller Messwerte vom Sauerstoffwert. Bei niedrigem Sauerstoffgehalt steigen die Werte für CO, Ammoniak, HCN, NH<sub>3</sub>, Benzonitril und Benzol an.

*Tab. 6C: Messwerte im Grundzustand: Gezeigt sind ausgewählte Verbindungen, die benutzten Messgeräte, sowie deren Messwerte mit Schwankungsbreite*

<b>Analyt</b>	<b>Messgerät</b>	<b>Konzentration</b>
O <sub>2</sub>	elektrochemisch	1,5 ± 1,5 Vol %
H <sub>2</sub> O	FTIR	28,2 ± 1,2 Vol %
CO <sub>2</sub>	FTIR	10,3 ± 1,0 Vol %
CO	FTIR	17000 ± 10000 mg/m <sup>3</sup>
NO	FTIR, SPI	500 ± 100 ppmv
NO <sub>2</sub>	FTIR	< 5 ppmv
N <sub>2</sub> O	FTIR	< 5 ppmv
HCN	FTIR, EI	240 ± 150 ppmv
NH <sub>3</sub>	SPI	270 ± 150 ppmv
Pyrrrol	SPI, PTR	< 200 ppbv
Benzol	SPI, REMPI	30 ± 18 ppmv
Pyridin	PTR	200 ± 150 ppbv
Anilin	SPI, REMPI, PTR	180 ± 100 ppbv
Benzonitril	SPI	300 ± 180 ppbv
Indol	SPI, REMPI	< 100 ppbv
Cyanonaphthalin	SPI, REMPI	< 200 ppbv
Carbazol	SPI, REMPI	< 200 ppbv

Der NO Wert hingegen steigt bei erhöhter Sauerstoffkonzentration an, bleibt aber bei minimalem Sauerstoffgehalt (gegen 0) auf einem Wert von ca. 400 ppmv. Bei erhöhten Sauerstoffwerten (4 Vol %) tendieren die CO, HCN, Benzonitril und Benzolwerte gegen Null. Dieses Verhalten spricht dafür, dass an dieser Messstelle die NO Bildung bereits stattgefunden hat und bei sauerstoffarmen Bedingungen eine teilweise Reduktion des NO durch Ammoniak erfolgt. Dies wird dadurch belegt, dass der NO-Wert auch bei extrem unterstöchiometrischen Bedingungen nicht unter 400 ppmv fällt. Weiterhin werden die extremen Schwankungen der Verbrennungsbedingungen am Messpunkt deutlich. Der CO-Wert fällt z.B. von 20000 mg/m<sup>3</sup> innerhalb von wenigen Sekunden auf nahe Null um dann 60 Sekunden später wieder auf einen Wert von 10000 mg/m<sup>3</sup> anzusteigen. Noch deutlicher sind die Schwankungen bei den SPI-TOFMS Messungen zu sehen. Die Benzonitrilkonzentration

zeigt z.B. bei 80 s einen Peak mit einer Dauer von weniger als 5 s. Dies zeigt die hohe Dynamik an diesem Messpunkt direkt in der Flammenzone.

Nach den Messungen im Grundzustand wurden unter Führung der CUTEC (Teilprojekt 5B) verschiedene Anlagenparameter, wie Primärluftmenge oder Sekundärluftverteilung verändert, um deren Einfluss auf den NO<sub>x</sub> Wert zu untersuchen. Eine genaue Versuchsbeschreibung ist dem CUTEC Bericht zu entnehmen.

