

Brennstoffverbrennung

Typologisierung der Verbrennungen

Verbrennungsreaktionen

Globalreaktionen

Elementarschritte

Reaktion und Dissoziation, Reaktionsrichtung

Einführung in die Brennerkonstruktion

Flammentemperatur, Verbrennungstemperatur

Zündtemperatur und Flammenstabilität

**Flammengeschwindigkeit, Flammenhalterung,
Rückschlagsicherung**

Flammenverbrennung

Schadstoffarme Gasbrennerkonstruktionen

Schadstoffarme Ölbrennerkonstruktionen

Lösung der Aufgaben

3 – Brennstoffverbrennung

Typologisierung der Verbrennungen

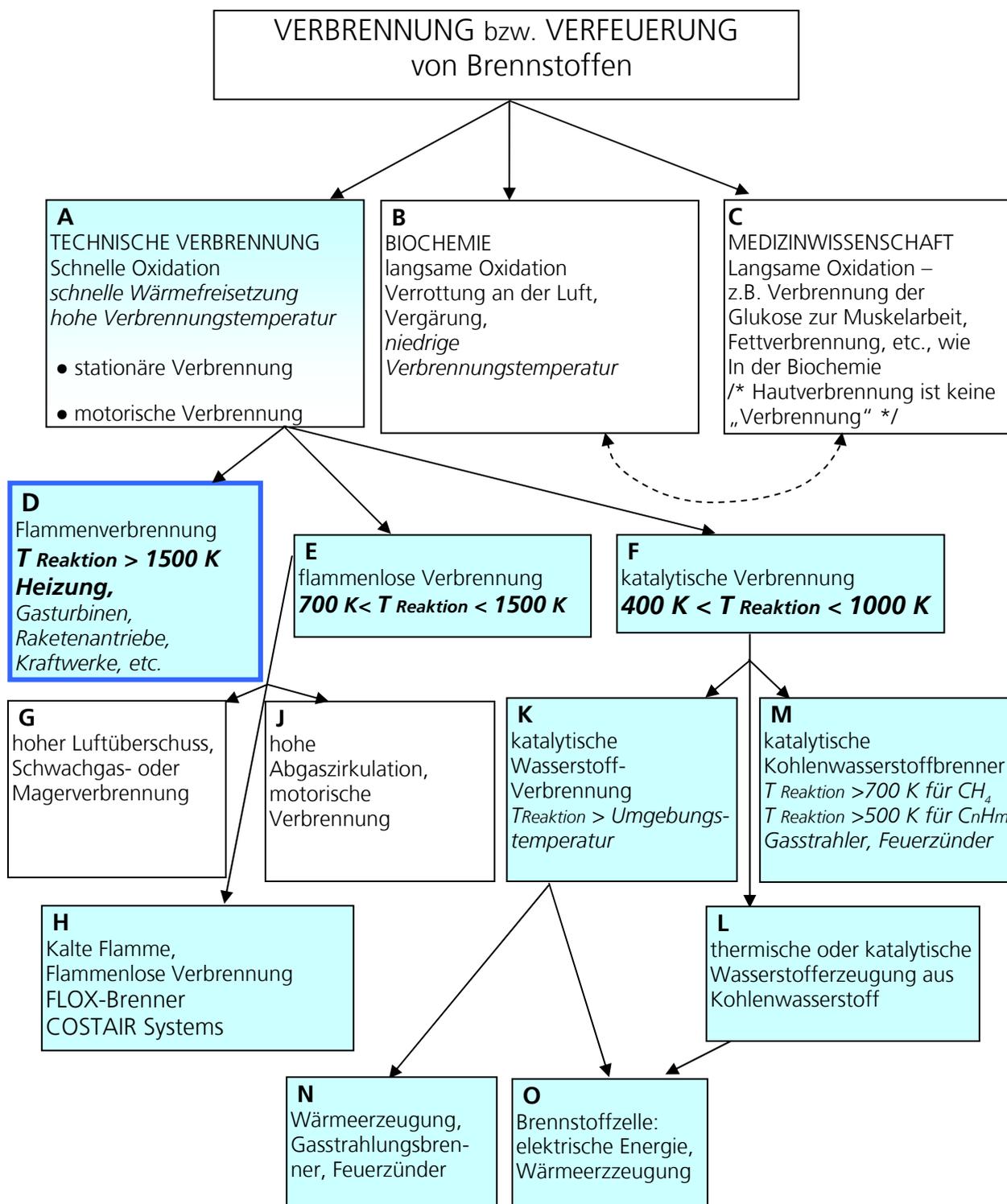


Abbildung 1: Typologisierung der Verbrennungen

3 – Brennstoffverbrennung

Alle der in Abbildung 1 aufgezählten Reaktionen sind Verbrennungsreaktionen. Die Kästen **B** und **C** unterscheiden sich nur insofern, als in der Medizinwissenschaft auch die Hautverbrennung mit dem Wort „Verbrennung“ bezeichnet wird, obgleich es sich dort um eine „Verbrühung“ und nicht um Verbrennung handelt. Die Verbrennungen in den Kästen **B**, **C** und **O** laufen bei niedrigen Temperaturen, mitunter in wässriger Phase ab. In solchen Fällen spricht man zwar von Verbrennung (Oxidation), nicht aber von Verfeuerung. Die biochemischen Verbrennungen (z.B. Verrottung von Biomasse an der Luft, anaerobe und aerobe Nährstoffverbrennung in den Muskelzellen) sind langsam ablaufende Reaktionen. Die Verbrennungswärme ist unabhängig davon, ob die Reaktion schnell oder langsam verläuft. Ist die Reaktion langsam, so steht genügend Zeit für die Wärmeabfuhr zur Verfügung, daher ist die Verbrennungstemperatur oft nur unwesentlich höher als die Umgebungstemperatur. Verläuft hingegen die Reaktion sehr schnell, so steigt die Verbrennungstemperatur, da die gleiche Wärmemenge in einer kürzeren Zeit freigesetzt wird. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigt die Reaktion. Bei Temperaturerhöhung kann die langsame Verbrennung durch Selbstzündung in Flammenverbrennung und/oder Detonation umschlagen.

Bei einer Reaktionstemperatur $> 1500 \text{ K}$ tritt in der gasförmigen Reaktionszone Ionenbildung auf, die Reaktion wird durch starke Lichtemission und meist durch hörbare Reaktionsgeräusche (Flammengeräusche) begleitet. Diese Verbrennungsreaktion, die so genannte **Flammenverbrennung** (Kasten **D**), ist die häufigste Verbrennungsart in der Feuerungstechnik. Da weltweit **über 98%** des Brennstoffverbrauchs auf der Flammenverbrennung beruht, werden die physikalischen und chemischen Mechanismen dieser Verbrennungsform am ausführlichsten behandelt. Beispiele sind: Feuerbrände, Heizbrenner, interne Verbrennungsmotoren, Strahltriebwerke, Kraftwerksfeuerungen, etc.

Läuft die Verbrennung auf einem Temperaturniveau von 700 bis 1500 K ab, spricht man von **flammenloser Verfeuerung** (siehe Kasten **E**, **G**, **H** und **J**). Durch intensive Wärmeentnahme aus der Feuerungszone kann die Reaktionstemperatur der Verbrennung so weit reduziert werden, dass die Verfeuerung der meist gasförmigen Brennstoffe flammenlos verläuft. In der Reaktionszone tritt in der Regel keine Ionisation auf, schwache Lichtemission hingegen ist nicht ausgeschlossen. Die meisten dieser Verfahren wurden erst nach 1970 entwickelt. Die flammenlose Magerverbrennung (Kasten **G**) ermöglicht die Verbrennung von Naturgasen (Schwachgase) mit einem sehr hohen Inertgasanteil (CO_2 - oder N_2 -Anteil). Die Anwendung liegt in erster Linie im Kraftwerkbereich. Bei dem niedrigen Temperaturniveau der flammenlosen Verbrennung wird die thermische Stickstoffbildung bei der Verbrennung zu weitestgehend vermieden. Bei der so genannten **kalten Flamme** wird die Wärmeentwicklung in der kalten Flammenfront für die Beschleunigung der Ölverdampfung bei kleiner Brennerleistung eingesetzt. Das COSTAIR-System ermöglicht sehr niedrige Flammentemperatur bei Gasfeuerungen. Die Matrix-Strahlungsbrenner und Matrix-Kaltbrenner der Fa. Viessmann bilden den Übergang zwischen flammenloser Verbrennung und katalytischer Verbrennung.

