

Stickoxide bei der Holzverbrennung

Thomas Nussbaumer, dipl. Ing. ETH, Institut für Energietechnik, ETH Zürich



Obwohl heutige Holzfeuerungen vergleichsweise tiefe Verbrennungstemperaturen aufweisen, liegen die Stickoxidemissionen höher als in modernen Öl- und Gasfeuerungen. Die Vermutung liegt deshalb nahe, dass thermische Stickoxide, die bei hohen Temperaturen aus dem Luftstickstoff gebildet werden, bei der Holzverbrennung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dem steht gegenüber, dass in Holzfeuerungen mit zunehmender Verbrennungstemperatur meist eine Zunahme der Stickoxide beobachtet werden kann. Die Frage, ob die Stickoxide aus dem Luft- oder aus dem Holzstickstoff stammen, kann deshalb nicht ohne weiteres beantwortet werden.

In dieser Arbeit wird anhand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gezeigt, dass die **Stickoxide** in heutigen Holzfeuerungen im wesentlichen **dem Holzstickstoff entstammen**.

Als Massnahme zur Stickoxidminderung wird die **Stufenverbrennung** vorgeschlagen. Die Stickoxide sollen dabei in einer zusätzlichen Stufe zwischen Entgasungs- und Oxidationszone an unverbrannten Stoffen reduziert werden.

Einleitung

Die Verbrennung von Holz verläuft mit zunehmender Temperatur über die Teilprozesse Trocknung, Entgasung und Oxidation. Bei der Entgasung werden rund 80% des Holzes in gasförmige Verbindungen aufgespalten, der Rest bleibt als Holzkohle zurück. Anschliessend reagieren Gase und Holzkohle mit dem Luftsauerstoff. Die Schadstoffe von Holzfeuerungen lassen sich gemäss diesen zwei Hauptstufen der Verbrennung in zwei Gruppen unterteilen:

Schadstoffe aus unvollständiger Verbrennung sind nach einer vollständigen Oxidation nicht mehr anzutreffen. Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und unverbrannte Partikel sind durch eine vollständige Verbrennung vermeidbar. Ihre Emission kann durch die Konstruktion und die Betriebsweise der Feuerung entscheidend beeinflusst werden. Die Unterschiede im Auswurf dieser Schadstoffe sind denn auch sehr gross. Eine vollständige Verbrennung mit geringen Emissionen an unverbrannten Schadstoffen wird nur in gut konstruierten und richtig betriebenen Feuerungen erzielt.

Die Schadstoffe Kohlendioxid, Aschepartikel und Stickoxide treten auch bei einer vollständigen Verbrennung auf. Die Kohlendioxidmenge wird durch den Brennstoffverbrauch bestimmt. Sie kann durch die Verbrennungsführung nicht beeinflusst werden. Dagegen kann der Auswurf von Aschepartikeln durch eine geeignete Luftführung reduziert werden. Bei grösseren Anlagen sind zusätzlich Vorrichtungen zur Staubabscheidung notwendig. Die Bildung von Stickoxiden kann durch den

Verbrennungsvorgang teilweise beeinflusst werden. Die Unterschiede im Stickoxidauswurf verschiedener Holzfeuerungen sind aber gering. Da die komplizierten Vorgänge bei der Holzverbrennung erst beschränkt kontrollierbar sind, sind noch keine konstruktiven Massnahmen zur Stickoxidreduktion bei Holzfeuerungen bekannt.

Der Stickoxidauswurf ist daher noch kein brauchbares Kriterium zur Beurteilung der Konstruktion von Holzfeuerungen. Die Reduktion der Stickoxide ist bei Holzfeuerungen momentan nicht als vorrangig einzustufen. Langfristig sollten aber auch bei Holzfeuerungen Möglichkeiten zur Stickoxidminderung untersucht werden.

Theorie der Stickoxidbildung

Die Stickoxidbelastung der Atmosphäre ist fast ausschliesslich eine Folge von Verbrennungsprozessen in Feuerungen und Verbrennungsmotoren. Aus dem molekularen Stickstoff der Verbrennungsluft und gegebenenfalls aus im Brennstoff chemisch gebundenem Stickstoff werden bei der Verbrennung die Stickoxide NO und NO₂ gebildet. Der Anteil von NO überwiegt gewöhnlich bei weitem. In der Atmosphäre erfolgt die Weiteroxidation zum giftigeren NO₂. In den folgenden Berechnungen wird die Gesamtemission an Stickoxiden als Emission an NO₂ angegeben, was der Angabe der Stickoxidgrenzwerte in der Luftreinhalte-Verordnung entspricht. Die Umweltschädlichkeit der Stickoxide beruht zum einen auf deren Toxizität, zum anderen sind sie mitverantwortlich für die Bildung von Ozon und sauren Niederschlägen.

Bei Verbrennungsprozessen werden in drei verschiedenen Reaktionen Stickoxide gebildet:

- Thermische Stickoxide entstehen bei hohen Temperaturen aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft.
- Prompt-Stickoxide werden bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen ebenfalls aus Luftstickstoff und Luftsauerstoff gebildet.
- Stickoxide aus Brennstoffstickstoff entstehen beim Abbau stickstoffhaltiger Brennstoffe aus chemisch – beispielsweise in Form von Aminen – gebundenem Stickstoff.

Bei thermischen Stickoxiden und bei Prompt-Stickoxiden stammt der Stickstoff aus der Verbrennungsluft. Stickoxide aus dem Brennstoffstickstoff sind hingegen eine Folge des im Brennstoff – in unserem Fall im Holz – gebundenen Stickstoffs. Während Luftmenge und Temperatur von der Verbrennungsführung abhängen, ist die Zusammensetzung des Holzes vorgegeben. Für ein besseres Verständnis ist deshalb von Interesse, ob die Stickoxide dem Luft- oder dem Holzstickstoff entstammen.

Thermische Stickoxide

Die Daten der Reaktionskinetik sind der Literatur entnommen [1]. Sämtliche Zahlenwerte sind umgerechnet in SI-Einheiten.

Gleichgewichtskonzentration

Die thermische Bildung aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff wird nach dem Zeldovich-Mechanismus beschrieben [1, 2, 3]. Die Reaktionsschritte sind:



Daraus kann die Gleichgewichtsbeziehung wie folgt abgeleitet werden:

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}_2]^{0.5} \cdot [\text{O}_2]^{0.5}} = K_{\text{NO}} \quad (3)$$

$[\text{NO}]$ = Moldichte von NO in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

$[\text{N}_2]$ = Moldichte von N_2 in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

$[\text{O}_2]$ = Moldichte von O_2 in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

Die Gleichgewichtskonstante K_{NO} wird nach dem Ansatz von Arrhenius in Funktion der Temperatur beschrieben:

$$K_{\text{NO}} = 4,71 \cdot \exp\left(\frac{-94000}{RT}\right) \quad [-] \quad (4)$$

$R = 8,314 \text{ [kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

T = Temperatur in [K]

Die Gleichgewichtskonzentration von NO (= $[\text{NO}]_{\text{GG}}$) kann mit (3) und (4) in Funktion der Temperatur beschrieben werden:

$$[\text{NO}]_{\text{GG}} = 4,71 \cdot \exp\left(\frac{-11300}{T}\right) \cdot [\text{N}_2]^{0.5} \cdot [\text{O}_2]^{0.5} \quad (5)$$

Da die Gleichgewichtskonstante K_{NO} dimensionslos ist, ist Gleichung (5) für beliebige Einheiten gültig. Bei der Herleitung der Bildungsgeschwindigkeit wird diese Bedingung nicht mehr erfüllt sein. Es ist dann notwendig, die Eingabegrößen von [Vol.-%] auf $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$ und die berechneten Werte wieder auf [Vol.-%] umzurechnen. Der Vollständigkeit halber wird diese Umrechnung auch bei der Gleichgewichtsbeziehung durchgeführt. Im folgenden werden alle benötigten Umrechnungen hergeleitet.

Umrechnung zwischen Volumenkonzentration und Moldichte:

Gegeben: Volumenkonzentration (i) in [Vol.-%] (für $i = \text{N}_2, \text{O}_2$).