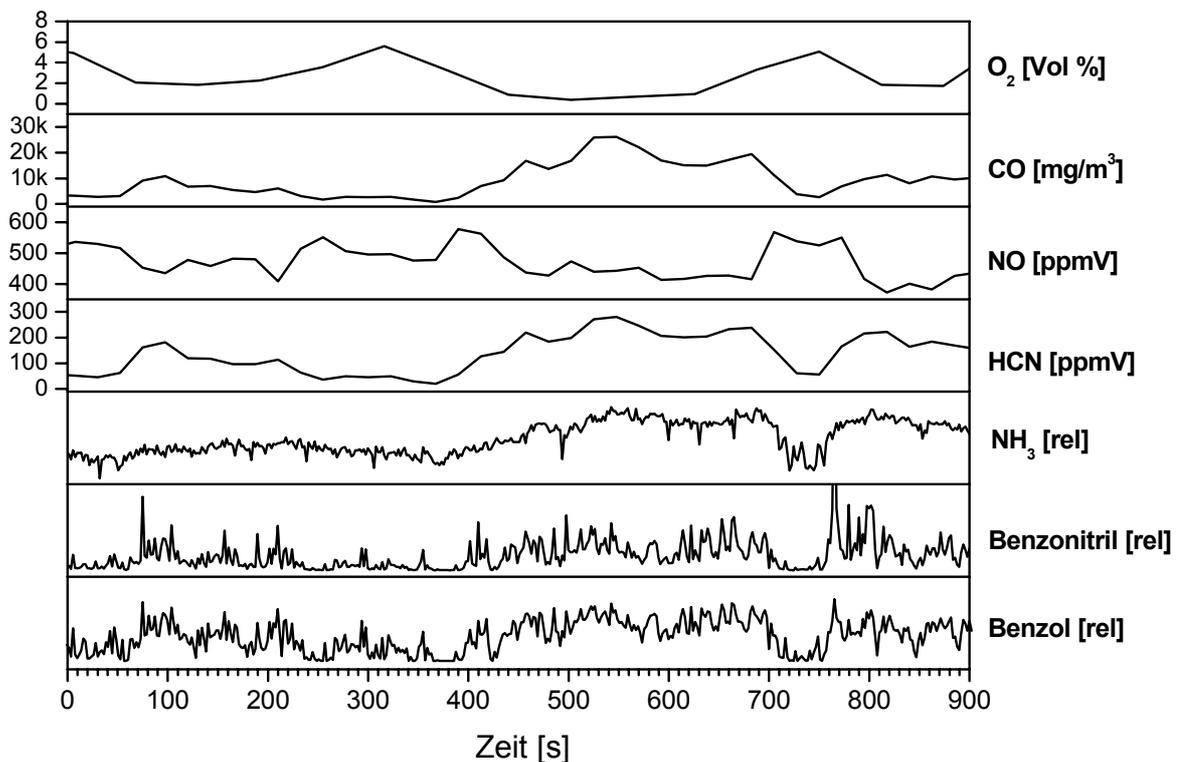


Abb. 6.16: Zeitverläufe ausgewählter Verbindungen während einer 15 min Messung im Grundzustand der Anlage. O<sub>2</sub> Wert elektrochemisch; CO, NO und HCN aus FT-IR Messungen; NH<sub>3</sub>, Benzonitril und Benzol Werte aus SPI-TOFMS Messung.

Für jeden Anlagenzustand standen ca. 4 Stunden Messzeit zur Verfügung. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Anlageneinstellungen lagen dabei allerdings innerhalb der Schwankungsbreite des Grundzustands. Die Punktprobenahme in dem turbulenten Feuer- raum führt zu einer großen Schwankungsbreite der Messergebnisse. Um verlässliche Aus- sagen zu den Unterschieden zwischen den verschiedenen Anlagenzuständen machen zu können, wären sehr lange Messperioden (7 Tage pro Zustand) notwendig. Die kurzen Mess- perioden und die großen Schwankungen am Messpunkt führten dazu, dass keine verlässli- chen Aussagen zu den Unterschieden der verschiedenen Anlagenzustände gemacht werden können.

Zusammenfassend ergaben sich in Schweinfurt folgende Erkenntnisse:

- Die im Rahmen des Projekts entwickelten Hochtemperatursonden konnten problemlos mehrere Wochen im Dauerbetrieb eingesetzt werden.
- Die Probenahme wurde an Stutzen S1 durchgeführt und war in ausreichender Entfernung von der Kesselwand.
- Im Vergleich zu den Ergebnissen an des Chargenrost ergab sich eine gute Übereinstimmung.
- Außer NH<sub>3</sub> und HCN konnten NO-Vorläuferverbindungen nur in sehr geringen Konzentrationen gemessen werden.
- Die NO Konzentration korrelierte mit der Sauerstoffkonzentration und war gegenläufig zu den NH<sub>3</sub> und HCN Konzentrationen.
- Verschiedene Anlageneinstellungen zeigten keine signifikanten Änderungen. Die Abweichungen lagen in der Schwankungsbreite des Grundzustands
- Bei gestörten Verbrennungsbedingungen ergaben sich deutlich erhöhte Konzentrationen an organischen Verbindungen und gleichzeitig niedrigere NO<sub>x</sub>-Werte.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektzeitraums wurde ein mobiles Flugzeitmassenspektrometer mit herausragenden Eigenschaften aufgebaut und während einer Messkampagne an einer Hausmüllverbrennungsanlage erfolgreich eingesetzt. Durch die verschiedenen Ionisationsmethoden und der damit einhergehenden großen Anzahl an gleichzeitig detektierbaren Substanzen wird das Gerät auch in Zukunft zum Verständnis chemischer Vorgänge beitragen. Weiterhin wurden kommerziell erhältliche Messgeräte (PTR-MS, FT-IR) für den Einsatz an Müllverbrennungsanlagen modifiziert.

Ein wichtiger Bestandteil für die erfolgreichen Messungen im Feuerraum einer MVA war die Entwicklung einer Hochtemperatur-Probenahmesonde. Die Hochtemperatursonde, die durch kontinuierliche Weiterentwicklung nach verschiedenen Testmessungen entwickelt wurde, konnte fünf Wochen mit kleinen Unterbrechungen bei über 1200 °C eingesetzt werden. Die neu entwickelte Hochtemperatursonde stellt die Grundlage für erfolgreiche Messungen im Feuerraum in ausreichendem Abstand von der Kesselwand dar.

Während des Projektzeitraums wurden drei Messkampagnen an verschiedenen Anlagen durchgeführt. Erste Messungen fanden an einem Chargenrost in Clausthal-Zellerfeld in Zusammenarbeit mit der CUTEC statt. Dabei wurden verschiedene Brennstoffe mit unterschiedlich hohem Stickstoffgehalt verbrannt. Der Probenahmepunkt lag direkt in der Pyrolysezone ca. 20 cm über dem Brennbett. Die Messungen zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen dem N-Gehalt des Brennstoffes und den Konzentrationen der NO<sub>x</sub> Vorläufersubstanzen sowie der NO<sub>x</sub>-Werte im Reingas. Bei den Brennstoffen mit niedriger N-Konzentration konnte nur Ammoniak als Vorläufersubstanz gemessen werden. Für die N-

reichen Brennstoffe Spanplatte und Holz/Tiermehl wurde eine stark erhöhte Ammoniakkonzentration gemessen. Zusätzlich konnten aromatische N-Verbindungen, wie Pyrrol, Benzonitril oder Cyanonaphthalin nachgewiesen werden. Die Gesamtkonzentration dieser N-Verbindungen lag allerdings bei nur ca. 3 % des Ammoniakgehaltes. HCN konnte mit den bei dieser Messkampagne zur Verfügung stehenden Geräten nicht gemessen werden. Die Reingas NO<sub>x</sub> Werte zeigten ebenfalls erhöhte Werte für N-reichen Brennstoff (siehe CUTEC Bericht).