Katalytische Verbrennung wird oft bei Gaswärmestrahlern angewandt, findet aber auch bei der Russverbrennung in Abgasen von Dieselmotoren statt. Zusammen mit den **Brennstoffzellen** (siehe Kasten **F**, **K**, **L**, **M**, **N** und **O**), wird diese Verbrennung an anderer Stelle behandelt.

3 – Brennstoffverbrennung

Verbrennungsreaktionen

Geschichtliches:

- In der Antike war Feuer eines der vier Elemente (Feuer, Wasser, Erde, Luft)
 – nach heutiger Vorstellung handelt es sich um die Aggregatzustände:
- Theophrastus **Paracelsus**, Arzt und Philosoph, (1493 - 1541) nennt die antike Bezeichnung der Elemente vier Aggregatzustände: Wasser = flüssig, Erde = fest, Luft = gasförmig; Feuer = ätherförmig und betrachtet zwei Sachen als chemischer Vorgang: 1) die Auflösung eines Stoffes in einer Flüssigkeit und 2) die Verbrennung.
- Joachim **Becher**, Arzt und Chemiker, (1635-1682) entwickelte die Vorstellung, dass bei der Verbrennung ein Fluidum (eine Art Fettigkeit) die Materie verlässt.
- Georg Ernst **Stahl**, Arzt und Chemiker, (1690 – 1743) entwickelte aus Bechers Idee die so genannte **Phlogistontheorie**, (phlox = Flamme), wonach bei der Verbrennung ein gewichtsloser Substanz (Stoff), Phlogiston, die Materie verlässt. Die Luft hat die Aufgabe, Phlogiston bei der Verbrennung aufzunehmen. Nach dieser Theorie wäre Phlogiston eine art gewichtsloses Gegenteil des Sauerstoffes.

	Phlogistontheorie:	Chemie	Elektronenchemie:
Oxidation	Phlogistonabgabe	Oxigenaufnahme	Elektronenabgabe
Reduktion	Phlogistonaufnahme	Oxigenabgabe	Elektronenaufnahme

Antoine Laurent **Lavoasier**, (1743-1794) hat die Rolle des Sauerstoffes bei der Verbrennung erkannt und somit die Phlogistontheorie zur heute üblichen Notierung der Verbrennung weiterentwickelt. Nach Lavoasier kann die Abgabe von Phlogiston als Aufnahme von Sauerstoff aufgefasst werden. So entstand die auch heute noch übliche globale Notierung der Verbrennungsvorgänge.

Globalreaktionen:

Einige Beispiele für die Beschreibung der Brennstoffverbrennung mit globalen chemischen Reaktionen sind:



Die Globalreaktionen beschreiben nicht den Ablauf der Vorgänge, nur deren Ergebnis. So kann man mit Hilfe der Globalreaktionen den Luftbedarf, die Abgasmenge der Verbrennung und die Abgaszusammensetzung berechnen:

3 – Brennstoffverbrennung

Luftbedarf und Abgasvolumen: Die Bruttoreaktionen nach Gl. (1 – 6) sind allgemeingültig in dem Sinne, dass sie alle in Abb. 1 gezeigten Verbrennungstypen richtig beschreiben. Mit Hilfe der Bruttoreaktionen kann man beispielsweise den Luftbedarf und die sich bildende Abgasmenge ermitteln. Nimmt man als Beispiel die in Gl. (2) beschriebene Reaktion



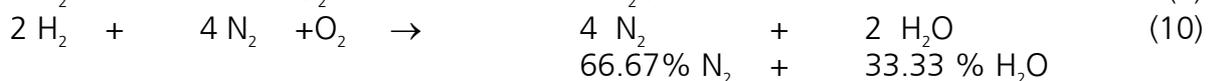
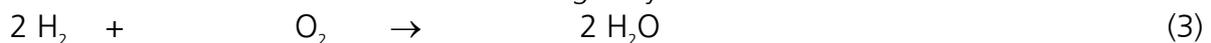
so sind die Volumina der beteiligten Komponente



Die Ableitung von Gl. (7) aus Gl. (2) erfolgt durch die Anwendung des **Avogadro-Gesetzes**, 1811, („Gleiche Mengen von Gasen oder "Dämpfen" derselben Temperatur und desselben Drucks weisen dieselbe Zahl an Molekülen auf.“ $N_A = 6.022137 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). In Normzustand, bei 0 °C Temperatur und 1,01325 bar Gasdruck, beträgt das Molvolumen eines Gases 22,41 Liter bzw. das Kilomolvolumen 22,41 m³. Bei Normdruck und Raumtemperatur kann mit 22 Liter bzw. 24 m³ gerechnet werden. In Gl. (8) wurde angenommen, dass die Luft rund 20 % Sauerstoff enthält, ferner dass Druck und Temperatur der an der Reaktion beteiligten Gase gleich sind und dass die beteiligten Reaktionspartner ideale Gase sind (Theorie idealer Gase). Bei Gl. (9) wurde angenommen, dass die Abgastemperatur mit der Temperatur der an der Reaktion beteiligten Gase identisch ist.

Folgende Beispiele setzen das Volumenverhältnis in trockener Luft von 1 Volumenteil O₂ und 4 Volumenteile N₂ voraus (synthetische Luft):

Stöchiometrische Wasserstoffverbrennung in synthetischer Luft



Stöchiometrische Methanverbrennung in synthetischer Luft



Aufgabe 1: Ermitteln Sie den Abgastaupunkt der Verbrennungsprodukte der Reaktionen nach den Gleichungen (10) und (11) mit Hilfe von Tabelle 1 oder Abbildung 2!

Aufgabe 2: Ermitteln Sie die Zusammensetzung der „trockenen“ Abgase der Reaktionen nach den Gleichungen (10) und (11)!

3 – Brennstoffverbrennung

Temperatur [°C]	Sättigungsdruck [Pa]	Wasserdampf-Volumenanteil bei Sättigung in der Luft bei 1,013 bar Luftdruck [%]
- 20	155	0,16
- 10	308	0,31
0	611	0,61
10	1227	1,2
20	2367	2,4
30	4242	4,2
40	7375	7,4
50	12334	12,3
60	19919	19,1
70	31161	31,2
80	47359	47,4
90	70108	70,1
100	101325	100