Nach dem Gesetz von Avogadro gilt für die Komponente i eines Gasgemisches:

$$(i) = \frac{n_i}{n} \cdot 100$$

n = Anzahl Mole des Gasgemisches

n_i = Anzahl Mole der Komponente i

Gesucht: Moldichte [i] in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

$$[i] = \frac{n_i}{V} = \frac{n}{V} \cdot \frac{n_i}{n}$$

Für ein ideales Gas gilt:

$$pV = nRT$$

$$\text{Mit } n = \frac{pV}{RT}$$

folgt für die Moldichte [i]:

$$[i] = \frac{n_i}{V} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{n_i}{n} = \frac{p}{RT} \cdot (i) \cdot 10^{-2}$$

Für Reaktionen bei Umgebungsdruck gilt:

$$p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$R = 8,314 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

eingesetzt erhält man für die Umrechnung von Volumenkonzentration (i) auf Moldichte [i]:

$$[i] = \frac{0,1218}{T} \cdot (i) \quad \text{für } i = \text{N}_2, \text{O}_2 \quad (6)$$

[i] in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

(i) in [Vol.-%]

T in [K]

Analog wird [NO] in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$ umgerechnet auf (NO) in [Vol.-%]:

$$(\text{NO}) = \frac{T}{0,1218} \cdot [\text{NO}] \quad (7)$$

Normierung auf 11 Vol.-% O_2 :

Die Konzentrationen werden auf die Bezugsgröße der Luftreinhalte-Verordnung von 11 Vol.-% O_2 normiert. Das Vorgehen ist in einer früheren Publikation beschrieben [6]. Mit der Luftüberschusszahl λ folgt:

$$(\text{NO})_{\text{bei 11 Vol.-% O}_2} = \frac{\lambda_{\text{effektiv}}}{\lambda_{\text{bei 11 Vol.-% O}_2}} (\text{NO})$$

mit

$$\lambda = \frac{21}{21 - (\text{O}_2)}$$

folgt

$$(\text{NO})_{\text{bei 11 Vol.-% O}_2} = \frac{10}{21 - (\text{O}_2)} \cdot (\text{NO}) \quad (8)$$

Der Index «bei 11 Vol.-% O_2 » wird bei den normierten Werten im folgenden weggelassen.

Umrechnung von [Vol.-%] auf $[\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}]$ berechnet als NO_2 :

Unter Annahme des idealen Gases gilt bei Standardbedingungen (Normalvolumen V_m):

$$\text{NO} = \frac{M_{\text{NO}_2}}{V_m} \cdot (\text{NO}) \cdot 10^{-2} \cdot 10^6$$

NO in $[\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}]$ berechnet als NO_2

(NO) in [Vol.-%]

$$M_{\text{NO}_2} = 46 \text{ [kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

$$V_m = 22,14 \text{ [m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}]$$

$$\text{NO} = \frac{46}{22,14} \cdot (\text{NO}) \cdot 10^4 \quad (9)$$

Die Gleichgewichtskonzentration von NO, angegeben als NO₂ in [mg · m⁻³] bei 11 Vol.-% O₂, bezogen auf das Volumen des Abgases im Normzustand (0 °C, 1013 mbar), kann mit (5), (6), (7), (8) und (9) wie folgt berechnet werden:

$$\text{NO}_{\text{GG}} = \left(\frac{46}{22,14} \right) \cdot \left(\frac{10}{21 - (\text{O}_2)} \right) \cdot \left(\frac{T}{0,1218} \right) \cdot 10^4 \cdot 4,71 \exp\left(\frac{-11300}{T}\right) \cdot \left(\frac{0,1218}{T} \cdot (\text{N}_2) \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{0,1218}{T} \cdot (\text{O}_2) \right)^{0,5} \text{ [mg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$\text{NO}_{\text{GG}} = \frac{9,79 \cdot 10^5}{21 - (\text{O}_2)} \cdot \exp\left(\frac{-11300}{T}\right) \cdot (\text{N}_2)^{0,5} \cdot (\text{O}_2)^{0,5} \text{ [mg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (10)$$

Wie bereits erwähnt wurde, heben sich in Gleichung (10) die Umrechnungen zwischen Mol-dichte und Konzentration auf (Gleichungen (5) und (6)). Bei der Herleitung der Bildungsgeschwindigkeit ist dies nicht mehr der Fall.

Bild 1 zeigt die Gleichgewichtskonzentration von NO in Funktion der Temperatur und für verschiedene O₂-Konzentrationen berechnet nach Gleichung (10). Da die Verbrennung im «Argon-Versuch» (siehe Seite 59f) bei einem Stickstoffgehalt von 2 bis 3 Vol.-% erfolgte, sind zusätzlich die Werte bei 2% N₂ eingetragen.

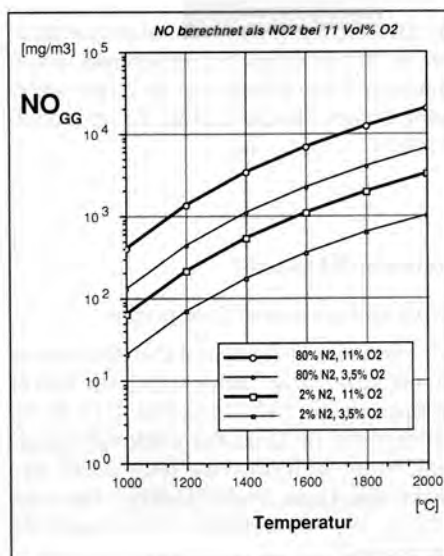


Bild 1 Gleichgewichtskonzentration von NO in Funktion der Temperatur.

Bildungsgeschwindigkeit:

Der zweite Reaktionsschritt des Zeldovich-Mechanismus (2) läuft viel schneller ab als der erste (1). Der erste Reaktionsschritt ist deshalb für die Berechnung geschwindigkeitsbestim-

mend. Bei grosser Entfernung vom Gleichgewicht, was bei den begrenzten Verweilzeiten und Temperaturen in Holzfeuerungen der Fall ist (Bild 1), kann ausserdem die Rückreaktion vernachlässigt werden. Die Bildungsgleichung von NO kann damit wie folgt hergeleitet werden:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 \cdot k_{\text{NO}} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}] \text{ [kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (11)$$

Die Temperaturabhängigkeit von k_{NO} wird mit der Arrheniusbeziehung beschrieben:

$$k_{\text{NO}} = 7 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-316000}{RT}\right) \text{ [m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (12)$$

Der Sauerstoff der Umgebungsluft liegt bei natürlichen Bedingungen in Form von molekularem Sauerstoff O₂ vor. Für die Mol-dichte des atomaren Sauerstoffs [O] wird das Sauerstoff-Dissoziationsgleichgewicht angenommen. (Unter Dissoziation versteht man die thermische Spaltung des O₂-Moleküls in O-Atome (Radikale). Radikale sind kurzlebig und unbeständig. Sie sind aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit für den Ablauf chemischer Reaktionen von grosser Bedeutung.) Das Dissoziationsgleichgewicht wird mit der Gleichgewichtskonstanten K₀ nach dem Ansatz von Arrhenius beschrieben:

$$[\text{O}] = K_0 \cdot [\text{O}_2]^{0,5} \text{ [kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$K_0 = 130 \cdot \exp\left(\frac{-245000}{RT}\right) \text{ [kmol}^{0,5} \cdot \text{m}^{-1,5}] \quad (13)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit von thermischen NO kann mit (11), (12) und (13) wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,82 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-561000}{RT}\right) \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]^{0,5} \text{ [kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (14)$$

Zur Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit von NO in [mg · m⁻³ · s⁻¹], angegeben als NO₂ bei 11 Vol.-% O₂, werden die oben hergeleiteten Umrechnungen eingesetzt. Mit (6), (7), (8), (9) und (14) folgt:

$$\frac{d\text{NO}}{dt} = \frac{1,32 \cdot 10^{18}}{21 - (\text{O}_2)} \cdot \exp\left(\frac{-67500}{T}\right) \cdot (\text{N}_2) \cdot (\text{O}_2)^{0,5} \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^{0,5} \text{ [mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (15)$$

Bild 2 zeigt die Bildungsgeschwindigkeit von NO in Funktion der Temperatur berechnet nach Formel (15). Die Konzentrationen von O₂ und N₂ sind dabei als Parameter aufgeführt. Man erkennt, dass eine Verminderung der O₂-Konzentration in der Flammenzone die NO-Bildungsgeschwindigkeit senkt. Für die NO-Konzentration ist aber vor allem die Temperatur von Bedeutung.

Die thermischen Stickoxide können nur dann durch eine Reduktion der O₂-Konzentration vermindert werden, wenn nicht gleichzeitig eine Temperaturerhöhung erfolgt.

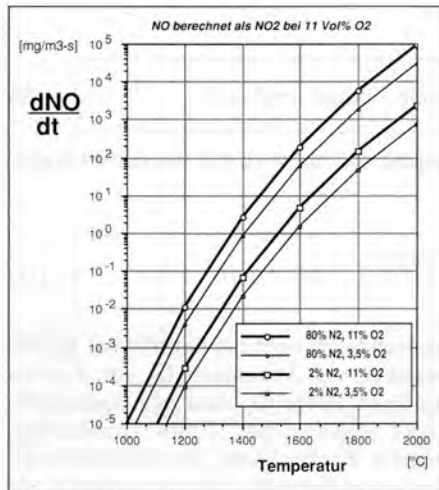


Bild 2
Bildungsgeschwindigkeit von NO in Funktion der Temperatur.

Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit

Für konstante Temperatur und konstante Konzentrationen an N₂ und O₂ kann die Bildungsgleichung von NO (15) integriert werden. Die NO-Konzentration wird in Funktion der Temperatur wie folgt beschrieben:

$$\text{NO}(t) = \frac{1,32 \cdot 10^{18}}{21 - (\text{O}_2)} \cdot \exp\left(\frac{-67500}{T}\right) \cdot (\text{N}_2) \cdot (\text{O}_2)^{0,5} \cdot t \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^{0,5} \quad (16)$$

[mg · m⁻³]

t = mittlere Verweilzeit in der Verbrennungszone in [s]

Die O₂-Konzentration nimmt während der Verbrennung entsprechend dem Sauerstoffverbrauch der Verbrennung ab. Die

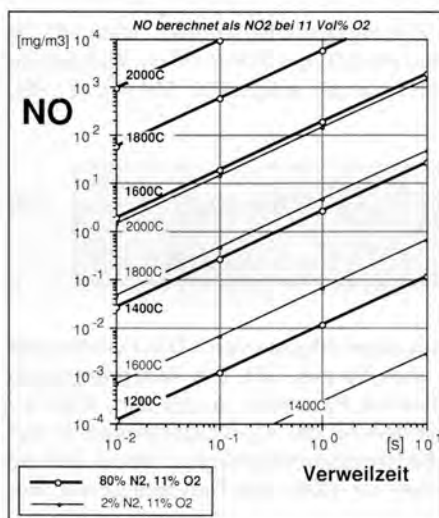


Bild 3
NO-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen in Funktion der Verweilzeit.

Annahme konstanter O₂-Konzentration ist also nur bei grossem Luftüberschuss zulässig.

Bild 3 zeigt die NO-Konzentration in Funktion der Temperatur und der Verweilzeit berechnet nach Formel (16).

Die typischen Verbrennungsbedingungen in heutigen Holzfeuerungen liegen im Bereich von 700 °C bis maximal ca. 1300 °C bei einer Verweilzeit in der Brennkammer im Bereich von 0,1 bis 1 s. Die berechneten Werte an thermischen Stickoxiden liegen dabei im Bereich bis maximal 0,1 mg/m³ bei 11 Vol.-% O₂ (Bild 3). In der Praxis weisen Holzfeuerungen aber Stickoxidemissionen im Bereich von 130 bis 260 mg/m³ auf (Bild 14).

Die nach der Reaktionskinetik zu erwartenden thermischen Stickoxide sind damit gegenüber den effektiv gemessenen Stickoxidkonzentrationen vernachlässigbar.

Prompt-Stickoxide

Prompt-Stickoxide werden in der Flammenzone bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft gebildet. Bei der Verbindung eines Stickstoffatoms mit einem Kohlenwasserstoff-Radikal wird atomarer Stickstoff freigesetzt [1]:



Dieser reagiert nach dem zweiten, schnellen Reaktionsschritt des Zeldovich-Mechanismus (2) weiter zu NO:



Zusätzlich kann die nachfolgende Oxidation von HCN zu NO führen.

Die Bildung von Prompt-Stickoxiden läuft im Bereich von Millisekunden ab und kann in Kohlenwasserstoffflammen einen namhaften Anteil ausmachen. Von Bedeutung ist auch dieser Bildungsweg nur bei sehr hohen Temperaturen. Er ist jedoch erst unzureichend erforscht.

Stickoxide aus dem Brennstoffstickstoff

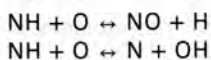
Vorkommen von Stickstoff im Holz und in Spanplatten

Im Holz ist der Stickstoff vor allem in Proteinen und Aminosäuren gebunden. Die Zersetzungs- bzw. Schmelzpunkte dieser Verbindungen liegen im Bereich von 130 °C bis 350 °C [7, 8, 9]. Der Hauptanteil des Stickstoffs in Urea-Formaldehyd-Spanplatten (UF-Spanplatten) findet sich im Urea (Harnstoff) des Leims. Der Schmelzpunkt von Urea (H₂N-CO-NH₂) liegt bei 132,7 °C. Darüber erfolgt die Zersetzung zu Cyansäure (HN=C=O) und Ammoniak (NH₃).

Die stickstoffhaltigen Verbindungen im Holz und in UF-Spanplatten werden bereits in der Entgasungszone einer Holzfeuerung thermisch zersetzt. Der Brennstoffstickstoff kann deshalb – obwohl er nur einen Bruchteil des Luftstickstoffs ausmacht – von entscheidender Bedeutung sein für die Gesamtemission an Stickoxiden.

Bildung von Stickoxiden aus dem Brennstoff-Stickstoff

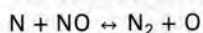
Nach heutigem Wissen verläuft die Stickoxidbildung aus dem Brennstoffstickstoff über eine Reihe von Radikalen wie NH_2 , NH , CN und N , die in der Flammenzone im Zeitgrößenbereich von 1 ms entstehen [1]. Unter Beteiligung von O- und OH-Radikalen laufen in der Flammenzone verschiedene NO-erzeugende Reaktionen ab. Wichtige Beispiele sind:



Daneben läuft auch der zweite (schnelle) Schritt des Zeldovich-Mechanismus ab:



Im weiteren laufen auch Reaktionen ab, in denen bereits gebildetes NO wieder zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird. Dabei ist vor allem folgende Reaktion von Bedeutung:



Die Stickoxidbildung aus Brennstoffstickstoff ist komplex und reaktionskinetisch erst ungenügend erforscht. Für uns ist von Interesse, dass bei der Verbrennung nicht der gesamte Brennstoffstickstoff in Stickoxide umgesetzt wird, da ein Teil zu molekularem Stickstoff reagieren oder in die Asche eingebunden werden kann.

Experimentelle Untersuchungen zur Stickoxidbildung bei der Verbrennung von Holz und UF-Spanplatten

Stickstoffbilanz bei der Verbrennung im Laborofen

In diesem Versuch wurden die Einflüsse der Temperatur und des Brennstoffstickstoffgehalts auf die Bildung von Stickoxiden untersucht. Für die Messungen wurden Buchenholz, Föhrenholz und UF-Spanplatten eingesetzt.

Stickstoffanalyse

Bei Buche und Föhre wurde gesundes, frisch geschlagenes Holz sowie gelagertes Holz von erstickter bzw. verstockter Buche und verbläuter Föhre untersucht.

Die Erstickung von Laubholz äussert sich in einer graubraunen bis roten Verfärbung, die bald nach dem Fällen auftritt. Die Verfärbung kommt dadurch zustande, dass noch lebende Zellen eine Schutzzone gegen das Eindringen von Sauerstoff bilden. Das Ersticken ist ein physiologischer Vorgang und erfolgt ohne Beteiligung von Pilzen. Pilzinfektionen können aber gleichzeitig auftreten oder der Erstickung unmittelbar folgen. Man spricht dann von Verstockung [10]. Das untersuchte Holz von gelagerter Buche war erstickt, was aufgrund der Verfärbung festgestellt werden konnte. Ob die Proben ausserdem verstockt waren konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Die Verbläuung von Föhre ist die Folge des Befalls durch Bläupilze. Durch eine sachgerechte Lagerung von gefällttem Holz können Ersticken, Verstocken und Verbläuung weitgehend vermieden werden. Um die Einflüsse dieser Vorgänge auf den Stickstoffgehalt und die Stickoxidbildung zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit entsprechende Proben in einem Laborofen verbrannt.

Die Analyse des Stickstoffgehalts erfolgte durch Mehrfachbestimmungen nach der Kjeldahl-Methode an der EMPA Dübendorf, Abteilung für anorganische Chemie. Bild 4 zeigt die Stickstoffgehalte in Rinde, äusserer Stammzone und Stammzentrum. Bei der Föhre entsprechen die äussere Stammzone dem Splint und das Stammzentrum dem Kern, während bei der Buche diese Unterscheidung nicht möglich ist. Bild 5 zeigt die mittleren Stickstoffgehalte, die aus dem Sägemehlgemisch eines radialen Schnittes durch den Stamm bestimmt wurden. Die Proben stammten von Bäumen mit einem Alter zwischen 40 und 60 Jahren.

Stickstoffgehalt n_B in [Gew%]	Rinde	äussere Stammzone	Stammzentrum
Buche gesund	0,78	0,19	0,11
Buche verstockt	0,63	0,15	0,092
Föhre gesund	0,51	0,059	0,061
Föhre verbläut	0,77	0,094	0,047

Bild 4 Stickstoffgehalte in Rinde, äusserer Stammzone und Stammzentrum der untersuchten Holzproben.

Mittlerer Stickstoffgehalt n_B	[Gew%]
Buche gesund	0,20
Buche verstockt	0,20
Föhre gesund	0,072
Föhre verbläut	0,065
UF-Spanplatten	2,85

Bild 5 Mittlere Stickstoffgehalte der Holzproben und der UF-Spanplatten.

Der Stickstoffgehalt der untersuchten Buche ist deutlich höher als derjenige der Föhre. In beiden Fällen ist die Rinde wesentlich stickstoffreicher als das Stammholz. Da die Zellteilung im Baum vom Kambium – der biologisch aktiven Schicht zwischen Rinde und Holzkörper – ausgeht, weisen die peripheren Teile des Stammes einen erhöhten Anteil an stickstoffhaltigen Aminen und Proteinen auf.