Eine weitere Messkampagne wurde an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Coburg durchgeführt. Der Probenahmepunkt lag anlagenbedingt etwa 5 m über dem Brennbett. Die Messergebnisse zeigten, dass in dieser Höhe über dem Brennbett die NO<sub>x</sub> Bildung abgeschlossen war. Es konnten keine Vorläuferverbindungen nachgewiesen werden (Ammoniak < 10 ppm) und der NO-Wert zeigte kaum Schwankungen. Diese Messkampagne wurde weiterhin für die Entwicklung geeigneter Hochtemperatursonden genutzt.

Nach den Erfahrungen dieser Messkampagne wurde für weitere Messungen eine MVA aus gesucht, welche Probenahmemöglichkeiten in geringerer Höhe über dem Brennbett zuließ. Die Abschlussmesskampagne fand an einer Hausmüllverbrennungsanlage in Schweinfurt statt. Die Probenahmepunkte lagen ca. 1,5 m über dem Brennbett. Es standen 3 Messstutzen in gleicher Höhe an unterschiedlichen Positionen zur Verfügung. Es wurden Messungen an allen 3 Stutzen durchgeführt. Die Messergebnisse zeigten ein ähnliches Bild für die Messstutzen 1 und 2. Der Messstutzen 3 befand sich hingegen in der Ausbrandzone der Anlage bei hohem Sauerstoffgehalt. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass sich der Probenahmepunkt in ausreichendem Abstand zur Kesselwand befand um Randeffekte zu vermeiden.

Weiterhin zeigten die Messergebnisse, dass sich der Probenahmepunkt in der NO<sub>x</sub> Bildungs- bzw Reduktionzone befand. Neben NO konnten die Vorläuferverbindungen Ammoniak und HCN in einer Größenordnung von mehreren hundert ppmv nachgewiesen werden. Alle aromatischen N-Verbindungen lagen dagegen im ppbv Bereich.

Die Messungen zeigten eine hohe Schwankungsbreite verursacht durch die Punktprobe nahme in dem turbulenten Brenngas.

Zusätzlich zu den Messungen im Normalzustand der Anlage wurden verschiedene Anlagenparameter vermessen. Es zeigte sich allerdings, dass die Unterschiede zwischen den Anlageneinstellungen innerhalb der Schwankungsbreite des Normalzustands lagen. Deshalb konnten keine verlässlichen Aussagen zu dem Einfluss der Anlagenparameter auf diesen Messpunkt gemacht werden. Um solche Aussagen machen zu können müssten sehr lange Messzeiten zur Verfügung stehen. Die Messzeit pro Anlageneinstellung von 4 Stunden war dafür nicht ausreichend. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die entwickelte Probenahme- und Messtechnik über mehrere Wochen problemlos für Messungen im Feuerraum einer Müllverbrennungsanlage angewandt werden konnte.

Literatur:

- Becker, U. and D. A. Shirley, Eds. (1996). VUV and Soft X-Ray Photoionization. Physics of atoms and molecules. New York, Plenum Press.
- Bjorklund, G. C. (1975). "Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear Processes in Isotropic Media." IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-11**, No. 6: 287-296.
- Boesl, U., H. J. Neusser, et al. (1978). "Two-Photon Ionization of Polyatomic Molecules in a Mass Spectrometer." Zeitschrift für Naturforschung **33 a**: 1546-1548.
- Boesl, U., H. J. Neusser, et al. (1981). "Multi-Photon Ionization in the Mass Spectrometry of Polyatomic Molecules: Cross Sections." Chemical Physics **55**: 193-204.
- Butcher, D. J. (1999). "Vacuum Ultraviolet Radiation for Single-Photon Ionization Mass Spectrometry: A Review." Microchemical Journal **62**: 354-362.
- Hansel, A., A. Jordan, et al. (1995). "Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level." International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **149/150**: 609-619.
- Harris, S. (1969). "Tunable Optical Parametric Oscillators." Proceedings of the IEEE **57**(12): 2096-2113.
- Harrison, A. G. (1992). Chemical Ionization Mass Spectrometry. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press.
- Letokhov, S. (1987). Laser Photoionization Spectroscopy. Orlando, Academic Press.
- Lubman, D. M., Ed. (1990). Lasers and Mass Spectrometry. New York, Oxford University Press.
- Maker, P. D. and R. W. Terhune (1965). "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength." Physical Review **137**, Number 3A: 801-818.
- Munson, M. S. B. and Field (1966). Journal of the American Chemical Society **88**: 2621.