Tabelle 1: Sättigungsdruck von Wasser in der Luft bei 1013 mbar Luftdruck

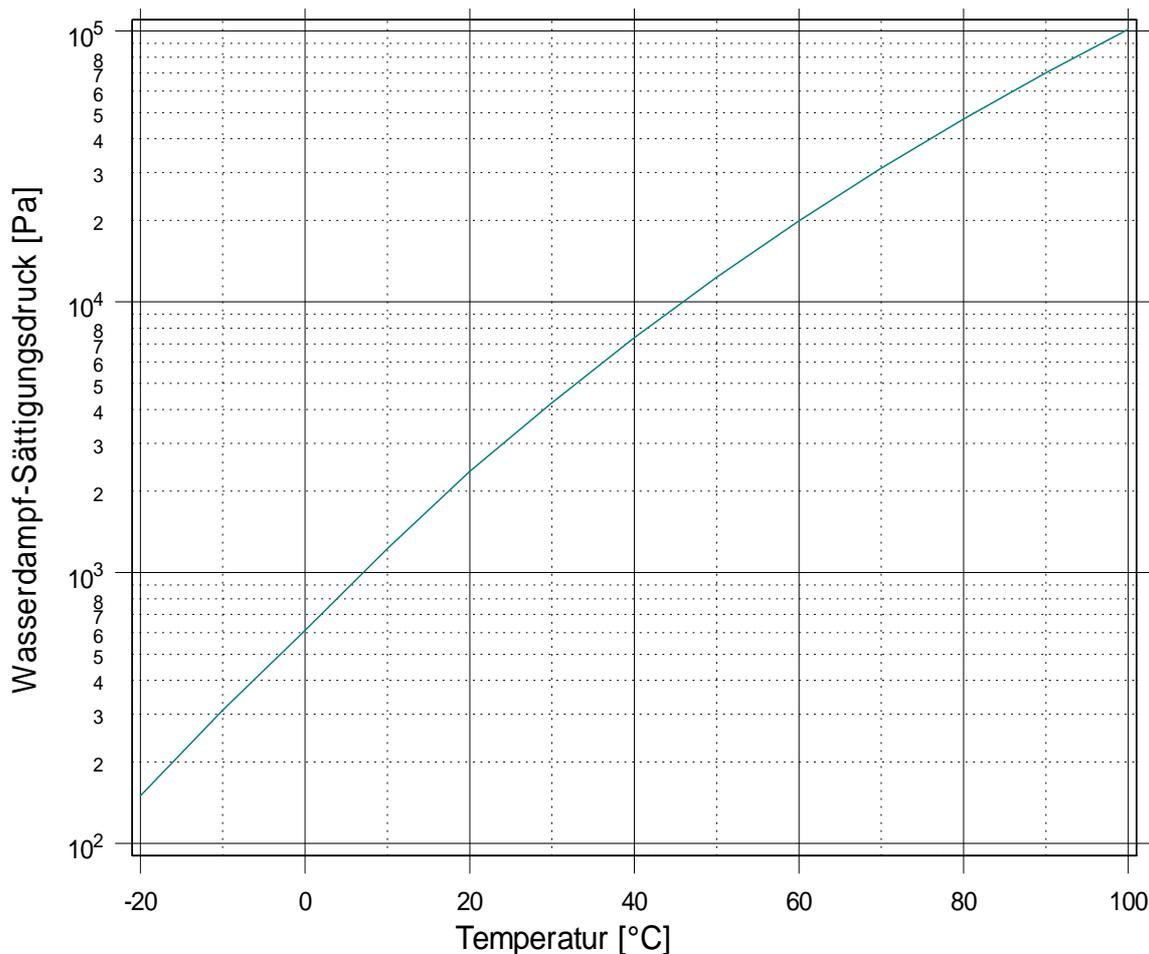


Abbildung 2: Sättigungsdruck von Wasser in der Luft bei 1013 mbar Luftdruck

3 – Brennstoffverbrennung

Tabelle 2 zeigt den Berechnungsvorgang der Abgaszusammensetzung bei Erdgasverbrennung mit synthetischer Luft (20 % O₂ und 80 % N₂) bei der stöchiometrischen Verbrennung und bei der Verbrennung mit 10, 30 und 50 % Luftüberschuss. Der Einfachheit halber wird die „Erdgaszusammensetzung“ mit 95 % CH₄ und 5 % N₂ angenommen. Anschließend wird der Abgastaupunkt bei der stöchiometrischen Verbrennung und bei der Verbrennung mit 10, 30 und 50 % Luftüberschuss ermittelt.

Stöchiometrische Methanverbrennung mit synthetischer Luft nach Gln (4),(11)															
1	CH ₄	+	2O ₂			⇒	CO ₂	+	2H ₂ O						
2	CH ₄	+	2 O ₂	+	8N ₂	⇒	CO ₂	+	2 H ₂ O	+	8 N ₂				
Stöchiometrische Erdgasverbrennung mit 95% Methan und 5% Stickstoff															
3	0,95· CH ₄	+	0,95·2 O ₂ =1,9 O ₂	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂	⇒	0,95· CO ₂	+	0,95·2 H ₂ O =1,9 H ₂ O	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂
10 % Luftüberschuss															
4	0,95· CH ₄	+	0,95 · 2 O ₂ =1,9 O ₂	+	0,95·8N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂ + 0,76 N₂+ 0,19 O₂	⇒	0,95· CO ₂	+	0,95·2 H ₂ O =1,9 H ₂ O	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂ + 0,76 N₂+ 0,19 O₂
30 % Luftüberschuss :															
5	0,95· CH ₄	+	0,95 · 2 O ₂ =1,9 O ₂	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂ + 2,28 N₂+ 0,57 O₂	⇒	0,95· CO ₂	+	0,95·2 H ₂ O =1,9 H ₂ O	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂ + 2,28 N₂+ 0,57 O₂
50 % Luftüberschuss															
6	0,95· CH ₄	+	0,95·2 O ₂ =1,9 O ₂	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂ + 3,8 N₂+ 0,95 O₂	⇒	0,95· CO ₂	+	0,95·2 H ₂ O =1,9 H ₂ O	+	0,95·8 N ₂ =7,6 N ₂	+	0,05 N ₂ + 3,8 N₂+ 0,95 O₂

Tabelle 2: Berechnung der Abgaszusammensetzung

Luftzahl	Abgas	CO ₂		N ₂	O ₂	Σ	Taupunkt
λ=1,0	Volumenanteil (feucht)	0,95	1,9	7,65	0	10,5	58 [°C]
	[%] (feucht)	9,05	18,1	72,86	0	100	
λ=1,1	Volumenanteil (feucht)	0,95	1,9	8,41	0,19	11,45	55 [°C]
	[%] (feucht)	8,3	16,52	73,13	1,65	100	
λ=1,3	Volumenanteil (feucht)	0,95	1,9	9,93	0,57	13,35	52 [°C]
	[%] (feucht)	7,11	14,23	74,38	4,27	100	
λ=1,5	Volumenanteil (feucht)	0,95	1,9	11,45	0,95	15,25	49 [°C]
	[%] (feucht)	6,23	12,46	75,08	6,23	100	

Tabelle 3: Berechnung des Abgastaupunkts der Verbrennung nach Tabelle 2

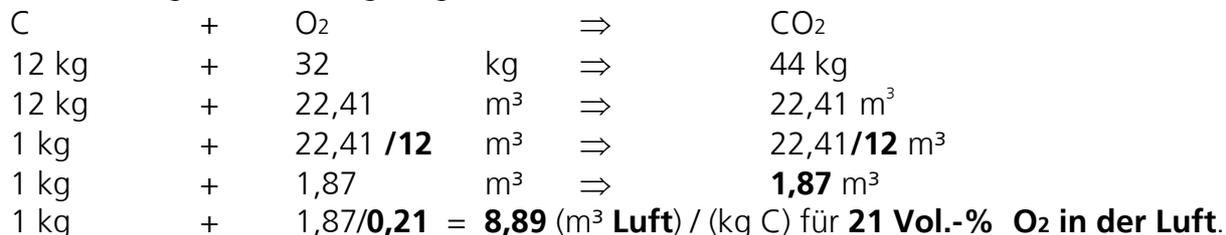
Tabelle 3 zeigt, dass das Abgas sowohl die auch die höchste H₂O –Konzentration bei der Verbrennung aufweist. Die höchstmögliche CO₂- Abgaskonzentration im wird als CO_{2 max} bezeichnet. Die maximale CO₂- Konzentration ist eine brennstoffspezifische Größe.

Aufgabe 3: Ermitteln Sie die Zusammensetzung der trockenen Abgase nach Tabelle 3!