Der Stickstoffgehalt der UF-Spanplatten liegt infolge des hohen Stickstoffgehalts im Leim deutlich über demjenigen der beiden Holzarten.

Bei den Angaben des Stickstoffgehalts ist zu beachten, dass die Werte verschiedener Brennstoffe je nach Standort (Holz) und Herstellungstechnik (Spanplatten) sehr stark variieren kön-

nen. So sind auch die Zahlenwerte aus verschiedenen Literaturquellen zum Teil sehr unterschiedlich [7, 10, 11, 12, 13, 14]. Die hier ermittelten Werte können deshalb nicht ohne weiteres auf andere Fälle übertragen werden.

Versuchsaufbau

Der Laborofen ist vertikal angeordnet und mit einem keramischen Einsatzrohr ausgestattet (Bild 6). Da er elektrisch beheizt ist, können isotherme Verbrennungsbedingungen bis zu 1300 °C eingehalten werden. Die Proben werden bei Versuchsbeginn von oben auf den Keramikrost geworfen. Die Verbrennungsluft wird über einen Pressluftanschluss zugeführt. In einer Vorkammer erfolgt die Aufteilung in Primär- und Sekundärluft. Die Primärluft wird von unten durch den Keramikrost zugeführt. Die Sekundärluft wird zwischen dem Keramikrohr und der Heizspirale vorgewärmt und auf $\frac{3}{4}$ der Brennkammerhöhe mit den brennbaren Gasen gemischt.

Für die Versuche wurden lufttrockene Proben mit einer Kantenlänge von 12 mm und einer Länge von 100 bis 200 mm verwendet. Eine Beschickung umfasste drei bis vier dieser Proben. Vor dem Versuch wurde die Masse einer Charge mit einer Analysenwaage bestimmt.

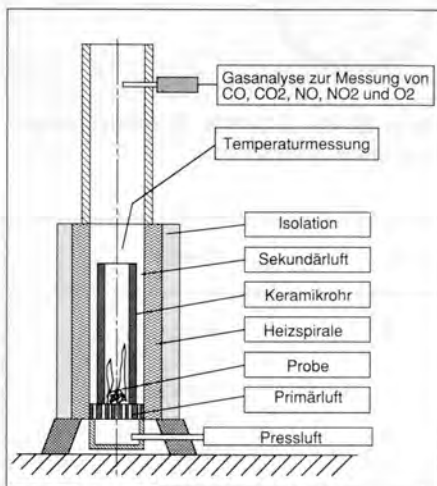


Bild 6
Elektrisch
beheizter
Laborofen
(Schnitt).



Bild 7 Versuchsanordnung mit Laborofen (links), Steuerung (Mitte) und Rauchgasanalyse (rechts).

Ein Teilstrom der Rauchgase wurde über eine beheizte Messgasleitung der Gasanalyse zugeführt (Bild 7). Die Messung umfasste folgende Komponenten:

Messgröße	Messprinzip
CO und CO ₂	Nicht-dispersive Infrarot-Analysatoren (NDIR)
NO und NO ₂	Chemiluminiszenzdetektoren (CLD)
O ₂	Paramagnetismus

Die Verbrennungstemperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Der Verbrennungsvorgang im Laborofen ist vergleichbar mit dem Abbrand einer handbeschickten Holzfeuerung. Auf eine kurze Anfahrphase mit erhöhten Kohlenmonoxidemissionen folgt die Phase intensivster Verbrennung. Dabei sind der Luftüberschuss und der Kohlenmonoxidgehalt minimal, während die Stickoxide einen Maximalwert erreichen. In der Ausbrandphase steigen der Luftüberschuss und der Kohlenmonoxidgehalt wieder an, die Stickoxide nehmen ab.

Umwandlungsgrad des Brennstoffstickstoffs

Für eine übersichtliche Darstellung der Resultate wird der Umwandlungsgrad U des Brennstoffstickstoffs eingeführt:

Umwandlungsgrad U = Verhältnis der effektiv emittierten Stickoxidmenge zu der Menge Stickoxide, die bei einer vollständigen Umsetzung des Brennstoffstickstoffs gebildet wird.

Ein Umwandlungsgrad unter 100% bedeutet, dass *maximal* U [%] des Brennstoffstickstoffs umgewandelt worden sind. Der Umwandlungsgrad gibt dabei aber keinen Hinweis auf den Anteil der Stickoxide aus dem Luftstickstoff. Falls der Umwandlungsgrad 100% übersteigt, sind bei der Verbrennung Stickoxide aus dem Luftstickstoff gebildet worden.

Für die Auswertung wird der Umwandlungsgrad auf zwei Arten bestimmt:

Der *integrale Umwandlungsgrad* U_i wird ermittelt aus den Gesamt mengen Stickstoff und Kohlenstoff, die während eines Versuchs freigesetzt werden:

$$U_i = \frac{\frac{m_{N,RG}}{m_{C,RG}}}{\frac{m_{N,B}}{m_{C,B}}} \quad (17)$$

- $m_{N,RG}$ = Masse N in den Stickoxiden eines Versuchs
- $m_{C,RG}$ = Masse C in den Rauchgasen eines Versuchs
- $m_{N,B}$ = Masse N im Brennstoff eines Versuchs
- $m_{C,B}$ = Masse C im Brennstoff eines Versuchs

Für die Berechnung von U_i werden die Massenströme über die Versuchsdauer integriert. Unter Annahme des idealen Gases ergibt die Summe der Volumenanteile an NO und NO₂ die Gesamtmission an Stickoxiden:

$$m_{N,RG} = \frac{M_N}{V_m} \int_{t_{\alpha}}^{t_{\beta}} \dot{V}_{RG}(t) \cdot [(NO(t)) + (NO_2(t))] dt \quad (18)$$

Unter Vernachlässigung von Russ und Kohlenwasserstoffen gilt analog für die Emission an Kohlenstoff:

$$m_{C,RG} = \frac{M_C}{V_m} \int_{t_{\alpha}}^{t_{\beta}} \dot{V}_{RG}(t) \cdot [(CO(t)) + (CO_2(t))] dt \quad (19)$$

mit den Konstanten

$$\begin{aligned} M_N &= \text{Molmasse von Stickstoff} &= 14 \text{ [kg} \cdot \text{kmol}^{-1}] \\ M_C &= \text{Molmasse von Kohlenstoff} &= 12 \text{ [kg} \cdot \text{kmol}^{-1}] \\ V_m &= \text{Normalvolumen} &= 22,14 \text{ [m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}] \end{aligned}$$

und den Messgrößen

$$\begin{aligned} \dot{V}_{RG}(t) &= \text{Volumenstrom der trockenen Rauchgase in} \\ &\quad \text{[m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ bei Standardbedingungen} \\ t_{\alpha} &= \text{Versuchsbeginn (Zeit in [s])} \\ t_{\beta} &= \text{Versuchsende (Zeit in [s])} \\ (NO(t)) &= \text{NO-Konzentration in [Vol.-%] in Funktion der Ver-} \\ &\quad \text{suchszeit} \\ (NO_2(t)) &= \text{NO}_2\text{-Konzentration in [Vol.-%] in Funktion der Ver-} \\ &\quad \text{suchszeit} \\ (CO(t)) &= \text{CO-Konzentration in [Vol.-%] in Funktion der Ver-} \\ &\quad \text{suchszeit} \\ (CO_2(t)) &= \text{CO}_2\text{-Konzentration in [Vol.-%] in Funktion der Ver-} \\ &\quad \text{suchszeit} \end{aligned}$$

Für eine vollständige Verbrennung gilt (siehe Verbrennungsgleichung von Holz [6]):

$$\dot{V}_{RG}(t) = \text{konstant} \quad (20)$$

Zur Bestimmung des Umwandlungsgrades ist die Messung von \dot{V}_{RG} somit nicht erforderlich.

Der integrale Umwandlungsgrad kann mit (17), (18), (19) und (20) wie folgt bestimmt werden:

$$U_i = \frac{c_B \cdot M_N \int_{t_{\alpha}}^{t_{\beta}} [(NO(t)) + (NO_2(t))] dt}{n_B \cdot M_C \int_{t_{\alpha}}^{t_{\beta}} [(CO(t)) + (CO_2(t))] dt} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} c_B &= \text{Kohlenstoffgehalt im Brennstoff in [Gew.-%]} \\ n_B &= \text{Stickstoffgehalt im Brennstoff in [Gew.-%]} \end{aligned}$$

Für n_B wird der mittlere Stickstoffgehalt des Brennstoffs eingesetzt (Bild 5). Im Gegensatz zum Stickstoffgehalt sind die Unterschiede beim Kohlenstoffgehalt gering. Für die Berechnung werden folgende Literaturwerte eingesetzt [10, 11]:

$$\begin{aligned} \text{Buche:} & \quad c_B = 49,0 \text{ Gew.-%} \\ \text{Föhre:} & \quad c_B = 50,2 \text{ Gew.-%} \\ \text{UF-Spanplatten:} & \quad c_B = 48,0 \text{ Gew.-%} \end{aligned}$$

Die gemessenen Konzentrationen $(NO(t))$, $(NO_2(t))$, $(CO(t))$ und $(CO_2(t))$ wurden mit einem Linienschreiber aufgezeich-

net. Die Berechnung des integralen Umwandlungsgrades U_i erfolgte durch grafische Integration der Messkurven mit einem Digitizer. (Falls eine numerische Datenerfassung zur Verfügung steht, erfolgt die Integration durch Summation der Einzeldaten.)

