

Primärmaßnahmen zur Verminderung von Brennstoffstickoxiden in Holzfeuerungen haben zum Ziel, den Brennstoffstickstoff durch eine gestufte Verbrennungsführung zu molekularem Stickstoff

zu reduzieren. In diesem Zusammenhang beschreibt der erste Teil des Beitrages die Wege zur Bildung von Stickoxiden. Der zweite Teil, der in der Ausgabe 3/97 erscheint, stellt mit der Luft- und Brennstoffstufung zwei technische Maßnahmen zur Stickoxidminderung vor. Es wer-

den Untersuchungen zur Luftstufung an einer 25-kW-Versuchsanlage und an einer 250-kW-Prototypanlage vorgestellt und die Potentiale der Brennstoffstufung geschildert.

## Primärmaßnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen

Teil 1: Bildungswege von Stickoxiden

Thomas Nussbaumer, Zürich

Holz und andere biogene Brennstoffe weisen einen hohen Flüchtigengehalt auf und enthalten im Brennstoff gebundenen Stickstoff. Bei den für Holzfeuerungen typischen Temperaturen von 800 bis 1300 °C ist die Bildung von thermischen Stickoxiden aus dem Luftstickstoff praktisch nicht von Bedeutung. Dagegen werden aus dem Brennstoffstickstoff bei der thermischen Zersetzung HCN- und NH-Verbindungen gebildet, die bei Luftzufuhr in der Brennkammer zum Teil zu Stickoxiden oxidiert werden. Die Stickoxidemissionen von Holzfeuerungen sind deshalb in erster Linie vom Stickstoffgehalt im Brennstoff abhängig. Des Weiteren können sie von Faktoren wie der Feuerraumbelastung und dem Sauerstoffgehalt in der Brennkammer beeinflusst werden. Daneben besteht ein gegenläufiger Zusammenhang zwischen den Stickoxidemissionen und der Ausbrandqualität oder dem Kohlenmonoxidgehalt. Der direkte Einfluß der Verbrennungstemperatur bei unveränderter Ausbrandqualität ist dagegen nur von untergeordneter Bedeutung, weshalb auch die Anwendung von Abgasrezirkulation für Holzfeuerungen nur ein beschränktes NO<sub>x</sub>-Minderungspotential aufweist.

### Quelle von Stickoxiden

Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> – zusammengefaßt NO<sub>x</sub> – stammen hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen in Motoren und Feuerungen und tragen zur Bildung von bodenahem Ozon und sauren Niederschlägen bei. Quelle des Stickstoffs in Verbrennungsprozessen ist der

molekulare Stickstoff der Luft sowie der im Brennstoff gebundene Stickstoff. Die wichtigsten Bildungswege sind die thermische Stickoxidbildung, die Prompt-Stickoxidbildung sowie die Bildung von Brennstoffstickoxiden. Des Weiteren kann auch eine Stickoxidbildung via Lachgas erfolgen. Dieser Bildungsweg ist in der Regel allerdings von untergeordneter Bedeutung.

### Thermische Stickoxide und Prompt-Stickoxide

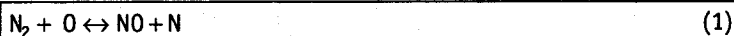
Thermische Stickoxide werden bei hoher Temperatur aus Luftstickstoff und Sauerstoff in der Nachreaktionszone nach der Flammenfront gebildet. Entscheidend für die thermische NO-Bildung sind die örtlich auftretenden Maximaltemperaturen. Die thermische Stick-

oxidbildung geschwindigkeitsbestimmend. Für die Bildung von atomarem Sauerstoff O in der Startreaktion wird das Dissoziationsgleichgewicht angenommen. Die Reaktionen (1) und (2) werden als vereinfachter Zeldovich-Mechanismus bezeichnet.

Bei unterstöchiometrischen Bedingungen wird für den erweiterten Zeldovich-Mechanismus zusätzlich die Reaktion (3) berücksichtigt.

Für die Bildungsgeschwindigkeit von NO kann bei großer Entfernung vom Gleichgewicht eine Beziehung in Form von Reaktion (4) hergeleitet werden [2].