Luftzahl	Abgas	CO ₂	N ₂	O ₂	Σ
λ=1,0	Volumen (trocken)				
	[%] (trocken)				
λ=1,1	Volumen (trocken)				
	[%] (trocken)				
λ=1,3	Volumen (trocken)				
	[%] (trocken)				
λ=1,5	Volumen (trocken)				
	[%] (trocken)				

3 – Brennstoffverbrennung

Die Verbrennungsberechnungen flüssiger und fester Brennstoffe werden nach der Elementaranalyse der Brennstoffe durchgeführt. Für die Berechnung benötigt man das Atomgewicht der brennbaren Elemente. Die Vorgehensweise wird anhand der Kohlenverbrennung nach Gl. (1) gezeigt:



Die Berechnung der Verbrennung anderer Brennstoffkomponente erfolgt nach dem gleichen Muster. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

	Stoff Anteil	Luftbedarf	Abgasmenge	Produkt
		<i>L_{min}</i> oder <i>L₀</i> m ³ / kg	<i>V_{min}</i> oder <i>V₀</i> m ³ / kg	
Brennstoffanteil	C	8,89 m ³ / kg C	1,87 m ³ / kg	CO ₂
	H	26,44 m ³ / kg H	11,11 m ³ / kg	H ₂ O
	S	3,32 m ³ / kg S	0,68 m ³ / kg	SO ₂
	O	- 3,33 m ³ / kg O		
	N		0,80 m ³ / kg	N ₂
	H ₂ O		1,24 m ³ / kg H ₂ O	H ₂ O
Luftanteil	Luft-feuchte	$L_{\text{min, feucht}} = L_{\text{min}} \cdot (1 + \text{H}_2\text{O}_{\%}/100)$ $L_{\lambda, \text{ feucht}} = L_{\lambda} \cdot (1 + \text{H}_2\text{O}_{\%}/100)$ mit H ₂ O _% als Feuchtigkeitsanteil der Luft	$\lambda \cdot L_{\text{min, feucht}} \cdot (\text{H}_2\text{O}_{\%}/100)$ mit H ₂ O _% als Feuchtigkeitsanteil der Luft	H ₂ O
	O ₂		0,21 (λ-1) <i>L_{min}</i>	O ₂
	N ₂		0,79 λ <i>L_{min}</i>	N ₂

Tabelle 4: Luftbedarf, Abgasvolumen und Abgaszusammensetzung bei der stöchiometrischen Verbrennung fossiler Brennstoffe mit bekannter Elementarzusammensetzung. Für den stöchiometrischen Luftbedarf sind beide Bezeichnungen, *L_{min}* und *L₀*, geläufig; die stöchiometrische Abgasmenge wird mit *V_{min}* oder *V₀* bezeichnet. Die Tabelle gilt für alle, d.h. für feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe.

Für die Verbrennung mit der Luftzahl λ ist der

$$\text{Luftbedarf } L_{\lambda} = \lambda \cdot L_{\text{min}} \quad (12)$$

$$\text{und die Abgasmenge } V_{\lambda} = (\lambda - 1) \cdot L_{\text{min}} + V_{\text{min}} \quad (13)$$

mit $V_{\text{min}} = 1,87 \text{ C} + 0,79 L_{\text{min}}$. Der Suffix „min“ bedeutet dabei die stöchiometrische Luft- bzw. Abgasmenge bei „trockener“ Verbrennungsluft. Wird die Luftfeuchtigkeit der Verbrennungsluft berücksichtigt, werden Verbrennungsluft und Abgasvolumen mit ***L_{min,feucht}*** beziehungsweise ***V_{min,feucht}*** bezeichnet. Bei der Verbrennung mit der Luftzahl λ sind die entsprechenden Bezeichnungen ***L_{λ,feucht}*** und ***V_{λ,feucht}***. In der Regel werden sowohl bei der Verbrennungsluft als auch beim Abgasvolumen die „trockenen“ Mengen angegeben, d.h., die Bezeichnungen ***L_λ***, ***L_{min}***, ***L₀***, ***V_λ***, ***V_{min}***, ***V₀*** beziehen sich stets auf „trockene“ Volumina.

3 – Brennstoffverbrennung

Aufgabe 4: Berechnen Sie die Abgaswerte in Tabelle 5 unter Zugrundelegung der Tabellen 1, 2 und 4 und der Abbildung 2!

Zusammensetzung	Heizöl	Erdgas L	Erdgas H
	Gew.-%	Vol.-%	Vol.-%
Kohlenstoff (C)	86	-	-
Wasserstoff (H)	13	-	-
Stickstoff (N)	0,5	14	1
Schwefel (S)	0,3	-	-
Methan (CH ₄)	-	82	93
Kohlenwasserstoffe (C _n H _{2n})	-	3	5
ABGASWERTE			
CO _{2,max}			
L _{min}			
V _{min,trocken}			
V _{min,feucht}			
Abgastaupunkt λ = 1,05			
Abgastaupunkt λ = 1,1			
Abgastaupunkt λ = 1,2			
Abgastaupunkt λ = 1,4			

Tabelle 5: Feuerungstechnische Kennzahlen von Erdöl und Erdgas

Heizöl:

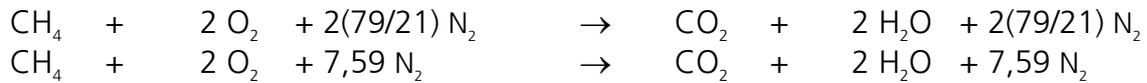
Brennstoff-Komponente	Anteil	Luftbedarf m ³ / kg	Abgas m ³ / kg	
C	0,86			
H	0,13			
S	0,005			
N	0,005			
L _{min}				
V _{min,feucht}				
V _{min,trocken}				
CO _{2,max,trocken}				
V _{λ,feucht} λ = 1,05; 1,1; 1,2; 1,4				
H ₂ O % λ = 1,05; 1,1; 1,2; 1,4				
Taupunkt λ = 1,05; 1,1; 1,2; 1,4				

Heizöl-Taupunkt, lineare Interpolation

Taupunkt	50 °C	40 °C			
Sättigung	12,3%	7,4 %			
ΔSättigung	4,9 %				
ΔTaupunkt	10 °C				

3 – Brennstoffverbrennung

Erdgas H: 82 % CH₄; 3 % C₂H₆; 14% N₂ **Luft:** 21 % O₂%, 79 % N₂



Stöchiometrische Methan- und Ethanverbrennung															
1	CH ₄	+	2 O ₂	+	7,59 N ₂		⇒	CO ₂	+	2 H ₂ O	+	7,59 N ₂			
2	C ₂ H ₆	+	3,5 O ₂	+	13,2 N ₂		⇒	2CO ₂	+	3 H ₂ O	+	13,2 N ₂			
Stöchiometrische Erdgasverbrennung															
3	0,82·CH ₄ 0,03·C ₂ H ₆	+	0,82·2 0,03·3,5 =1,75 O ₂	+	0,82·7,59 0,03·13,2 = 6,62 N ₂	+	0,14 N ₂	⇒	0,82 0,03·2 = 0,88 CO ₂	+	0,82·2 0,03·3 = 0,91 H ₂ O	+	7,59 13,2 = 6,62 N ₂	+	0,14 N ₂
4	1 m ³ Erdgas	+	8,37 m ³ Luft				⇒	8,55 m ³ Abgas (mit 0,88 m ³ CO ₂ und 0,91 m ³ H ₂ O)							
5 % Luftüberschuss															
5	1 m ³ Erdgas	+	8,79 m ³ Luft				⇒	8,97 m ³ Abgas (mit 0,88 m ³ CO ₂ und 0,91 m ³ H ₂ O)							
10 % Luftüberschuss															
6	1 m ³ Erdgas	+					⇒								
20 % Luftüberschuss															
6	1 m ³ Erdgas	+					⇒								
40 % Luftüberschuss															
6	1 m ³ Erdgas	+					⇒								

Erdgas L -Taupunkt, lineare Interpolation

Taupunkt	50 °C	60 °C				
Sättigung	12,3%	19,1 %				
ΔSättigung	6,8 %					
ΔTaupunkt	10 °C					

3 – Brennstoffverbrennung

Aufgabe 5: Wie hoch ist die Luftzahl bei der Verbrennung, dargestellt in Abbildung 3?