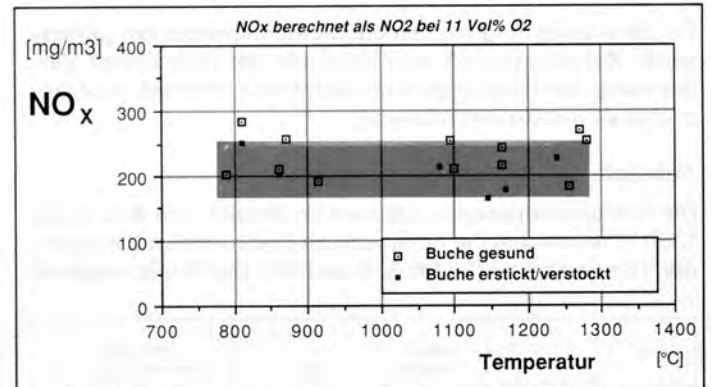


Bild 8 Stickoxidemissionen bei der Verbrennung von Buche in Funktion der Temperatur.

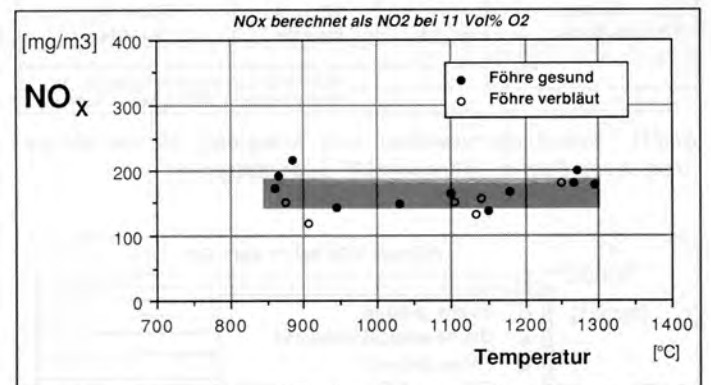


Bild 9 Stickoxidemissionen bei der Verbrennung von Föhre in Funktion der Temperatur.

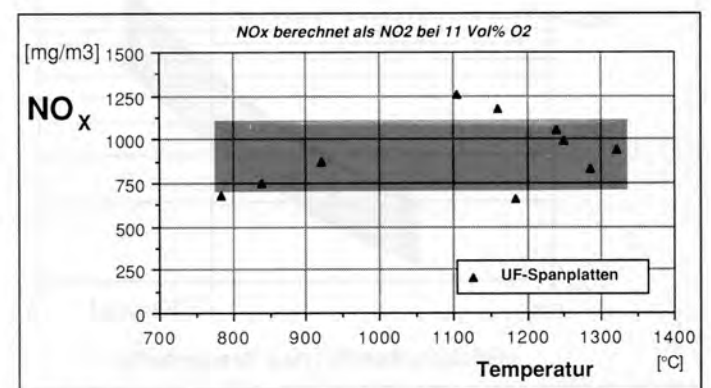


Bild 10 Stickoxidemissionen bei der Verbrennung von UF-Spanplatten in Funktion der Temperatur.

Der *momentane Umwandlungsgrad* U_m wird berechnet aus den Konzentrationen an Stickstoff und Kohlenstoff zu einem bestimmten Zeitpunkt t :

$$U_m = \frac{c_B \cdot M_N \cdot [(NO(t)) + NO_2(t)]}{n_B \cdot M_C \cdot [(CO(t)) + CO_2(t)]} \quad (22)$$

Für die Auswertung werden die Momentanwerte der gemessenen Konzentrationen zum Zeitpunkt der intensivsten Verbrennung berücksichtigt (Luftüberschuss minimal, Konzentration an Stickoxiden maximal).

Resultate

Die Stickoxidemissionen nehmen im Bereich von 800 °C bis 1300 °C bei keinem der untersuchten Brennstoffe mit steigender Temperatur zu (Bilder 8, 9 und 10). Der Stickoxidgehalt

	Anzahl Versuche [-]	NO _x [mg/m ³] ¹⁾	integraler Umwandlungsgrad U _i [%]
Buche gesund	12	231 ±15%	36,0 ±12%
Buche verstockt	6	206 ±16%	30,7 ±12%
Föhre gesund	11	173 ±14%	67,3 ±10%
Föhre verbläut	6	149 ±14%	67,2 ±14%
UF-Spanplatten	12	921 ±22%	8,4 ±14%

Mittelwerte ± Standardabweichung in %
¹⁾ NO_x berechnet als NO₂ bei 11 Vol% O₂

Bild 11 Stickoxidemissionen und integraler Umwandlungsgrad U_i von Buche, Föhre und UF-Spanplatten.

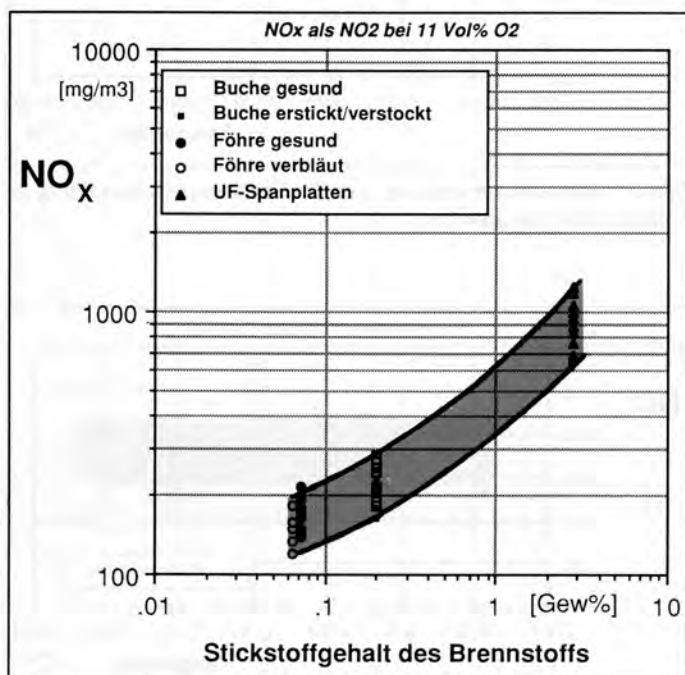


Bild 12 Stickoxidemissionen in Funktion des Brennstoffstickstoffgehalts.

der Rauchgase zeigt aber eine deutliche Zunahme mit zunehmendem Stickstoffgehalt des Brennstoffs (Bilder 11 und 12).

Zwischen dem integralen Umwandlungsgrad U_i und dem momentanen Umwandlungsgrad U_m konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Im folgenden ist deshalb nur der integrale Umwandlungsgrad U_i dargestellt.

Der Umwandlungsgrad des Brennstoffstickstoffs liegt in allen Versuchen deutlich unter 100%. **Es wird also nie aller Stickstoff zu Stickoxiden umgewandelt.** Im weiteren nimmt der Umwandlungsgrad des Brennstoffstickstoffs mit zunehmendem Stickstoffgehalt deutlich ab (Bild 13). **Bei hohem Stickstoffgehalt des Brennstoffs werden also mehr Stickoxide gebildet als bei tiefem, aber nicht proportional zum Stickstoffgehalt.**

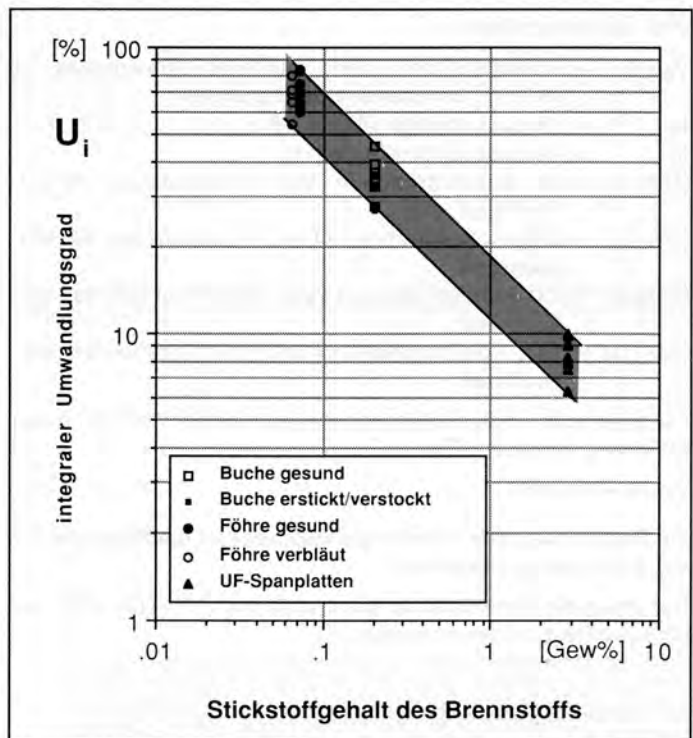


Bild 13 Integraler Umwandlungsgrad in Funktion des Brennstoffstickstoffgehalts.