- Namiesnik, J. (1984). "Generation of Standard Gaseous Mixtures." Journal of Chromatography **300**: 79-108.
- Vidal, C. R. (1987). Four-Wave Frequency Mixing in Gases. Tunable Lasers. L. F. Molle-  
nauer and J. C. White. Berlin, Springer Verlag. **59**: 56-113.
- Zimmermann, R., H. J. Heger, et al. (1999). "On-Line monitoring of traces of aromatic-, phe-  
nolic- and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and  
cigarette smoke by direct-inlet laser ionization-mass spectrometry (REMPI-TOFMS)."  
Fresenius Journal of Analytical Chemistry **363**: 720-730.
- Zimmermann, R., E. R. Rohwer, et al. (1999). "In-Line Catalytic Derivatization Method for  
Selective Detection of Chlorinated Aromatics with a Hyphenated Gas Chromatogra-  
phy Laser Mass Spectrometry Technique: A Concept for Comprehensive Detection of  
Isomeric Ensembles." Analytical Chemistry **71**: 4148-4153.

## **6 - B IR-basierte on-line Parameterbestimmung in der Verbrennung**

*Dr. Hubert B. Keller, Stephan Zipser, Andreas Gommlich; Michael Kersten\*,  
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Informatik  
(\* jetzt Universität Oldenburg)*

### Zusammenfassung

Aufgrund der ständig schwankenden chemisch-physikalischen Brennstoffeigenschaften, welche die Hauptstörung des Prozesses darstellen, kann kein fester stationärer Betriebspunkt entsprechend der Anlagenauslegung in der Abfallverbrennung und damit kein optimaler Arbeitspunkt in der Prozessführung eingehalten werden. Eine Kompensation der Störung ist bislang nur teilweise möglich, denn eine on-line Ermittlung der Brennstoffeigenschaften und Einbeziehung in die Regelung kann bisher nicht realisiert werden. Störungen werden außerdem nicht direkt, sondern meist verzögert wahrgenommen. Zeitlich stabile Bedingungen in der thermischen Abfallbehandlung bzw. eine Optimierung kann über folgende Maßnahmen zur Verbesserung der Prozessführung erreicht werden:

- Nutzung neuer Messtechniken zur Gewinnung zusätzlicher Prozessgrößen und Prozessinformationen über den aktuellen Verbrennungszustand
- Optimierung der Prozessführung durch intelligente Informationsverarbeitung, Steuerung und Regelung (Verhaltensmodellierung, Prädiktion, Sollwertmodifikation unter-

lagerter Regelkreise, Adaption/Lernen am laufenden Prozess, siehe TP 4: Prozesskontrolle)

- Ableitung von Strategien zur Minimierung der Schadstoffentstehung (NO<sub>x</sub>) und Maximierung der Energieeffizienz bei gleichzeitiger Gewährleistung des vollständigen Gas- und Feststoffausbrands (siehe TP 4: Prozesskontrolle).

### Ergebnisse

Im Teilprojekt 6.2 soll die Infrarot-Sensorik und die zugehörige Infrarotbilddauswertung und die Kenngrößenberechnung erfolgen. Die Arbeitspunkte des Teilprojekt 6 waren:

1. Entwicklung zur IR Bilderfassung.
2. Entwicklung von Bildauswerteprogrammen
3. Ermittlung von verbrennungsrelevanten Müllcharakteristika (Kenngrößen).

Diese Arbeitspunkte hängen eng mit den Arbeitspunkten des Teilprojekt 4, Prozesskontrolle, zusammen, wie Entwicklung eines Programms zur segmentweisen Dosierung der Luftzufuhr, eines Steuerungskonzepts auf Basis von IR Daten und eines Controllers zur Feuerlageregelung, sowie die Integration aller Komponenten und Testinstallation und eine Auswertung bzgl. der NO<sub>x</sub> Reduktion. Details zur Umsetzung der Arbeitspunkte im Projekts 4 finden sich dort. Die Umsetzung der Arbeitspunkte im Teilprojekt 6.2 wurde durch die nachfolgenden Schritte realisiert:

1. Es wurden die Spezifikationen einer Infrarotkamera festgelegt und diese Kamera beschafft. Zur Ankopplung der IR-Kamera wurden Programmbausteine entwickelt und in das INSPECT-System eingefügt.
2. Es wurden Algorithmen zur Analyse der Infrarotbilder entwickelt und als Modul in das INSPECT-System eingefügt, so dass eine verzögerungsarme on-line Berechnung entsprechender Bildkenngößen möglich ist.
3. Die Bildkenngößen werden auf der Basis eines rekonstruierten Bildes berechnet, das weitgehend von überlagerten Störungen befreit ist. Bezüglich der Bewertung von ungestörten Ergebnisbildern und deren Verwendung in der Kenngrößenberechnung wurde ein Verfahren zur Bildgütebewertung entwickelt.

#### 6.2.1. Motivation

Bei Regelbrennstoffen wie Erdöl- oder gas schwanken die chemisch-physikalischen Eigenschaften im Zeitverlauf kaum. Im Gegensatz dazu variieren die Eigenschaften von sekundären Brennstoffen wie Biomasse oder der hier betrachtete Müll signifikant über der Zeit. Die Brennstoffeigenschaften variieren nicht nur im Mittel sondern wegen ihrer Heterogenität auch lokal, und führen so zu einem schwierig beherrschbaren zeitveränderlichen und örtlich differenzierten Prozessablauf, bei dem nur durch eine kontinuierliche Anpassung der Prozessführung eine energieeffiziente und schadstoffarme Verbrennung möglich ist. Wegen des Feh-

lens situationsangepasster Prozessführungsstrategien, sowie messtechnischer Probleme bei der Erfassung des Prozesszustands sowie der Eingangs-, Ausgangs- und Störgrößen erfolgt eine Anpassung der Prozessführung an den aktuellen Prozesszustand gegenwärtig oft nicht, oder nicht im erforderlichem Umfang.