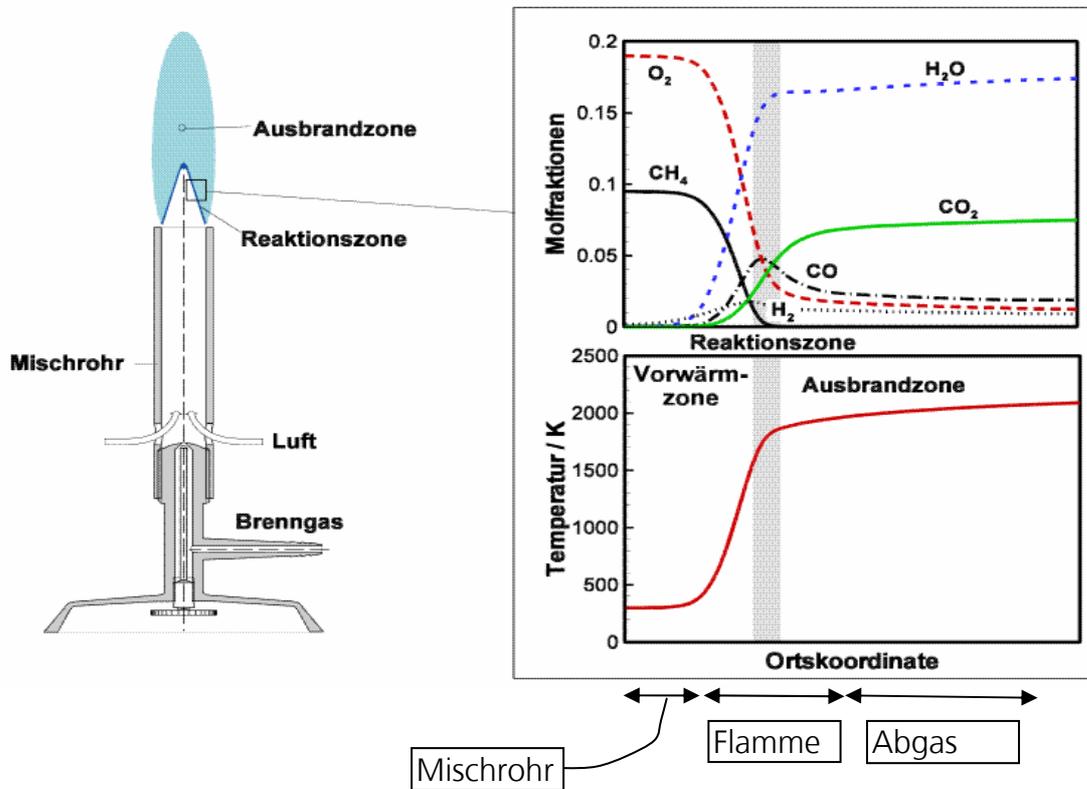


Abbildung 3: Methanverbrennung mit einem Bunsenbrenner

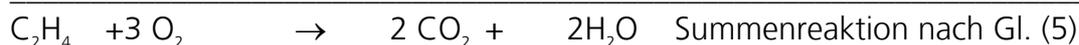
3 – Brennstoffverbrennung

Elementarschritte

Die globale Verbrennungsreaktion verläuft in vielen kleinen Schritten. Ein vereinfachtes Beispiel zeigt das Schema für die Reaktion nach Gl. (14). So besteht insbesondere die in Gl. (14c) notierte Reaktion aus vielen weiteren Teilschritten! Die Bruttoreaktion erhält man durch Summieren der einzelnen Reaktionsschritte:

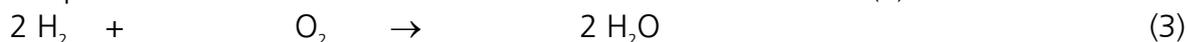


Die Reaktion nach Gl. (14c) gibt es in dieser Form gar nicht: Die Verbrennung verläuft nach vielen Zwischenschritten. (14d.....14w)



In den Gln (14a) bis (14y) sind einige Zwischenprodukte fett notiert. Es sind die so genannten **Radikale**, d.h. energetisch aktivierte, reaktionsfreudige Atome oder Atomgruppen. Oft entstehen Radikale durch thermische Spaltung von großen Molekülen. Spaltprodukte können sowohl ohne als auch mit elektrischer Ladung entstehen. Letztere werden **Ionen** genannt. Die Spaltung von Molekülen in Bruchstücke wird auch als **Dissoziation** bezeichnet. Der Reaktionsmechanismus wird in drei Schritte unterteilt, nämlich 1) **Kettenstart**, 2) **Kettenfortpflanzung** und 3) **Kettenabbruch**. Einige Autoren beschreiben vier Schritte, indem zu den obigen die **Verzweigungsreaktion** hinzukommt.

Beispiele für die Elementarschritte der Globalreaktion nach Gl. (3):



1) **Startreaktion** oder **Kettenstart**: Die linke Seite der Elementarreaktion enthält keine Radikale. Für die Entstehung der Radikale wird Energie benötigt (z.B. Licht, andere elektromagnetische Strahlung, schnelle Teilchen). Bei Temperaturen oberhalb der Zündtemperatur reicht die kinetische Energie der Braunschen Bewegung für die Produktion von Radikalen aus. Die Startreaktion befindet sich am Flammenbeginn, es sei denn, durch Zirkulation werden Radikale zum Flammenbeginn transportiert.

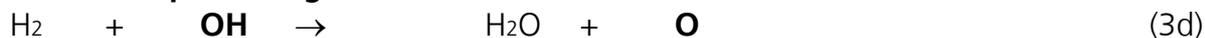


M (Masse) auf der rechten wie linken Reaktionsseite zeigt an, dass die Spaltung der Moleküle durch einen Zusammenstoß mit einem Festkörper entsteht. Dieser Festkörper kann z.B. ein Staubpartikel oder Russpartikel in der Flamme bzw. die heiße Flammrohrwand sein.

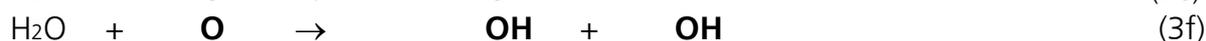
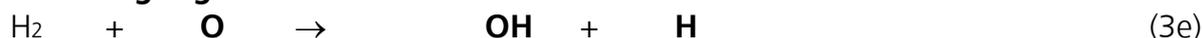
3 – Brennstoffverbrennung

2) **Kettenfortpflanzung** oder **Kettenreaktion**: Sowohl die linke als auch die rechte Seite der Elementarreaktion enthält Radikale. Einige Autoren sprechen von **Verzweigungsreaktion**, wenn die rechte Seite mehr Radikale als die linke aufweist. Kettenreaktionen finden im heißesten Flammenbereich (Dissoziationszone) statt.

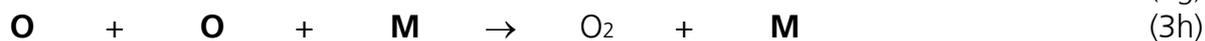
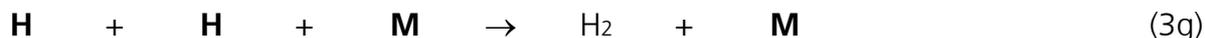
Kettenfortpflanzung:



Verzweigungsreaktion:



3) **Abbruchreaktion, Rekombination, Kettenschluss** oder **Schlussreaktion**: Die rechte Seite der Elementarreaktion enthält Radikale, die linke enthält keine. Die äußere Hülle der Flamme wird als **Rekombinationszone** bezeichnet.