Stickoxidemissionen unter Praxisbedingungen

Bild 14 zeigt einen Vergleich der Stickoxidemissionen des Laborofens mit denjenigen verschiedener Holzfeuerungen.

Bei der Verbrennung von Laubholz liegen die Stickoxidwerte des Laborofens im Mittelfeld. Die Bedingungen im Laborofen sind also mit denjenigen in Holzfeuerungen vergleichbar. Bei der Verbrennung von UF-Spanplatten weist der Laborofen höhere Werte auf. Es muss allerdings beachtet werden, dass im Laborofen die Maximalwerte zum Zeitpunkt der intensivsten Verbrennung angegeben sind. Die Zahlenwerte der Holzfeuerungen sind hingegen Mittelwerte über längere Phasen stationärer Verbrennung. Im Laborofen war die Versuchsdauer für eine sinnvolle Mittelwertbildung zu kurz.

Bei Messungen an Holzfeuerungen kann mit steigender Temperatur oft eine Zunahme der Stickoxidemissionen beobachtet werden. Dies scheint auf die Bildung thermischer Stickoxide

Feuerung	NO _x in [mg/m ³] ¹⁾		$\frac{\text{NO}_x \text{ (UF-Spanplatten)}}{\text{NO}_x \text{ (Holz)}}$
	Holz ²⁾	UF-Spanplatten	
handbeschildet:			
Feuerung 1	218	406	1,9
Feuerung 2	165		
Feuerung 3	263	598	2,1
Feuerung 4	162		
Feuerung 5	178		
Feuerung 6	166		
automatisch:			
Feuerung 7	126	463	3,7
Feuerung 8	228		
Feuerung 9	227		
Feuerung 10	181		
Laborofen	231	921	4,0

¹⁾ NO_x berechnet als NO₂ bei 11 Vol% O₂ ²⁾ Buche bzw. Laubholz

Bild 14 Stickoxidemissionen des Laborofens im Vergleich zu Holzfeuerungen bei der Verbrennung von Laubholz und UF-Spanplatten [4].

hinzuweisen, was im Widerspruch steht zu den Resultaten von Theorie und Laborversuchen. Die Temperaturerhöhung ist aber meistens eine Folge der Reduktion des Luftüberschusses. Im Bereich grosser Luftüberschusszahlen wird dadurch eine Verbesserung des Ausbrands erreicht. Die Konzentrationen an unverbrannten Schadstoffen werden dabei gesenkt. Da Stickoxide an Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie an Kohle- und Russpartikeln reduziert werden, ist bei deren Minderung gleichzeitig eine Erhöhung der Stickoxide festzustellen. Die Stickoxide nehmen somit nicht wegen der Temperaturerhöhung, sondern wegen der geringeren Konzentration an unverbrannten Stoffen zu.

Bild 15 zeigt diese Abhängigkeit am Beispiel der Verbrennung in einem Stückholzkessel mit unterem Abbrand: Die Stickoxide weisen eine signifikante Gegenläufigkeit zu den Emissionen an Kohlenmonoxid auf. Im Bereich $\lambda > 1,6$ ist die (vermeintliche) Abhängigkeit der Stickoxide von der Verbrennungstemperatur festzustellen. Im Bereich $\lambda < 1,6$ nehmen die Stickoxide infolge des höheren Kohlenmonoxidgehaltes wieder ab, obwohl die Temperatur mit sinkendem Luftüberschuss weiter ansteigt. Für die Stickoxidemissionen ist somit nicht die Temperatur, sondern der Kohlenmonoxidgehalt massgebend.

Der «Argon-Versuch»: Verbrennung unter Ausschluss von Luftstickstoff

Um den Anteil der Stickoxide aus dem Luftstickstoff unter Praxisbedingungen zu untersuchen, wurde in einer handbeschildeten Stückholzfeuerung ein Versuch unter Ausschluss von Luftstickstoff durchgeführt [4]. Die Feuerung wurde abgedichtet

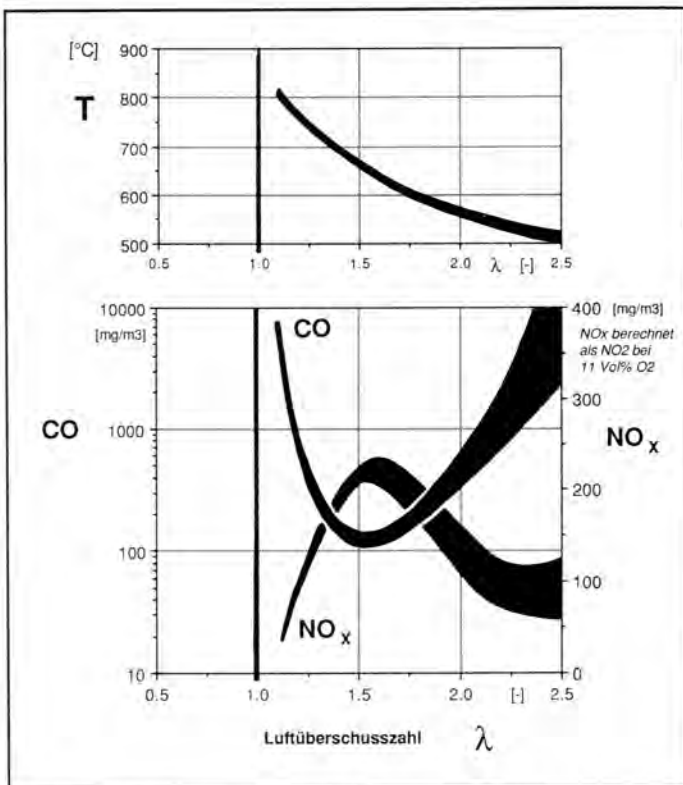


Bild 15 Verbrennungstemperatur (oben), Kohlenmonoxid und Stickoxide (unten) in Funktion der Luftüberschusszahl in einem Stückholzkessel mit unterem Abbrand [4].

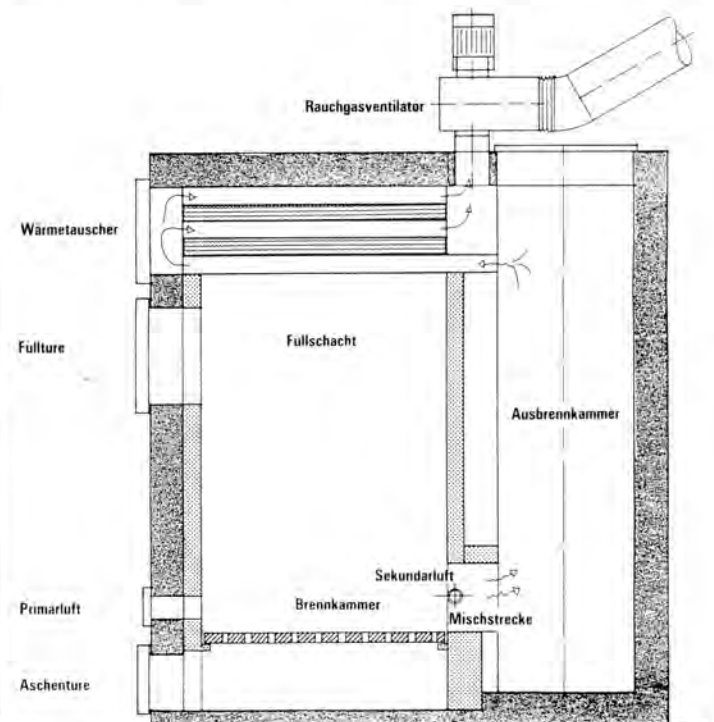


Bild 16 Stückholzfeuerung mit unterem Abbrand und Rauchgasventilator.

und anstelle der Verbrennungsluft mit einem Gemisch von Argon und Sauerstoff aus Druckflaschen versorgt. Der Stickstoff wurde also durch ein Edelgas ersetzt, welches nicht an der Verbrennung teilnimmt. Als Brennstoff wurde trockenes Buchenholz verwendet. Die Feuerung verfügte über einen Rauchgasventilator und entsprach konstruktiv einem unteren Abbrand (Bild 16).

Während des Versuchs wurde der Argonanteil entsprechend dem Stickstoffanteil der Umgebungsluft eingestellt. Bild 17 zeigt den zeitlichen Verlauf des Versuchs. Die Verbrennung erfolgte während der ersten 30 Minuten mit Umgebungsluft. In der Zeit von 30 bis 60 Minuten wurde die Feuerung mit dem Argon/Sauerstoff-Gemisch versorgt, danach wieder mit Umgebungsluft.