Obwohl die Angaben über die Konstanten teilweise erheblich variieren [3], zeigt die Reaktion (4) den starken Einfluß der Temperatur auf die Bildung der thermischen Stickoxide, wie sie schematisch in Bild 1 dargestellt ist. Des Weiteren



$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = 5,74 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-561000}{T}\right) (\text{N}_2)(\text{O}_2)^{0,5} \quad \text{in mol cm}^{-3}\text{s}^{-1} \quad (4)$$

T: Temperatur in K; NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>: Volumenkonzentrationen in mol cm<sup>-3</sup>

oxidbildung kann nach dem Modell von Zeldovich [1] berechnet werden und führt erst bei Temperaturen oberhalb 1400 °C zu signifikanten Stickoxidgehalten – Reaktionen (1) und (2).

Da der zweite Reaktionsschritt des Zeldovich-Mechanismus – Reaktion (2) – viel schneller als der erste – Reaktion (1) – abläuft, ist

der Einfluß des Sauerstoffgehalts in der Reaktionszone ersichtlich.

Prompt-Stickoxide werden vor allem bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen in der Flammenfront gebildet. Die Bildung von Prompt-Stickoxiden läuft im Bereich von Millisekunden ab und ist wie diejenige der thermischen

Dr.-Ing. Thomas Nussbaumer, Jahrgang 1950, Studium des Maschinenbaus an der ETH Zürich mit Ausbildung in Verfahrenstechnik. Von 1983 bis 1989 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der ETH Zürich, seit 1990 Leiter der Forschungsgruppe Holzenergie & Energiegas an der ETH Zürich, Dozent an der ETH Zürich und an der HTL Burgdorf, Inhaber und Geschäftsführer des Ingenieurbüros Verenum Zürich.

Stickoxide nur bei hohen Temperaturen von Bedeutung, so zum Beispiel in Gasturbinen.

**Brennstoffstickoxide: Hauptquelle von Stickoxiden in Holzfeuerungen**

Brennstoffstickoxide werden bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Brennstoffe gebildet. Im Holz liegt der Stickstoff in Form von Aminen und Proteinen vor, in Holzwerkstoffen kann Stickstoff zudem in Leim oder Bindemitteln enthalten sein, zum Beispiel in Urea-Formaldehydgebundenen Spanplatten (UF-Spanplatten) in Form von Harnstoff.

Die Stickoxide aus Holzfeuerungen stammen in erster Linie aus dem Brennstoffstickstoff. Dieses wurde in einer früheren Arbeit gezeigt [4; 5]:

- Die thermische Bildung nach Zeldovich läßt für typische Temperaturen und Verweilzeiten in Holzfeuerungen ( $T = 800$  bis  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,1$  bis  $1\text{ s}$ ) nur vernachlässigbare Stickoxidwerte erwarten ( $< 10\text{ mg/m}^3$ ).
- Bei der Verbrennung von Holz in einem isothermen Laborofen wurde gezeigt, daß die Temperatur im Bereich von  $800$  bis  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  keinen signifikanten Einfluß auf die Stickoxidemissionen aufweist.
- Die Verbrennung von Stückholz in einem Stückholzkessel unter Zufuhr von Luft und mit einem Gemisch von Sauerstoff und Argon (also ohne Anwesenheit von Luftstickstoff) führte zu gleich hohen Stickoxidwerten.

Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen zur  $\text{NO}_x$ -Minderung

- **Holzfeuerungen:**
  - Die Stickoxide stammen in den für Holzfeuerungen typischen Bedingungen aus dem Holzstickstoff, es handelt sich also um Brennstoffstickoxide.
  - Der direkte Einfluß der Temperatur auf die Stickoxidemissionen ist nur von untergeordneter Bedeutung (ein indirekter Einfluß ist über die Ausbrandqualität möglich).