Bei der Abbruchreaktion leitet oft der Zusammenstoß mit einem nicht allzu heißen Körper, z.B. mit der Kesselwand, die Rekombination ein.

Reaktion und Dissoziation, Reaktionsrichtung



$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (16)$$

K Dissoziationskonstante (Gleichgewichtskonstante)

P Partialdruck der entsprechenden Gaskomponente.

$$p_{\text{CO}_2} = \sqrt{K \cdot (p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2})} \quad (17)$$

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}} = \frac{\sqrt{K \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}}{\sqrt{K \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} + p_{\text{CO}}} = \frac{\sqrt{K \cdot p_{\text{O}_2}}}{\sqrt{K \cdot p_{\text{O}_2}} + 1} \quad (18)$$

3 – Brennstoffverbrennung

Gl. (16) folgt aus Gl. (15) nach Entlogarithmierung : aus Addition wird Multiplikation, aus Multiplikation wird Potenzierung. Erster Schritt in Gl. (18) folgt aus der Gastheorie: der Partialdruck der Gase entspricht ihrem Volumenanteil. Der zweite Schritt ist Einsetzen von Gl. (17) in Gl. (18). Der letzte Schritt ist die Multiplikation im Zähler und Nenner mit $1/p_{CO}$.

Die Dissoziationskonstante K ist stark temperatur- und druckabhängig. Für die Änderung von K mit Druck und Temperatur gilt das Gesetz von **le Chatelier**: Wird das Gleichgewicht gestört, so ändert sich K in die Richtung, dass die Folge der Änderung minimiert wird.

Erhöht man z.B. den Druck bei der Reaktion $2CO+O_2=2CO_2$, so verschiebt sich die Reaktionsrichtung gemäß le Chatelier nach rechts, da die Verschiebung der Reaktionsrichtung nach rechts zu Druckminderung führt, die Druckerhöhung wird also verkleinert.

Erhöht man die Temperatur bei einer **exothermen** Verbrennungsreaktion, so ändert sich K gemäß le Chatelier in die Richtung, dass statt der Verbrennungsrichtung die Dissoziationsrichtung gefördert wird. Je höher die Reaktionstemperatur, umso höher ist bei exothermen Reaktionen die Dissoziation. Bei **endothermen** Verbrennungen hingegen (z.B. Stickoxidbildung) führt die Erhöhung der Verbrennungstemperatur zur Verschiebung in die Verbrennungsrichtung.

Ist die Reaktion **exotherm**, d.h. wird bei der Reaktion Wärme freigesetzt, wird ΔH mit negativem Vorzeichen in die Bruttoreaktionen eingeführt. Verläuft hingegen die Reaktion **endotherm**, d.h. die Reaktion verbraucht Wärme, wird ΔH mit positivem Vorzeichen versehen. In der Chemie wird ΔH als Enthalpie bezeichnet. Der Terminus für Enthalpie ist in der Feuerungstechnik **Brennwert** oder oberer Heizwert.

Thermische Stickoxidbildung, Zeldovich–Mechanismus (endotherme Reaktion):



Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Gleichgewicht:

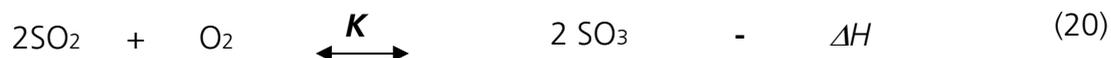


Abbildung 4 zeigt Gleichgewichtskonzentration der Reaktion nach Gl. (20) als Funktion der Temperatur. Die Gleichgewichtskonstante wird analog zu Gln (16) bis (18) definiert. SO_3 fängt an, je nach Luftzahl der Verbrennung, bei ca. 400 bis 700 K zu dissoziieren. Liegt die Hälfte des Gesamtschwefels als SO_3 , die andere Hälfte als SO_2 vor, so nimmt der Bruch $SO_3 / (SO_3 + SO_2)$ den Wert von 0,5 an (ca. 600–1200 K). Unterhalb dieser Temperatur ist der SO_3 -Anteil im Abgas größer als der SO_2 -Anteil. Je nach Luftzahl ist Oberhalb ca. 1200 bis 1700K wegen der annähernd vollständigen Dissoziation kein Schwefeltrioxid in Abgas vorhanden.

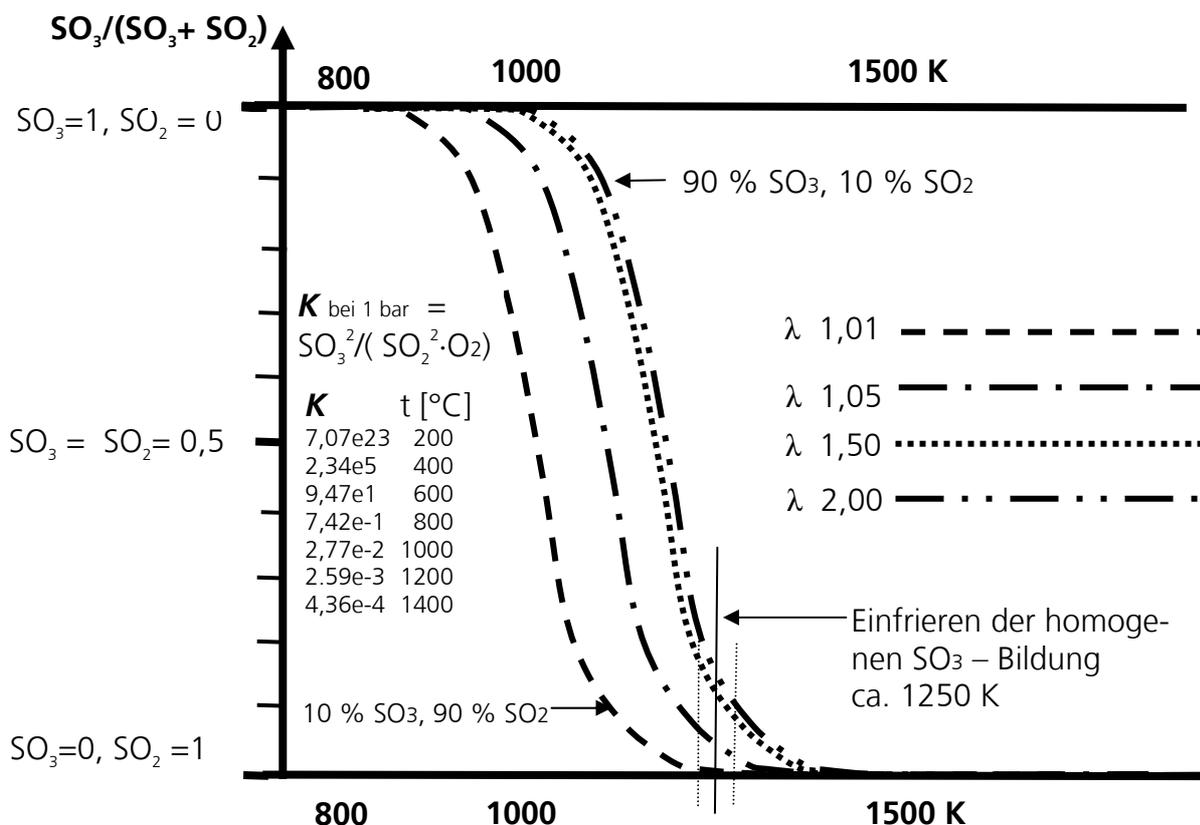


Abbildung 4: Einfluss der Luftzahl der Verbrennung auf die SO_3 -Bildung nach Gl. (20)