Die Umsetzung von Müll in Rostfeuerungen ist ein zeitlich und örtlich differenzierter Prozess. Voraussetzung einer regelungstechnischen Optimierung ist eine kontinuierliche und ortsaufgelöste Bestimmung des Prozesszustands, der maßgeblich durch die Temperaturverteilung im Brennraum (Gasphase und Brennbett) bestimmt wird und mittels Infrarotthermographie (IR) erfasst werden kann.

Um die Beziehungen zwischen der Temperaturverteilung im Brennraum und der Entstehung von Schadstoffen wie NO<sub>x</sub> zu bestimmen, ist die Einführung von sog. Kenngrößen notwendig, deren Berechnungen auf ausgewählten Merkmalen der IR-Aufnahmen basieren.

Im Folgenden wird auf die Messung der IR-Strahlung, die Vorverarbeitung der IR-Aufnahmen, die Berechnung von Kenngrößen für Feststoffbrennbetten und das INSPECT-System eingegangen.

#### 6.2.2 Das Infrarotkamarasystem

Die Detektoren von Standard-Infrarotkamaras sind für Messungen im Medium Luft unter atmosphärischen Bedingungen optimiert. Ihre spektrale Empfindlichkeit liegt bei 3-5 bzw. 8-12 µm, denn in diesen Bereichen wird die Infrarotstrahlung durch die Luft nur geringfügig überstrahlt bzw. absorbiert. Da die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Gasen i.a. von ihrer Zusammensetzung, dem Druck und der Temperatur abhängen, sind für in-situ Messungen in Brennräumen abweichende Spektralbereiche erforderlich. In Zusammenarbeit mit der Fa. Dias GmbH wurden ausgehend von einer Analyse der spektralen Eigenschaften heißer Verbrennungsgase Spektren festgelegt, in denen entweder der Einfluss IR-relevanter Gasbestandteile wie H<sub>2</sub>O, CO oder CO<sub>2</sub> minimiert ist, so dass die Festkörperstrahlung im Brennraum erfasst wird (Bereich 3,8-4 µm), oder unter Ausnutzung der Bandencharakteristik die IR-relevanten Gase selbst im Brennraum nachweisbar werden.

Die IR-Kamera wurde so ausgelegt, dass Messungen in mehreren Spektren möglich sind. Aufgrund der kombinierten Wasser- und Luftkühlung und des Hüllrohrs sind Messungen auch in bis zu 1500°C heißen und staubbelasteten Verbrennungsgasen möglich.

Hier durchgeführten IR-Messungen erfolgten mit den Kameras Avio (1) und Pyroink (2). Sie besitzen, wie auch die bei KE-09/02 verwendete Agema-Kamera (3), einen hardwareseitig eingebauten Flammenfilter zur Unterdrückung der Gasstrahlung.



Bild 6.1: Seitenansicht Pyroink-Kamera



Bild 6.2: Verrußung nach 4 h in-situ Messung

Während der IR-Messungen in LU-03/02 traten unerwartet deutliche Störungen durch rußende Flammen auf, die aufgrund ungünstiger Strömungsverhältnisse zu einem relativ schnellen Verrußen der Optik führten, Bilder 6.1 und 6.2. Die sukzessive Verrußung bewirkte einen Drift der gemessenen Brennraumtemperaturen, und behinderte somit die Bildanalyse. Bei der späteren Messung LU-02/07 wurde einer Verrußung durch die verstärkte und durch ein Hüllrohr optimierte Luftführung praktisch vollständig vermieden.

Über das in Teilprojekt 4.1 näher erläuterte INSPECT-System ist eine Kopplung zur IR-Kamera gegeben, so dass sich die mit 14 bit digitalisierten IR-Aufnahmen visualisieren, verarbeiten und archivieren lassen, Bild 6.3.