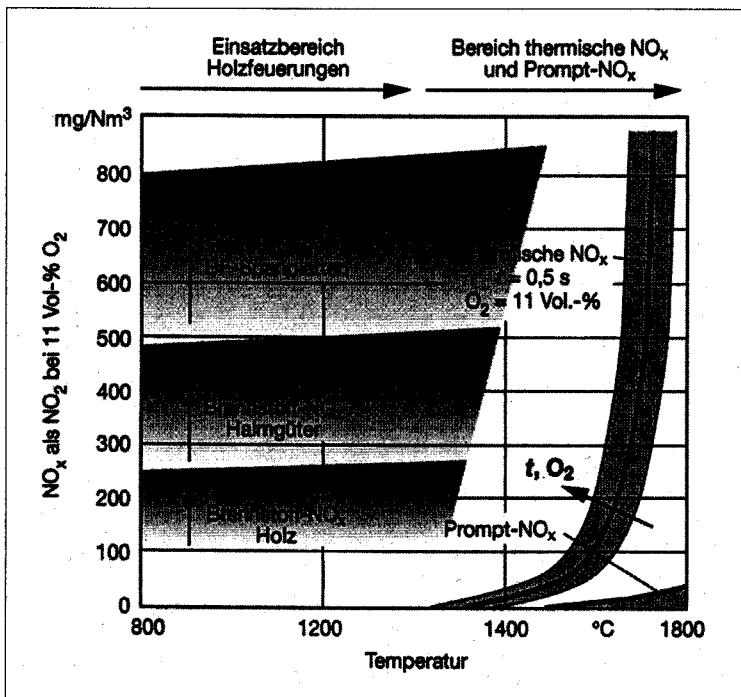


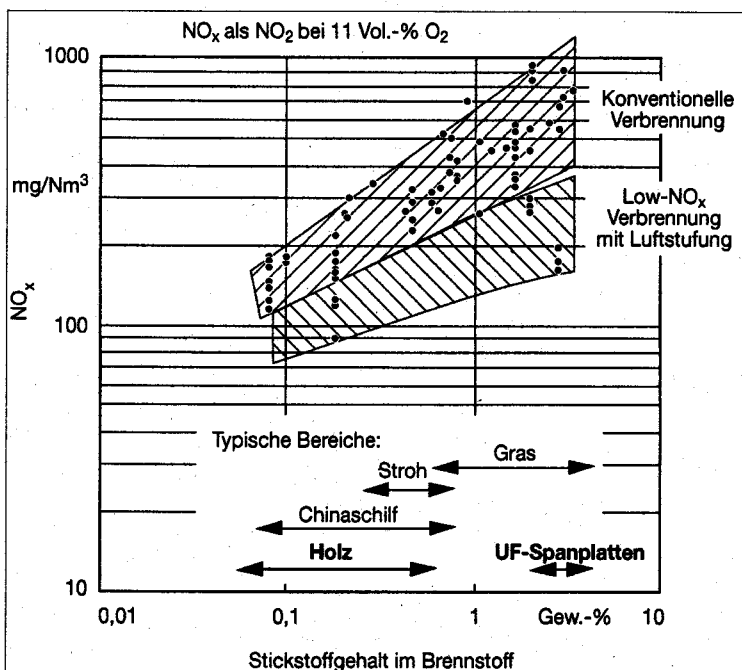
Bild 1 Brennstoffstickoxide, thermische Stickoxide und Prompt-Stickoxide als Funktion der Feuerraumtemperatur mit typischen Bereichen für Holz, Halmgüter und UF-Spanplatten (Richtwerte).