Aus Abbildung 4 ist zu entnehmen, dass oberhalb der Luftzahl $\lambda \sim 1,5$ die SO_3 -Dissoziation von der Luftzahl kaum beeinflusst wird. Dafür ist im nah-stöchiometrischen Bereich der Einfluss der Luftzahl auf die SO_3 -Dissoziation besonders groß. Wenn die Verweildauer der Teilchen in der Flamme sehr kurz oder die Reaktionsgeschwindigkeit relativ gering ist, befindet sich das System nicht im Gleichgewicht. Einige Reaktionen sind schnell, andere langsam; bei allen Reaktionen ist die Geschwindigkeit temperaturabhängig. Bei der Schwefelverbrennung ist die Reaktionsgeschwindigkeit so, dass oberhalb ca. 1300 – 1400 K Flammentemperatur bei den üblichen Brennerkonstruktionen praktisch die Gleichgewichtskonzentration erreicht wird. Unterhalb von ca. 1100 – 1200 K verläuft die Reaktion sehr langsam. Hier werden die Gleichgewichtsbedingungen nicht erreicht, **die Reaktion „friert ein“**. Für das Erreichen der Gleichgewichtskonzentration wäre eine Verweilzeit der Abgase im Feuerraum des Heizkessels von mehreren Minuten notwendig. Abgasmessungen zeigen, dass am Abgasausgang des Heizkessels ca. die 1250-K-Gleichgewichtszusammensetzung von SO_3 und SO_2 zu erwarten ist. Demnach sind, je nach Luftzahl der Verbrennung, bei der homogenen Schwefelverbrennung ca. 95 % des Brennstoffschwefels als SO_2 und ca. 5 % als SO_3 vorhanden.

In einem verschmutzten Feuerraum treten neben der homogenen Reaktion nach Gl. (20) heterogene Reaktionen auf. Russ an der Feuerraumwand und andere Schmutzpartikel wirken als Katalysator. Bei verschmutzten Anlagen verschiebt sich der Wert, bei der die SO_3 -Dissoziation „einfriert“, zu kälteren Temperaturen. Dies führt zur Erhöhung der SO_3 -Konzentration und der Korrosionsgefahr bei verschmutzten Anlagen.

3 – Brennstoffverbrennung

Aufgabe 6: Bei einer Verbrennung befindet sich die Flamme im Dissoziationsgleichgewicht. Die Zusammensetzung des Abgases ist:

$$\lambda = 1,02 \quad \text{CO}_2 = 13\% \quad \text{O}_2 = 0,44\% \quad \text{CO} = 40 \text{ ppm}$$

$$\lambda = 1,2 \quad \text{CO}_2 = 11,1\% \quad \text{O}_2 = 3,72\% \quad \text{CO} = ?$$

Wie hoch ist die CO-Konzentration in der Flamme bei 20 % Luftüberschuss, wenn alle anderen Bedingungen gleich sind?

Aufgabe 7: Welcher Anteil des Brennstoffschwefels ist als Schwefeldioxid und als Schwefeltrioxid bei der Verbrennung mit 2 % und mit 20 % Luftüberschuss vorhanden, wenn sich die Schwefeloxide im Dissoziationsgleichgewicht befinden?

$$\lambda = 1,02 \quad \text{O}_2 = 0,44\% \quad \text{SO}_2 = 25 \text{ ppm}$$

$$\lambda = 1,2 \quad \text{O}_2 = 3,72\% \quad \text{SO}_2 = 5,4 \text{ ppm}$$

$$K_{1000^\circ\text{C}} = \text{SO}_3^2 / (\text{SO}_2^2 \cdot \text{O}_2) = 0,0277$$

3 – Brennstoffverbrennung

Abbildung 5 zeigt die Dissoziation der Reaktionen nach Gln (2), (3), (19) und (20) bei der Verbrennung von Heizöl mit einer Luftzahl von 1,05, (bei 5 % Luftüberschuss). Man erkennt, dass für die exothermen Verbrennungen bei niedriger Temperatur der Gleichgewichtszustand (im Sinne des Gesetzes von **le Chatelier**) in Richtung vollständige Oxidation verschoben wird. Die SO_3 -Dissoziation beginnt bei ca. 700 K, die CO_2 -Dissoziation bei ca. 1600 K und die H_2O -Dissoziation bei ca. 2500 K. Bei der endothermen Stickstoffoxidbildung ist bei niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht (ebenfalls nach **le Chatelier**) in Richtung reiner Stickstoff verschoben.

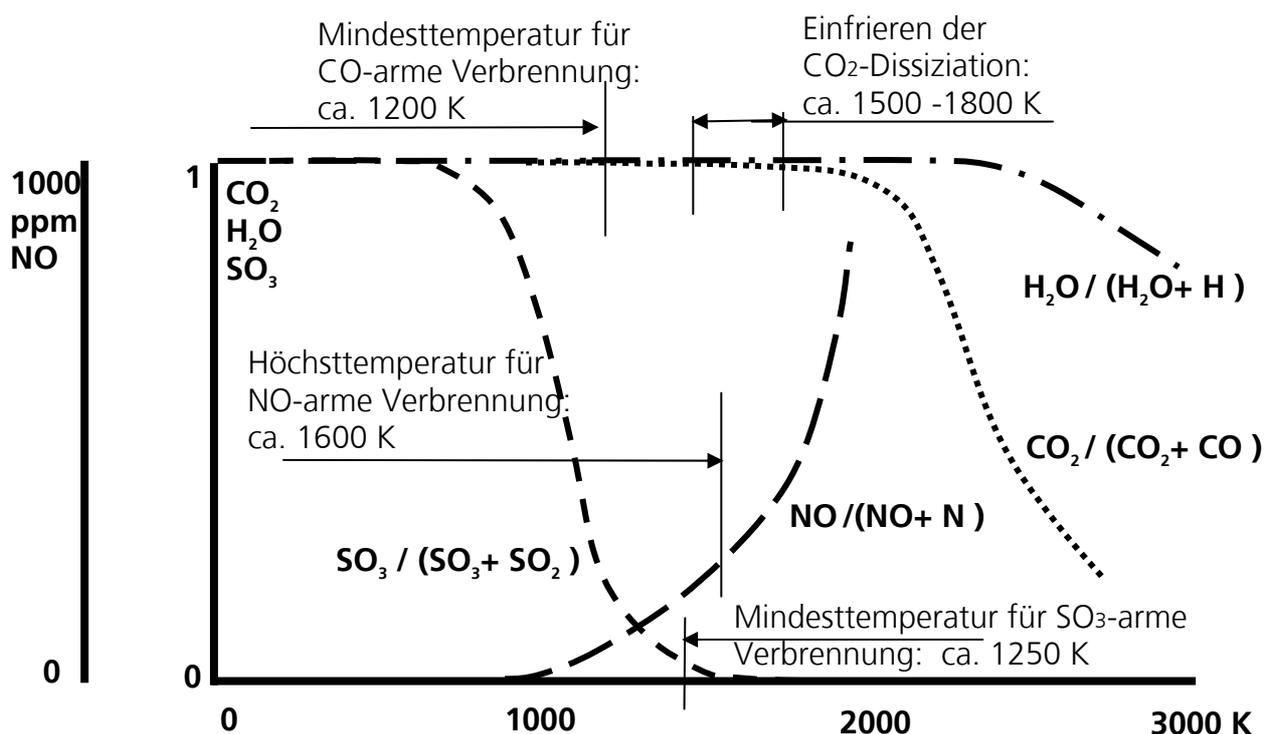


Abbildung 5: Produktions- Dissoziationsgleichgewicht von CO_2 , SO_3 , H_2O und NO bei der Verbrennung von Heizöl EL mit 5 % Luftüberschuss als Funktion der Flammentemperatur. Die korrekte Bezeichnung der Y-Achse lautet $\text{XO}_n / (\text{XO}_n + \text{XO}_{n-1})$, mit $\text{X}=\text{S}$ und $n=3$ für die Schwefelverbrennung, $\text{X}=\text{C}$ und $n=2$ für die Kohlenstoffverbrennung, $\text{X}=\text{H}$ und $n=1$ für die Wasserstoffverbrennung und $\text{X}=\text{N}$ und $n=1$ für die Stickstoffoxidbildung (siehe auch Abbildung 4).

Die Dissoziationsprodukte sind in der Regel Radikale. Daher sind im Dissoziationsbereich der Flamme reichlich reaktionsfreundliche Moleküle beziehungsweise Ionen vorhanden, die eine stabile Verbrennung ermöglichen. Anhand Abbildung 5 können einige Schwierigkeiten der Verbrennung erklärt werden: Ist die Verbrennungstemperatur niedriger als ca. 1200 K bis 1500 K, findet kaum CO_2 -Dissoziation statt, die Verbrennung ist instabil, die Flamme kann auslöschen. Ist die Verbrennungstemperatur höher als ca. 1500 K bis 1800 K, so ist die Verbrennung zwar stabil, die zu rasche Flammenabkühlung kann aber durch das „Einfrieren“ der Flamme bei zu hoher Temperatur zum CO -Anstieg führen. Ist die Verweilzeit der Flamme zu hoch auf einem Temperaturniveau über ca. 1600 K, wird die Stickoxidbildung begünstigt. Ist die Verbrennungstemperatur niedriger als ca. 1200 K bis 1300 K, wird die Schwefeltrioxidbildung gefördert, wodurch Korrosionsprobleme auftreten können.

3 – Brennstoffverbrennung

Aufgabe 8: Warum steigt die NO-Bildung, und warum sinkt die CO₂-, SO₃- und H₂O-Bildung mit zunehmender Verbrennungstemperatur?

Aufgabe 9: In welche Richtung verschiebt sich die Dissoziationslinie der Schwefelverbrennung bzw. Schwefeloxiddissoziation bei einer starken Zunahme des Feuerraumdruckes?

Problem der CO- kontra NO-Bildung in der Flamme: Die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Verbrennung ist niedriger als die der Schwefelverbrennung oder der Kohlenwasserstoffspaltung. Bei Heizkesselfeuerungen sind oberhalb ca. 1800 K für die CO₂-Dissoziation die Gleichgewichtskonzentrationen erreicht, bei ca. 1600 K beginnt die Reaktion einzufrieren, wie dargestellt in Abbildung 5. Für die Heizungsfeuerungen bedeutet dies, dass

a) bei einer Verbrennungstemperatur unterhalb ~1600K (Einfriertemperatur) die Reaktion unvollständig ablaufen kann (Anstieg der CO-Konzentration, häufiges Problem bei Brennerleistungen unter 20 kW) , und

b) bei einer raschen Abkühlung der Flamme von einem Temperaturniveau oberhalb ~1800 K auf ein Temperaturniveau unterhalb ~1500 K die Abgaszusammensetzung einfriert. (Bei 1800 K weist die Abgaszusammensetzung mehrere Hundert ppm CO-Konzentration auf. Unter 1500 K ist die Abbaurate zu gering. Rasche Abkühlung der Flamme bedeutet also ebenfalls hohe CO-Konzentration).

Eine niedrige Brennerleistung (d.h. eine zu kalte Flamme) begünstigt die CO-Bildung, eine hohe Brennerleistung (d.h. zu hohe Flammentemperatur) fördert die thermische NO-Bildung nach Gl. (19). Da die untere Temperaturgrenze für CO-arme Verbrennung nur geringfügig unter der oberen Temperaturgrenze für NO-arme Verbrennung liegt, tritt bei Haushaltsbrennern oft das Problem auf, dass eine Reduzierung der CO-Bildung einen Anstieg der NO-Bildung mit sich bringt.

Aufgabe 10: Interpretation der Tabellen 5a, 5b und 5c.

- a) Wie hoch ist die CO-Konzentration bei 10 % Luftüberschuss bei homogener Brennstoff-Luft-Mischung im Abgas eines Heizkessels mit einer Feuerraum-Endtemperatur von 1500 K?
- b) Wie hoch ist die CO-Konzentration bei 10 % Luftüberschuss bei homogener Brennstoff-Luft-Mischung im Abgas eines Heizkessels mit einer Feuerraum-Endtemperatur von 1700 K?
- c) Wie hoch ist die CO-Konzentration bei 20 % Luftüberschuss bei inhomogener Brennstoff-Luft-Mischung im Abgas eines Heizkessels mit einer Feuerraum-Endtemperatur von 1700 K, wenn in der einen Feuerraumhälfte 10% Luftmangel und in der anderen Feuerraumhälfte 50% Luftüberschuss herrschen?

3 – Brennstoffverbrennung

Die Berechnungen der Tabellen 5a bis 5c basieren auf simultanen Gleichgewichtsbe-
 trachtungen für die Spezies CO, CO₂, O, O₂, H₂O, OH, und berücksichtigen somit alle
 Produkte, Dissoziation- und Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoffverbrennung. Die
 angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die feuchte Abgaszusammensetzung.
 Die Berechnungen gelten für die Verbrennung von Heizöl EL mit der Elementaranalyse
 nach Tabelle 13 im Manuskript Brennstoffkunde. Ähnliche CO-Konzentrationen erge-
 ben sich bei der Verbrennung von Erdgas und Holz.

Luftzahl λ	CO [ppm] 2200 K	CO [ppm] 1800 K	CO [ppm] 1700 K	CO [ppm] 1600 K	CO [ppm] 1550 K	CO [ppm] 1500 K	CO [ppm] 1450 K
1,00	10480	1130	540	230	150	90	50
1,01	9400	590	200	60	30	15	8
1,02	8520	430	140	40	20	11	5
1,05	6710	270	90	30	15	10	4
1,10	5080	190	60	20	12	5	3
1,20	3580	130	40	15	8	4	2

Tabelle 5a: Berechnete CO- Gleichgewichtskonzentration der Kohlenwasserstoff-
 verbrennung.

Luftzahl λ	CO [ppm] 2100 K	CO [ppm] 2050 K	CO [ppm] 2000 K	CO [ppm] 1900 K	CO [ppm] 1800 K	CO [ppm] 1700 K	CO [ppm] 1600 K
1,20	1780	1210	810	340	130	40	18
1,30	1400	950	630	260	100	30	15
1,40	1170	790	530	220	80	25	12
1,50	1010	690	460	190	70	20	10
1,70	800	540	360	150	60	15	8
2,00	610	420	280	110	40	10	5

Tabelle 5b: Berechnete CO- Gleichgewichtskonzentration der Kohlenwasserstoff-
 verbrennung.

Verläuft beispielshalber eine Verbrennung mit 10 % Luftüberschuss (Tabelle 5a, vorletz-
 te Zeile) in einem hinreichend dimensionierten Feuerraum (d.h. von der Flammentempe-
 ratur bei ~ 2200 K kühlt sich die Flamme langsam ab bis 1450 K), und ist das Brenn-
 stoff-Luft-Gemisch homogen vermischt, so ist im Abgas eine CO-Konzentration von
 3 ppm zu erwarten.

Luftzahl λ	2200 K			1700 K			1400 K		
	CO	CO ₂	O ₂	CO	CO ₂	O ₂	CO	CO ₂	O ₂
0,9	0,03586	0,10718	0,00032	0,03184	0,11140	0	0,02828	0,11496	0
1,0	0,01048	0,12102	0,00479	0,00054	0,13186	0,00028	0,00003	0,13242	0,00002
1,1	0,00508	0,11531	0,01847	0,00006	0,12081	0,01781	0	0,12089	0,01815
1,2	0,00358	0,10720	0,03217	0,00004	0,11109	0,03302	0	0,11114	0,03350
1,5	0,00206	0,08709	0,06437	0,00002	0,08934	0,06715	0	0,08937	0,06784
2,0	0,00126	0,06571	0,09809	0,00001	0,06709	0,10210	0	0,06711	0,10296

Tabelle 5c: Berechnete CO₂-, O₂- und CO- Gleichgewichtskonzentration der Kohlenwas-
 serstoffverbrennung.