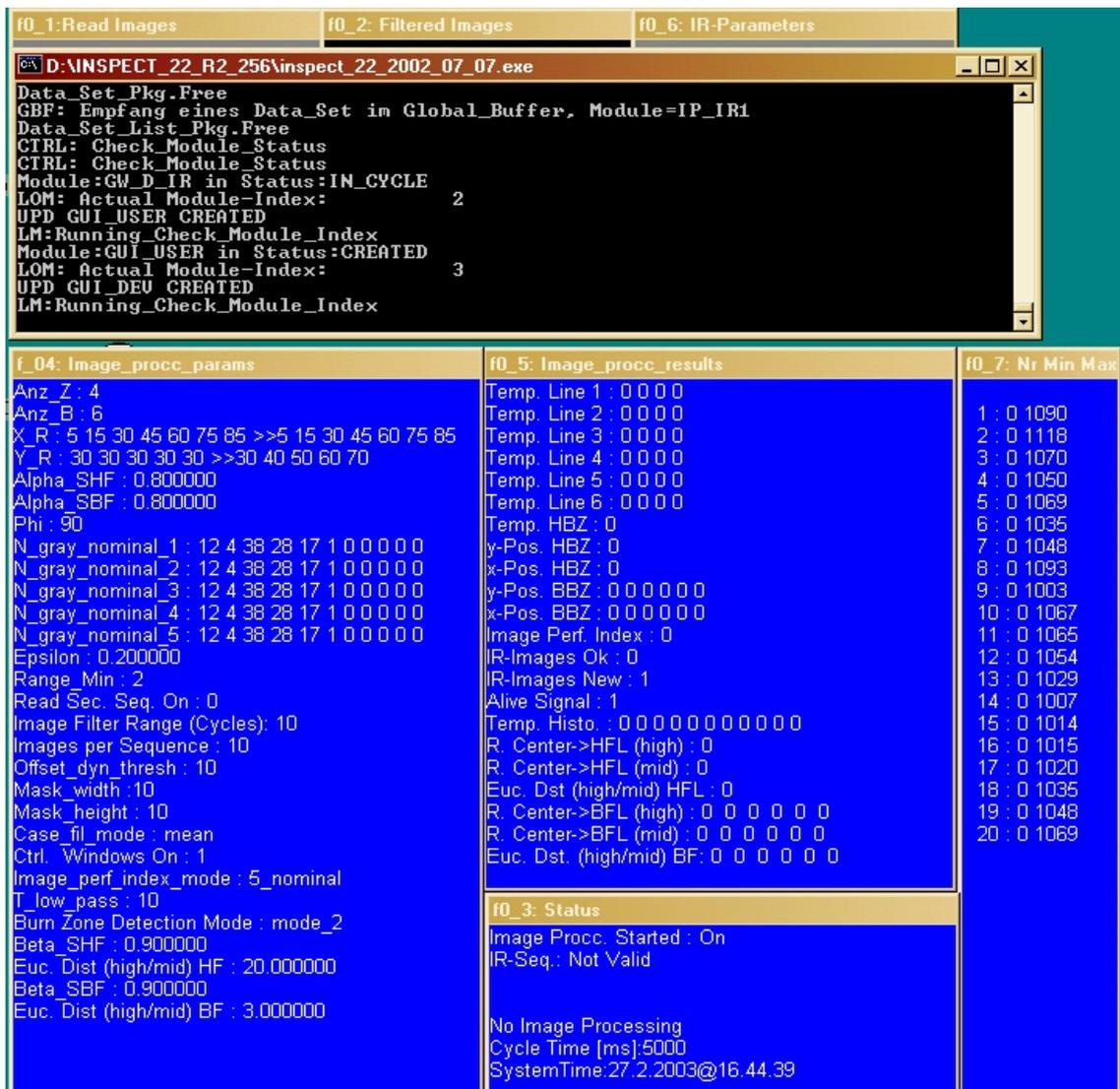


Bild 6.3: INSPECT-Statusfenster IR-Bildverarbeitung

### 6.2.3. Berechnung infrarotbasierter Bildkenngrößen

Einem erfahrenen Beobachter gelingt es häufig aus Video- oder Infrarotaufnahmen eines Verbrennungsprozesses dessen Zustand einzuschätzen und Abweichungen vom optimalen Prozessverlauf zu erkennen. So kann beispielsweise der Bereich der maximalen Brennstoffumsetzung in einem Brennbett (die Hauptbrennzone) manuell erkannt, und deren Eigenschaften wie Lage, Form und Kompaktheit abgeschätzt werden. Diese Interpretation der Verbrennungssituation ist subjektiv. Für Analyse- und Regelungszwecke ist jedoch eine objektive und kontinuierliche Bildauswertung erforderlich, die nur über eine maschinelle Bildanalyse umsetzbar ist.

Eine maschinelle IR-Bildauswertung gliedert sich in die Schritte Bilderfassung, Bildvorverarbeitung, Bildauswertung (Kenngrößenberechnung), Analyse und eine Bewertung der Bildgüte. Auf die Teilschritte Bildvorverarbeitung, Kenngrößenberechnung und Bildgütebewertung wird im Weiteren eingegangen.

### Bildvorverarbeitung

Eine Bildvorverarbeitung ist notwendig, denn die IR-Aufnahmen sind i.d.R. von prozessimmanenten Störungen wie aufgewirbelten Feststoffpartikeln oder stark rußenden Flammen, welche die interessierende Strahlung partiell oder vollständig absorbieren bzw. überlagern, unerwünscht beeinflusst. Die Störungen verfälschen die Kenngrößenberechnung und müssen daher mittels Filteralgorithmen eliminiert, zumindest jedoch minimiert werden.

Zudem ist die Sicht der IR-Kamera auf das Messobjekt (hier stets das Brennbett) oft perspektivisch verzerrt (Bild 6.4). Um flächenbezogene Kenngrößen, wie die Fläche oder die mittlere Temperatur einer Brennzzone, berechnen zu können, muss zunächst eine geometrische Entzerrung des IR-Bildes durchgeführt werden (Bild 6.5). Aus dieser geometrischen Transformation resultiert eine virtuelle Sicht auf das interessierende Brennbett (orthogonal zur optischen Achse der Kamera).



Bild 6.4: IR-Kamerasicht MVA Ludwigshafen



Bild 6.5: geometrische Entzerrung von Bildausschnitt aus Bild 6.4

Das Ergebnis der Bildvorverarbeitung ist ein flächentreues und störungsminimiertes Ergebnisbild, das häufig aus einer Vielzahl von Einzelbildern errechnet werden muss.

### Bildauswertung

Die Kenngrößen werden anhand des resultierenden Ergebnisbilds berechnet. Typische Kenngrößen eines Brennbetts sind die Lage der Haupt- und der Bahnbrennzonen, deren Flächen und Temperaturen, die mittleren Temperaturen über Rostsegmenten (Walzen oder Zonen) oder auch die Zünd- und Ausbrandgrenze. So zeigt das Bild 6.6 ein Brennbett, bei dem die maschinell erkannte (Haupt-) Brennzonen markiert sind. Die über den Flächenschwerpunkt der Brennzonen berechnete Lage der Hauptbrennzzone ist durch ein rotes Kreuz markiert.

Basierend auf den Vorschlägen in [MüKe02] und [Wa96] wurde im Rahmen dieses Projekts ein Verfahren zur adaptiven Erkennung von Brennzonen in einem Brennbett entwickelt und als Patent angemeldet. Dieses Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen, dass trotz stark veränderlicher Brennbetteigenschaften stets Brennzonen ermittelt wer-

den, deren Eigenschaften der physikalisch-technischen Randbedingungen nicht widersprechen.

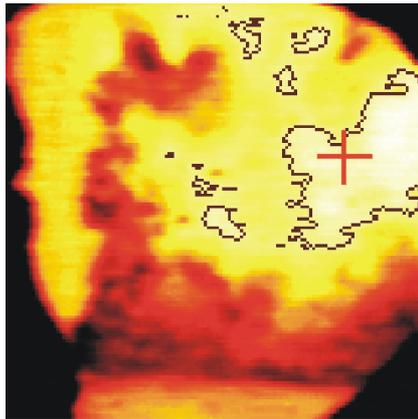


Bild 6.6: IR-Aufnahme (Pseudofarbendarstellung) des Brennbetts von oben, MVA Kempten. Markiert sind die Brennzonen und deren Schwerpunktlage.

#### Bildgüte

Bereits genannt wurde das Problem der durch Partikel und rußenden Flammen gestörten IR-Aufnahmen. Obzwar durch eine angepasste Bildvorverarbeitung kurz- und mittelfristige Störungen (Zeitraum ca. 2-3 min) weitgehend unterdrückt werden können, treten gelegentlich Situationen auf, aus denen anhaltend gestörte IR-Aufnahmen hervorgehen. Um die Berechnung fehlerbehafteter Kenngrößen zu vermeiden (vor allem wenn die IR-basierten Kenngrößen in Prozessführungsstrategien eingebunden sind) muss eine solche Situation automatisch erkannt werden. So zeigt etwa das Bild 6.7 eine geringfügig gestörte IR-Aufnahme, während das Bild 6.8 eine erhebliche gestörte Situation zeigt. Da in Bild 6.7 die Strahlung des Brennbetts von der des Gasschleiers überlagert wird, kann nicht auf die interessierende Temperatur des Brennbetts geschlossen werden. Kenngrößen, die aus einem IR-Bild mit geringer Bildgüte extrahiert werden, würden ein verfälschtes und somit ungültiges Abbild der Verbrennungssituation wiedergeben.

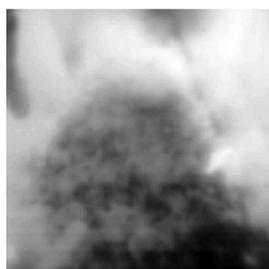


Bild 6.7: IR-Bild mit hoher Bildgüte



Bild 6.8: IR-Bild mit geringer Bildgüte

Es wurde deshalb ein maschinell berechenbares (Bildgüte-) Kriterium gesucht, das den Grad der Gestörtheit einer Aufnahme bestimmt, so dass auf die Gültigkeit einer Bildauswertung geschlossen werden kann (Vertrauensgrad).

Anhand längerer Testbildsequenzen wurden zunächst statistische Bildmerkmale die sich auf die Bewertung des Grauwertistogramms beziehen untersucht. Zwar können durch diese Ansätze in zahlreichen Fällen eine gute Übereinstimmung mit der Bildbewertungen durch einen Experten erzielt werden, jedoch bleiben die Bildmerkmale wie Kontrast, Homogenität oder Strukturen im Inneren des Bildes aufgrund vernachlässigter Ortinformationen unberücksichtigt.

Gestützt auf die in [Har73] und [Ab94] vorgestellte Grauwertübergangsmatrix  $C_\delta$ , wurden Kenngrößen (Energie 2. Ordnung, Homogenität, Korrelation, ...) berechnet, die neben der Auftrittshäufigkeit von Grauwerten (hier: Temperaturen) auch ihre Nachbarschaftsbeziehungen untereinander mit in die Bewertung einbeziehen. Diesem Ansatz wurde außerdem die Bewertung der Bilder mit dem informationstheoretischen Maß Entropie nach [Sha76] gegenübergestellt. Im Rahmen einer Diplomarbeit [Go02] wurde nachgewiesen, dass das Bildmerkmal Korrelation R

$$R = \frac{1}{\sigma_m \sigma_n} \left( \sum_{i=0}^{Q-1} \sum_{j=0}^{Q-1} ij C_\delta(i, j) - \mu_m \mu_n \right)$$

ein zuverlässiger Indikator für die Störungen in IR-Aufnahmen von Brennräumen ist.