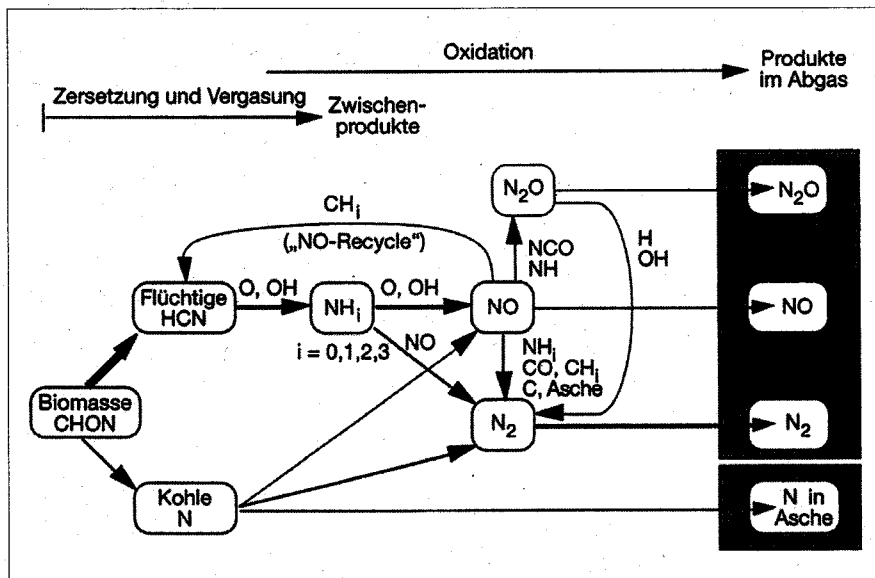
- Die wichtigsten Parameter für die Stickoxidemissionen sind: der Stickstoffgehalt des Brennstoffs, der Sauerstoffgehalt in Feuerraum und Ausbrandzone sowie die Ausbrandqualität der Gase ( $\text{CO}$ -Gehalt).

Nebst dieser Haupteinflußgrößen können weitere Faktoren die Stickstoffumwandlung beeinflussen. So hat zum Beispiel die Feuerbelastung einen Einfluß auf die Stickstoffumsetzung. Bei den

meisten Feuerungsanlagen wird bei einer Verminderung der Feuerraumbelastung durch Teillastbetrieb eine Abnahme der Stickoxidemissionen um rund 20 bis 50 % beobachtet [6]. Des weiteren kann die Homogenisierung der Verbrennungsgase im Rostbereich die Stickoxidbildung beeinflussen. Tendenziell niedrige Werte werden häufig bei Feuerungsanlagen gefunden, die eine gute Homogenisierung des Brennstoffbetts aufweisen, so zum Beispiel bei einer Feuerung mit

Bild 2 Stickoxidemissionen als Funktion des Brennstoffstickstoffgehalts für konventionelle Verbrennung und Low- $\text{NO}_x$ -Verbrennung mit Luftstufung. Brennstoffe: Holz, UF-Spanplatten, Gras, Stroh, Miscanthus. Zusammenstellung von rund 70 verschiedenen Messungen [14].





**Bild 3** Umwandlung von Brennstoffstickstoff bei der Verbrennung von Biomasse.

Schleuderradbeschickung des Brennstoffs auf den Rost [7] und bei Vorschubrostfeuerungen mit guter Brennstoffverteilung auf dem Rost.

Die *Strömungsführung* über dem Rost (Gleich-, Mittel- oder Gegenstrom) kann den Abbau der Stickstoffverbindungen ebenfalls beeinflussen. Die Resultate dazu sind allerdings widersprüchlich. So wird von Versuchen an einer Technikuksanlage zur Abfallverbrennung von einer NO-Minderung durch Gleichstromführung um rund einen Faktor 6 berichtet [8]. Allerdings wurden dabei N<sub>2</sub>O-Werte in der gleichen Größenordnung wie NO beobachtet, so daß eine Beurteilung der NO-Werte allein nicht aussagekräftig ist. In Vorversuchen bei Holzfeuerungen konnte bis dahin kein eindeutiger Einfluß der Strömungsführung auf die Stickoxidemissionen gefunden werden.

Die wichtigste Einflußgröße für die Stickoxidemissionen von Bio-

massefeuerungen ist der Stickstoffgehalt des Brennstoffs. **Bild 2** zeigt den Bereich der Stickstoffgehalte verschiedener Brennstoffe, den Anstieg der Stickoxidemissionen mit zunehmendem Stickstoffgehalt sowie den Effekt der NO<sub>x</sub>-Minderung durch Luftstufung. Die gemessenen Stickoxidemissionen weisen allerdings eine große Schwankungsbreite auf. Dieses ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen: Zum einen können sich aus der Brennstoffprobenahme und der Stickstoffbestimmung Unterschiede ergeben. Dazu kommen die Meßfehler für NO und O<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>. Zusätzlich können weitere Faktoren die Stickoxidemissionen beeinflussen, insbesondere der Sauerstoff- und Kohlenmonoxidgehalt, die Feuerraumbelastung und die Homogenisierung der Brenngase, die in dieser Übersicht nicht erfaßt sind.