Der Versuchsverlauf zeigt, dass die Stickoxide bei der Verbrennung unter Stickstoffausschluss nicht absinken (Bild 17). Dass

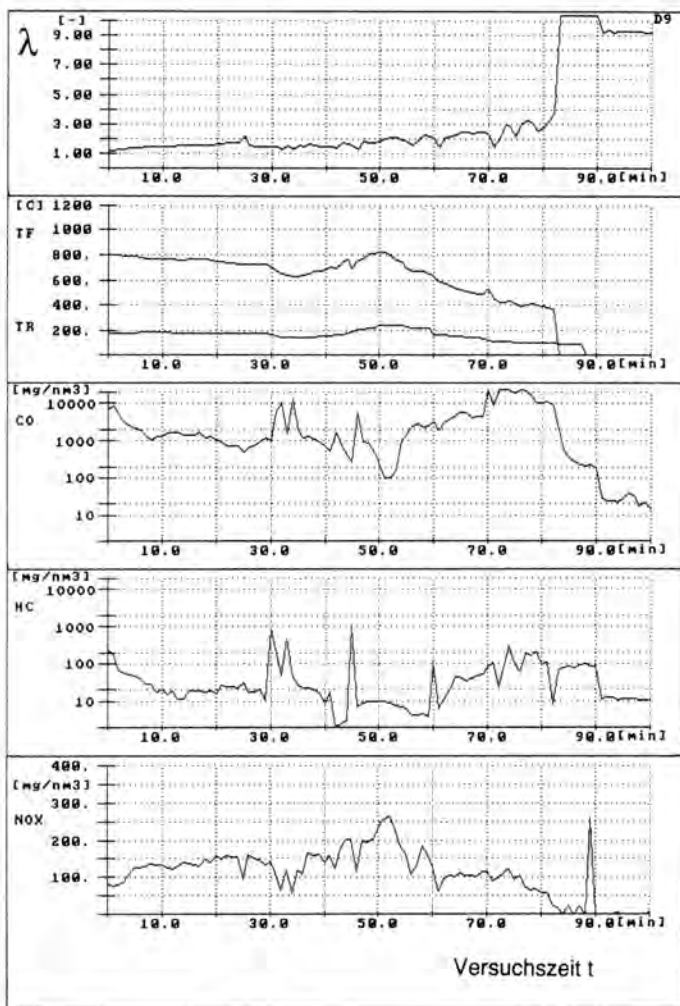


Bild 17 Zeitlicher Verlauf der Verbrennung von Buchenholz mit Luft (von 0 bis 30 min und ab 60 min) und mit Argon/Sauerstoff-Gemisch (von 30 bis 60 min).

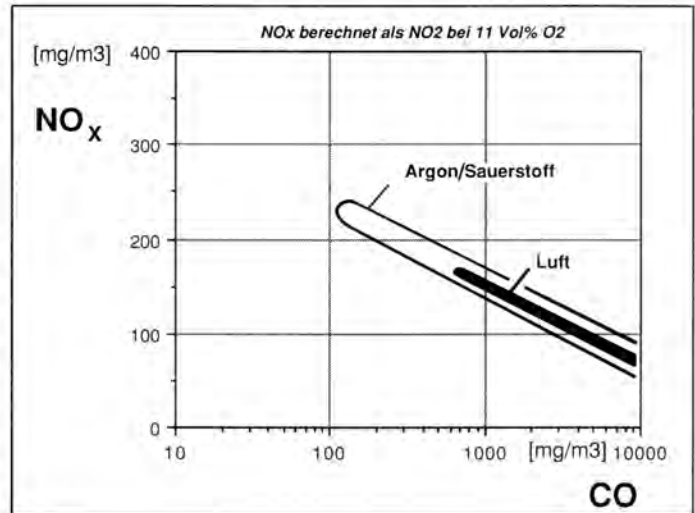


Bild 18 Stickoxidemissionen in Funktion des Kohlenmonoxidgehalts bei der Verbrennung mit Luft und mit Argon/Sauerstoff-Gemisch.

sie kurzzeitig sogar ansteigen, ist eine Folge der tiefen Kohlenmonoxidwerte während dieser Phase. Die Reduktion der Stickoxide an Kohlenmonoxid ist dabei eingeschränkt. Bild 18 verdeutlicht dies: Die Kurven «Stickoxide in Funktion des Kohlenmonoxids» der Versuche mit Luft und mit Argon/Sauerstoff liegen übereinander. Die Emission an Stickoxiden ist also bei gleicher Kohlenmonoxidkonzentration gleich gross.

Trotz Abdichtung der Feuerung konnte mit Hilfe der Gaschromatographie noch eine Restmenge von 2 bis 3 Vol.-% molekularem Stickstoff in den Rauchgasen nachgewiesen werden. Bei der Theorie der Stickoxidbildung wurde aber gezeigt, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Stickoxide aus dem Luftstickstoff proportional ist zur Molekdichte an molekularem Stickstoff. Eine Reduktion von 80 Vol.-% auf 2 Vol.-% führt somit auch zu einer entsprechenden Reduktion der Stickoxide aus molekularem Stickstoff. Die Restmenge von 2 Vol.-% Stickstoff ist somit nicht von Bedeutung. Vergleiche dazu die Kurven der berechneten Stickoxidwerte bei einem Stickstoffgehalt von 2% in Bild 1, Bild 2 und Bild 3.

Es kann deshalb angenommen werden, dass der Hauptteil der Stickoxide unter diesen Bedingungen aus dem Holzstickstoff stammt.

Zusammenfassung

Die Kinetik der Stickoxidbildung deutet darauf hin, dass in heutigen Holzfeuerungen praktisch keine thermischen Stickoxide aus dem Luftstickstoff entstehen. Messungen in einem Laborofen bestätigen dies: Bei gleichbleibenden Verbrennungsbedingungen weisen die Stickoxide keine Temperaturabhängigkeit auf. Weiter zeigt die Stickstoffanalyse des Brennstoffs, dass der im Holz enthaltene Stickstoff zur Bildung der Stickoxide ausreicht.

Der Stickstoffgehalt des Brennstoffs hat einen massgebenden Einfluss auf die Stickoxidemissionen. Ein Verbrennungsversuch unter Ausschluss von Luft zeigt, dass die Stickoxide bei Abwesenheit von Luftstickstoff nicht abnehmen. Der Luftstickstoff ist somit nicht hauptverantwortlich für die Bildung der Stickoxide.

Es kann deshalb angenommen werden, dass die Stickoxide bei der Holzverbrennung hauptsächlich aus dem Holzstickstoff stammen. Thermische Stickoxide und Prompt-Stickoxide aus dem Luftstickstoff sind von untergeordneter Bedeutung.

Die bei Messungen in der Praxis oft zu beobachtende Korrelation zwischen Verbrennungstemperatur und Stickoxiden ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Temperatur meistens die Kohlenmonoxidkonzentrationen gesenkt werden. Da Stickoxide bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid reduziert werden, führt die Abnahme der Kohlenmonoxidkonzentration gleichzeitig zu einer Zunahme der Stickoxide.

Schlussfolgerungen

Da die thermischen Stickoxide bei der Holzverbrennung von untergeordneter Bedeutung sind, müssen Massnahmen zur Stickoxidminderung nicht in erster Linie eine Temperaturreduktion zum Ziel haben.

Die Gegenläufigkeit von Kohlenmonoxid- und Stickoxidemissionen weist hingegen auf einen möglichen Weg zur Stickoxidminderung hin: Wenn es gelingt, nach der Entgasung die bereits gebildeten Stickoxide in einer ersten Verbrennungsstufe bei der Reaktion mit unverbrannten Stoffen zu reduzieren, so können die Emissionen an Stickoxiden insgesamt gesenkt werden. («Reduktion» bedeutet in diesem Zusammenhang das Gegenteil von «Oxidation», also den Vorgang der Abspaltung eines Sauerstoffatoms oder -moleküls. Die chemische Reduktion der Stickoxide führt in unserem Fall zu einer Stickoxidminderung oder zu einer *mengenmässigen Reduktion* derselben.)

Für die *chemische Reduktion* sind bei der Holzverbrennung vor allem die Komponenten Kohlenmonoxid, Wasserstoff und teilweise auch Holzkohle von Bedeutung. Die Oxidation dieser Stoffe (ausgenommen der nicht flüchtigen) mit Luftstickstoff muss vor und in der stickoxidreduzierenden Zone verhindert werden. Dazu sind stark unterstöchiometrische Bedingungen notwendig, das heisst, die Luftüberschusszahl muss in dieser Zone deutlich unter eins sein. Weiter muss für die bereits gebildeten Stickoxide eine gewisse Aufenthaltszeit in dieser Zone garantiert werden.