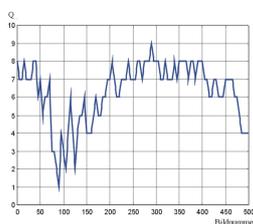


Bild 6.9: Manuell bewertete Bildgüte

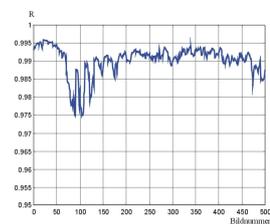


Bild 6.10: Korrelation als Maß für die Bildgüte

Die Bilder 6.9. und 6.10 zeigen die Bewertung einer IR-Bildsequenz durch einen unabhängigen Experten und die maschinelle Bildgütebewertung mittels Korrelation R. Es ist eine weitgehende Übereinstimmung beider Bewertungen festzustellen.

Die IR-Bilder werden zur Minimierung von Störungen einer Bildvorverarbeitung unterzogen (Bild 6.11).

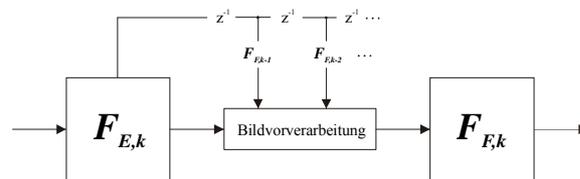


Bild 6.11: Prinzip der Bildfilterung unter Berücksichtigung vorangegangener IR-Aufnahmen

Störungen sind in diesem Fall z.B. Partikel, rußhaltige Flammen oder aktiv-strahlende Gas-schlieren. Zur Eliminierung oder zumindest zur Minderung dieser störenden Einflüsse wur-den verschiedene Algorithmen in der Bildverarbeitungskomponente des INSPECT-Systems implementiert. Dabei werden hauptsächlich zwei Strategien verfolgt: Einerseits die Eliminie-rung kleiner, lokaler Störungen (Partikel). Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Lebens-dauer sehr kurz und ihre Bewegungsgeschwindigkeit sehr hoch ist. Zusätzlich weicht ihr Grauwert zur näheren Umgebung im Bild stark ab. Daraus folgt eine mögliche Detektion die-ser Störungen durch die Bildung des Differenzbildes zweier aufeinanderfolgender Aufnah-men, in dem der gestörte Bereich dann klar markiert ist, und durch ungestörte Bildpunkte aus vorangegangenen Bildern ersetzt werden kann. Andererseits ist die Filterung mit einem sog. Minimumfilter über einer Bildersequenz vorgesehen, der nach einem Vergleich über einer vorgegebenen Anzahl von Bildern die weniger intensivstrahlenden Bildregionen zu einem Ergebnisbild zusammenfügt. Mit dieser Filterungsart werden die störenden Einflüsse von zeitlich beschränkten, stark strahlenden Flammenschleiern maßgeblich reduziert. Damit steht für weitere Kenngrößenberechnung zur Prozessanalyse oder Prozessregelung ein störungsarmes Ergebnisbild zur Verfügung.

#### 6.2.4. Ausblick

Die Arbeiten zur IR-bildbasierte Kenngrößenberechnung haben gezeigt, dass durch den Ein-satz moderner Infrarotkameras, einer leistungsfähigen Bildrekonstruktion zur Störungsunter-drückung und einer nachfolgenden Bildauswertung verbrennungsrelevante Kenngrößen be-rechnet werden können. Dabei handelt es sich um globale Kenngrößen wie die Feuerlage gesamt usw., aber auch um lokale Kenngrößen wie Intensitäten in kleineren Pixelbereichen. Die realisierte Bildverarbeitung läuft dabei on-line in Echtzeit und wurde an verschiedenen Anlagen zur Anwendung gebracht. Mit Hilfe des INSPECT Systems laufen im Rahmen von Industriekooperationen mehre Installationen erfolgreich im Dauerbetrieb.

Trotz der sehr positiven Ergebnisse sind die Potenziale der IR-Kameratechnologie und der Bildverarbeitungsverfahren noch nicht ausgeschöpft. Neben der Erfassung der Verbren-nungsvorgänge auf dem Rost können weiterhin die Gasphase allgemein oder aber spezifi-sche spektrale Bereiche über entsprechende Filter erfasst und weitere Kenngrößen berech-net werden. Insbesondere hinsichtlich der Sekundärluftzuführung können entsprechende Arbeiten noch angegangen werden.

### 6.2.5 Literatur:

- [MüKe02] Müller B. und Keller, H.B.: Entwicklung von Algorithmen zur Prozessoptimierung mittels Infrarotthermographie, Interner Bericht, Martin GmbH München und IAI-FZ Karlsruhe, 2000
- [Wa96] Walter M.: Untersuchung von Verfahren zur kontinuierlichen Analyse der Müllverbrennung in Rostfeuerungen mit Hilfe der Infrarotthermographie, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1996
- [Ab94] Abmeyr, W.: Einführung in die digitale Bildverarbeitung  
Teubner Verlag, Stuttgart, 1994
- [Har73] Haralick, R.W., Shanmugam, K., Dinstein, I.: Textural Features for Image Classification, IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, vol. 3, no.6, 1973, (610-621)
- [Go02] Gommlich, A.: Infrarotthermographie bei industriellen Verbrennungsprozessen HTW-Dresden (FH) und FZ-Karlsruhe, 2002
- [Sha76] Shannon, C.E. und Weaver, W.: Mathematische Grundlagen der Informationstheorie, Oldenbourg, München, Wien, 1976

### Formelzeichen und Abkürzungen:

$C_{\delta}$	Grauwertübergangsmatrix
R	Korrelation
$F_E$	Eingangsbild
$F_F$	vorverarbeitetes und gefiltertes Ausgangsbild