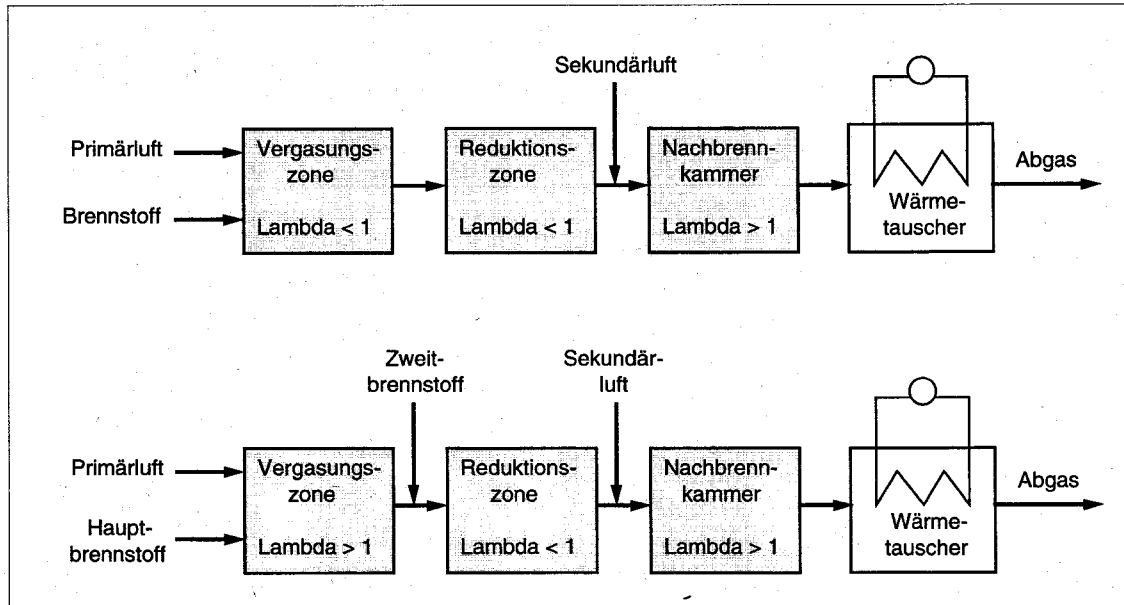
**Bild 3** zeigt die wichtigsten Reaktionswege des Brennstoffstickstoffs bei der Biomasseverbren-

nung. Bei der **Verbrennung** wird nicht der ganze **Brennstoffstickstoff** zu NO, sondern je nach **Verbrennungsführung** ein **Großteil** in molekularen Stickstoff N<sub>2</sub> umgewandelt. In oxidierender Atmosphäre, also bei Luftüberschuß, wird der Brennstoffstickstoff verstärkt zu NO umgesetzt. Im weiteren kann die Oxidation verstärkt werden durch die Anwesenheit von Wasser, welches als Quelle von OH-Radikalen die Oxidation unterstützt. Somit kann auch der Wassergehalt des Brennstoffs die Stickstoffumwandlung beeinflussen.

Die Umsetzung zu N<sub>2</sub> erfolgt vermehrt unter reduzierenden Bedingungen – vor allem in sauerstoffarmen Zonen – über verschiedene Reaktionen. Dabei reagieren einerseits die Zwischenprodukte aus dem Brennstoffstickstoff mit sich selbst. So wird zum Beispiel NO – wie bei den Denox-Verfahren mittels Ammoniak-Eindüsung [9] – an NH-Radikalen in der Gasphase gemäß Reaktion (5) zu N<sub>2</sub> umgesetzt. Aufgrund von Pyrolysegas- und Abgasanalysen in einer Laboranlage ist Reaktion (5) hauptverantwortlich für die Stickoxidreduktion durch Luftstufung in Holzfeuerungen. Daneben kann bereits gebildetes NO auch als Oxidationsmittel für unverbrannte Stoffe wirken (CO, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, H<sub>2</sub>) und dabei zu N<sub>2</sub> reduziert werden, zum Beispiel gemäß Reaktionen (6) bis (8). Bei der Verbrennung von Feststoffen kann NO zudem in der Glutzone und an unverbrannten Partikeln an festem Kohlenstoff gemäß Reaktion (9) reduziert werden. Reaktion (9) wird in Wirbelschichtfeuerungen eine wichtige Rolle für den Abbau von Stickoxiden zugeschrieben [10].

Die bei Öl- und Gasfeuerungen häufig angewendete Rückführung von abgekühlten Abgasen in die Flammenzone hat hauptsächlich zwei Effekte: Zum einen wird die Verbrennungstemperatur abgesenkt, zum anderen der Sauerstoffgehalt in der Flamme vermindert. Beide Größen, Temperatur und Sauerstoffgehalt, fördern in erster Linie die thermische Stickoxidbildung. Daneben beeinflusst vor allem der Sauerstoffgehalt die Bildung von Brennstoffstickoxiden.

|  |     |
|--|-----|
| Homogene NO-verbrauchende Reaktionen:  |     |
| $NO + NH_2 \rightarrow N_2 + H_2O$     | (5) |
| $NO + CO \rightarrow CO_2 + N$         | (6) |
| $NO + CH_4 \rightarrow CO + 2 H_2 + N$ | (7) |
| $NO + H_2 \rightarrow N + H_2O$        | (8) |
| Heterogene NO-verbrauchende Reaktion:  |     |
| $NO + C \rightarrow CO + N$            | (9) |



**Bild 4** Prinzip der Luftstufung (oben) und Brennstoffstufung (unten).

Aus diesem Grund kann mit Abgasrezirkulation unter gewissen Bedingungen eine  $\text{NO}_x$ -Minderung erzielt werden. Die Wirksamkeit ist aber auf jeden Fall deutlich geringer als in Öl- und Gasfeuerungen, in denen die thermische Stickoxidbildung dominierend ist.

Ein gewisses  $\text{NO}_x$ -Minderungspotential der Abgasrezirkulation ergibt sich aus der Möglichkeit, durch verbesserte Vermischung der Gase im Brennraum die Feuerung bei niedrigerem Luftüberschuß zu betreiben. Die Brennstoffstickoxide können somit als Folge des verminderten Sauerstoffgehalts geringfügig reduziert werden. Abgasrezirkulation kann zudem die Wirksamkeit der Reaktionen (5) bis (9) verstärken, da bereits gebildetes  $\text{NO}$  in die Reaktionszone zurückgeführt wird. Zusätzlich kann Abgasrezirkulation zur Einhaltung einer gewünschten Temperatur in der jeweiligen Reaktionszone als regeltechnische Maßnahme eingesetzt werden, also zum Beispiel zur Gewährleistung der optimalen Temperatur in der Reduktionszone bei Luftstufung.

Als Luftstufung wird die Zufuhr von Verbrennungsluft in mindestens zwei Zonen bezeichnet, wobei durch Einhalten unterstöchiometrischer Bedingungen (Luftüberschußzahl  $\text{Lambda} < 1$ ) vor Zugabe der Ausbrandluft der Abbau von Brennstoffstickstoff zu  $\text{N}_2$  gemäß Reaktionen (5) bis (9) unterstützt wird (Bild 4).

### Literatur

- [1] Zeldovich, J.: The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. Acta Physicochimica URSS 21, 1946.
- [2] Leuckel, W.; Römer, R.: Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen. VDI-Bericht Nr. 346 (1979).
- [3] Kolar, J.: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung. Springer 1990.
- [4] Nussbaumer, Th.: Stickoxide bei der Holzverbrennung. AT Aarau, Heizung Klima (1988) Nr. 12, S. 51-62.
- [5] Nussbaumer, Th.: Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz. Diss. ETH Nr. 8838, Zürich 1989.
- [6] Good, J.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R.; Jenni, A.: Erfolgskontrolle SNCR-Verfahren zur Entstickung von Holzfeuerungen. Bundesamt für Energiewirtschaft, Schlußbericht 53894, Bern 1996.
- [7] Reisinger, K.; Winter, F.; Hofbauer, H.: Conversion of Nitrogen from Biomass-Waste Assortments to  $\text{NO}$  in a Grate Firing. Finnish-Swedish Flame Days, Naantali (Finland), 3./4.09.1996.
- [8] Vogg, H.; Merz, A.; Hunsinger, H.; Walter, R.: Primäre  $\text{NO}_x$ -Minderung - der Schlüssel für eine kostengünstige Abfallverbrennungstechnologie. Chemie-Ingenieur-Technik 68 (1996) Nr. 1/2, S. 147-150.
- [9] Nussbaumer, Th.: Sekundärmaßnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen. Brennstoff Wärme Kraft 45 (1993) Nr. 11, S. 483-488.
- [10] Beér, J.: Advanced combustion methods for low grade coal utilization. Low-grade fuels, Vol. 1, VTT Symposium 108, Espoo (SF) 1990, p. 83-112.
- [11] Keller, R.; Nussbaumer, Th.; Suter, P.: Untersuchung der Luftstufung mit Reduktionskammer als Primärmaßnahmen zur  $\text{NO}_x$ -Minderung bei der Holzverbrennung. VDI-Bericht Nr. 1090 (1993) S. 167-174.
- [12] Keller, R.: Primärmaßnahmen zur  $\text{NO}_x$ -Minderung bei der Holzverbrennung mit dem Schwerpunkt der Luftstufung. Diss. ETH Nr. 10514, Zürich 1994.
- [13] Salzmann, R.; Nussbaumer, Th.: Zweistufige Verbrennung mit Reduktionskammer und Brennstoffstufung als Primärmaßnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen. Schlußbericht NEFF 463.1, Laboratorium für Energiesysteme, ETH Zürich 1995.
- [14] Biollaz, S.; Nussbaumer, Th.: Einsatz von Rostfeuerungen für Holz und Halmgüter. In: Nussbaumer, Th. (Hrsg.): Feuerungstechnik, Ascheverwertung und Wärmekraftkopplung. 4. Holzenergie-Symposium am 18.10.1996, ETH Zürich, ENET, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern 1996, S. 9-41.
- [15] Nussbaumer, Th.: Grundlagen der Holzverbrennung. In: Nussbaumer, Th. (Hrsg.): Energetische Nutzung von Holz, Holzreststoffen und Altholz. 1. Holzenergie-Symposium am 25.10.1990, ETH Zürich, ENET, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern 1990, S. 7-30.
- [16] Kicherer, A.; Spliethoff, H.; Maier, H.; Hein, K.: The effect of different reburning fuels on  $\text{NO}_x$ -reduction. Fuel 73 (1994) no. 9, p. 1443-1446.
- [17] Rüdiger, H.; Greul, U.; Spliethoff, H.; Hein, K.: Pyrolysis Gas of Biomass and Coal as a  $\text{NO}_x$ -Reductive in a Coal fired Test Facility. Third Int. Conference on Combustion Technologies for a clean Environment, July 1995, Lisbon, Portugal, p. 3-6.
- [18] Spliethoff, H.:  $\text{NO}_x$ -Minderung durch Brennstoffstufung mit kohlestämmigen Reduktionsgasen. VDI-Bericht Nr. 765 (1989) S. 217-230.
- [19] Smart, J.; Morgan, D.: The effectiveness of multi-fuel reburning in an internally fuel-staged burner for  $\text{NO}_x$  reduction. Fuel 73 (1994) no. 9, p. 1437-1442.
- [20] Burch, Th.; Chen, W.; Lester, Th.; Sterling, A.: Interaction of Fuel Nitrogen with Nitric Oxide During Reburning with Coal. Combustion and Flame 98 (1994) p. 391-401.