Technische Möglichkeiten zur Stickoxidminderung

Stufenverbrennung

Erfahrungen bei der Verbrennung von Kohle in Wirbelschichtfeuerungen zeigen, dass die Effizienz der Stickoxidreduktion von der Luftüberschusszahl der Primärluft abhängig ist [15]. Mit

der Stufenverbrennung können dort die Stickoxide, die zum Hauptteil aus dem Brennstoffstickstoff stammen, entscheidend gesenkt werden. Die Luftzufuhr erfolgt aufgeteilt auf mehrere Zonen der Wirbelschicht, wobei die Luftüberschusszahl der Primärluft bei Werten um 0,5 liegt.

Durch die Stufenverbrennung mit der Aufteilung in Entgasungs-, Reduktions- und Oxidationszone können die Stickoxide bei der Holzverbrennung möglicherweise gesenkt werden.

Moderne Holzfeuerungen berücksichtigen in der Konstruktion die Auftrennung in Entgasungs- und Oxidationszone. Durch diese *zweistufige Verbrennung* können bei richtiger Betriebsweise geringe Emissionen an unverbrannten Schadstoffen erreicht werden. Die Stickoxidemissionen liegen dabei aber nicht tiefer als in einfachen Feuerungssystemen. Die Reduktion der Stickoxide ist in heutigen Feuerungen bei vollständiger Verbrennung nicht mehr wirksam, weil die Oxidationszone direkt der Entgasungszone nachgeschaltet ist, und weil der Luftüberschuss in der Entgasungszone zu gross ist (die Luftüberschusszahl der Primärluft ist nahe bei eins oder grösser als eins).

Ob durch die *dreistufige Verbrennung* die Stickoxidemissionen von Holzfeuerungen gesenkt werden können, muss durch Versuche abgeklärt werden. Konstruktiv kann versucht werden, nach der Entgasungszone eine Reduktionszone vorzusehen. Die Verbrennungsluft zur Oxidation darf dabei erst nach der Reduktionszone in Form von Sekundärluft (allenfalls Tertiärluft oder noch weitergehende Auftrennung) zugeführt werden.

Verhinderung von Kernzonen

Vor der Oxidationszone einer Holzfeuerung werden die brennbaren Gase mit der Verbrennungsluft (Sekundärluft) gemischt. Mischstrecke und Nachbrennkammer sollten dabei so angeordnet sein, dass keine heisse Kernzone gebildet, sondern das brennbare Gemisch über eine grosse Fläche verteilt wird. In einer gut gemischten diffusen Flamme kann eine vollständige Verbrennung erreicht werden, ohne dass zusätzlich thermische Stickoxide gebildet werden.

Rauchgasrezirkulation

Die Rezirkulation von Rauchgasen führt zu einer Verminderung der Verbrennungstemperatur und der Sauerstoffkonzentration in der Feuerung. Die Bildung thermischer Stickoxide – die allerdings bei der Holzverbrennung nicht von Bedeutung sind – kann damit verringert werden. In der Reduktionszone können Temperatursenkung und Sauerstoffmangel, aber auch eine *vorzeitige Oxidation* der unverbrannten Stoffe verhindern und so dazu beitragen, die Bedingungen für die Reduktion der Stickoxide an unverbrannten Stoffen einzuhalten. Die Rauchgasrezirkulation kann möglicherweise auch bei der Holzverbrennung zu einer Stickoxidminderung führen, wobei insbesondere die Kombination mit der Stufenverbrennung untersucht werden sollte. Die Rauchgase müssen dabei in die Entgasungs- oder die Reduktionszone zurückgeführt werden. In der anschliessenden Oxidationszone muss dann die für eine vollständige Verbrennung notwendige Temperatur gewährleistet werden.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
Notation der verwendeten Konzentrationen		
[i]	Moldichte der Komponente i	[kmol · m ⁻³]
(i)	Volumenkonzentration der Komponente i	[Vol.-%]
i	Volumenkonzentration der Komponente i	[mg · m ⁻³]
Komponenten für i		
N	Stickstoffatom	
NO	Stickstoffmonoxid	
NO ₂	Stickstoffdioxid	
NO _x	Stickoxide NO und NO ₂	
N ₂	Stickstoff (molekular)	
O	Sauerstoffatom	
O ₂	Sauerstoff (molekular)	
Kinetische Konstanten		
K _{NO}	Gleichgewichtskonstante von NO	[-]
k _{NO}	Geschwindigkeitskonstante von NO	[m ³ · kmol ⁻¹ · s ⁻¹]
K _O	Gleichgewichtskonstante von O	[kmol ^{0,5} · m ^{-1,5}]
Weitere Grössen		
c _B	Kohlenstoffgehalt im Brennstoff	[Gew.-%]
CO	Kohlenmonoxid	[mg · m ⁻³]
HC	Gesamtkohlenwasserstoffe	[mg · m ⁻³]
$\frac{d[\text{NO}]}{dt}$	Bildungsgeschwindigkeit von NO	[kmol · m ⁻³ · s ⁻¹]
$\frac{d\text{NO}}{dt}$	Bildungsgeschwindigkeit von NO	[mg · m ⁻³ · s ⁻¹]
λ	Luftüberschusszahl	[-]
m _{N,RG}	Masse N in den Rauchgasen	[kg]
m _{C,RG}	Masse C in den Rauchgasen	[kg]
m _{N,B}	Masse N im Brennstoff	[kg]
m _{C,B}	Masse C im Brennstoff	[kg]
M _N	Molmasse von Stickstoff	[kg · kmol ⁻¹]
M _{NO₂}	Molmasse von NO ₂	[kg · kmol ⁻¹]
M _C	Molmasse von Kohlenstoff	[kg · kmol ⁻¹]
NO _{GG}	Gleichgewichtskonzentration von NO	[mg · m ⁻³]
n	Anzahl Mole des Gasgemisches	[-]
n _i	Anzahl Mole der Komponente i	[-]
n _B	Stickstoffgehalt im Brennstoff	[Gew.-%]
p	Druck	[N · m ⁻²]
R	Universelle Gaskonstante	[kJ · kmol ⁻¹ · K ⁻¹]
t	Verweilzeit	[s]
t _α	Versuchsbeginn	[s]
t _β	Versuchsende	[s]
T	Temperatur	[K]
T _F	Flammtemperatur	[°C]
T _R	Rauchgastemperatur	[°C]
U	Umwandlungsgrad des Brennstoffstickstoffs	[-] bzw. [%]
U _i	integraler Umwandlungsgrad	[-] bzw. [%]
U _m	momentaner Umwandlungsgrad	[-] bzw. [%]
V	Volumen	[m ³]
V _{RG}	Volumenstrom der Rauchgase	[m ³ · s ⁻¹]
V _m	Normalvolumen	[m ³ · kmol ⁻¹]

Literatur

- [1] Leuckel W., Römer R.: Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen, VDI-Bericht Nr. 346, 1979
- [2] Blumer U.: Zur Stickoxid- und Kohlenmonoxidbildung in ölgefeuerten Kesseln mit hoher Brennraumbelastung, Diss. ETH Nr. 5315
- [3] Zeldovich J.: The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions, Acta Physicochimica URSS 21, 1946
- [4] Nussbaumer Th.: Emissionen von Holzfeuerungen, Schlussbericht NFP 12-Projekt Nr. 4.971.0.86.12, Institut für Energietechnik, ETH Zürich 1988
- [5] Nussbaumer Th.: Quelle von Stickoxiden bei der Holzverbrennung, Abschlussarbeit Kaderkurs Holz, Impulsprogramm Holz, Institut für Wald- und Holzforschung, ETH Zürich 1987
- [6] Nussbaumer Th., Kerschbaumer D.: Normierung und Mittelwertbildung von Emissionsmessdaten, «HeizungKlima» Nr. 11, 1987
- [7] Blazej A. et al.: Chemie des Holzes, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1979
- [8] Karrer P.: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1958
- [9] Karrer P.: Lehrbuch der organischen Chemie, 12. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954
- [10] Bosshard H. H.: Holzkunde, Band 2, 2. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel 1984
- [11] Marutzky R., Schriever E.: Emissionen bei der Verbrennung von Holzspanplattenresten, Holz als Roh- und Werkstoff Nr. 44, 1986
- [12] Kürschner K.: Chemie des Holzes, 2. Auflage, Technischer Verlag Herbert Cram, Berlin 1966
- [13] Browning B. L. et al. (Ed): The Chemistry of Wood, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York/London 1963
- [14] Hägglund E.: Chemistry of Wood, Academic Press Inc., New York 1951
- [15] Reh L.: Fluidized Bed Combustion of Solid Fuels, International Flame Research Foundation, Course Combustion of Solid Fuels, Noordwijkerhout, Netherlands 23. 9. 88

Die Studie «Emissionen von Holzfeuerungen» [4], die im Rahmen des NFP 12, «Holz, erneuerbare Rohstoff- und Energiequelle» des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt wurde, kann beim Verfasser bezogen werden (300 Seiten, Fr. 20.-). Adresse: Thomas Nussbaumer, Institut für Energietechnik, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich.