

5 Verbrennungsprozesse

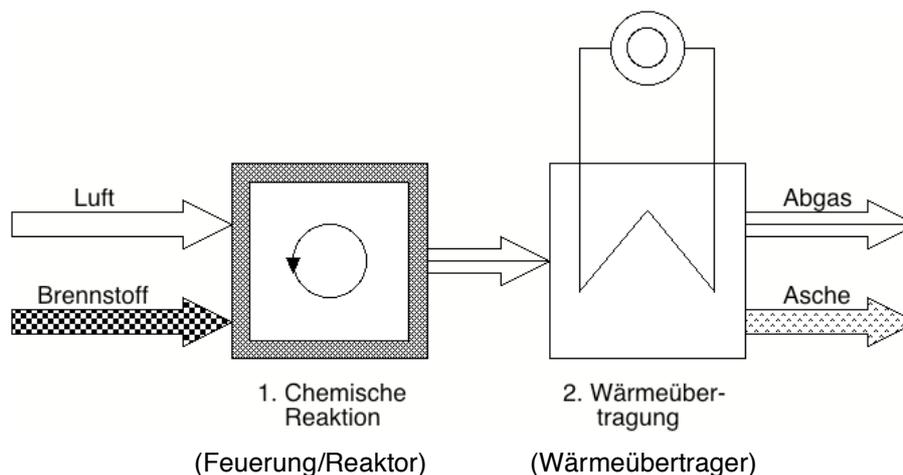
5.1 Bedeutung und Definition der Verbrennung

Die Bändigung des Feuers – und damit die Nutzbarmachung der Verbrennung – war für die Entwicklung der Menschheit von einschneidender Bedeutung, möglicherweise ist sie gar verantwortlich für den Beginn der Zivilisation ('Am Anfang war das Feuer!'). Da die Verbrennung einer der ältesten technischen Prozesse ist, sind die Verbrennungssysteme – z.B. die Verbrennungskraftanlagen – zum Teil zu einer hohen Reife entwickelt. Obwohl auch zahlreiche andere Verfahren zur Energiebereitstellung existieren, hat die Bedeutung der Verbrennung für die Energieversorgung in den letzten Jahrzehnten keinesfalls abgenommen. Im Gegenteil beweist der stetig wachsende Verbrauch von Brenn- und Treibstoffen nur zu deutlich, dass die Verbrennung für unsere Gesellschaft auch in Zukunft von zentraler Bedeutung sein wird.

Die Verbrennung ist *der* Prozess bei Energieumwandlungen, bei welchem eine **stoffliche Änderung** eintritt. Wie bereits gezeigt wurde, decken die fossilen Energieträger (78%) und die Biomasse (11%) zusammen rund 90% des Weltenergieverbrauchs ab. Da fossile und biogene Brennstoffe fast ausschließlich durch Verbrennung umgewandelt werden, basiert unsere Energieversorgung somit zu rund 90% auf Verbrennungsprozessen. Da diese Prozesse gleichzeitig mitverantwortlich sind für den Hauptteil der anthropogen freigesetzten Luftschadstoffe, werden in diesem Kapitel die Grundlagen der Verbrennungstechnik vermittelt. Auf spezielle Aspekte der einzelnen Energieträger wird in den folgenden Kapiteln zum Teil noch vertieft eingegangen.

Die Verbrennung ist eine **thermochemische Reaktion**, nämlich die (exotherme) Oxidation eines Brennstoffs mit Sauerstoff. Die Feuerung kann somit auch als Reaktor bezeichnet werden. In technischen Anwendungen wird als Oxidationsmittel meistens Luft eingesetzt. Die Oxidation (des Brennstoffs) ist mit einer Elektronenabgabe verbunden. Das Oxidationsmittel wird reduziert und nimmt Elektronen auf. Oxidation und Reduktion laufen örtlich nicht getrennt ab.

Verbrennung mit Luft: Brennstoff + Luft → Abgas + Asche + Wärme



5.2 Anwendungen der Verbrennung

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Verbrennung sind Heizen, Kraftherzeugung, z.B. zum Transport, Energiebereitstellung zur Produktion von Gütern, sowie die Entsorgung ausgedienter Güter (am Ende der Kette steht somit wiederum die Verbrennung!). Wird die Verbrennung ausschliesslich zur Erzeugung von Kraft eingesetzt, so wird der Brennstoff auch als *Treibstoff* bezeichnet. Sofern nur Wärme erzeugt wird, spricht man dagegen ausschliesslich von *Brennstoff*. Die Unterscheidung dieser Begriffe ist z.B. bei der Interpretation von Energiestatistiken wichtig, da Treibstoffe im wesentlichen dem Verkehr und Brennstoffe der Wärmeerzeugung zugeordnet werden können. Der Unterschied ist aber nicht stofflich bedingt. So kann Erdgas als Brennstoff oder als Treibstoff dienen. Aber auch Heizöl und Diesel sind chemisch an sich identisch. Wichtige Anwendungsgebiete der Verbrennung sind:

Heizen (Verbrennung in Feuerungen und somit in stationären Anlagen (LRV))

- Fossile Brennstoffe: Öl, Kohle, Gas, Torf
- Biogene Brennstoffe: pflanzliche Biomasse, Holz, tierische Reststoffe wie z.B. Dung

Kraftherzeugung (stationär (LRV) oder mobil)

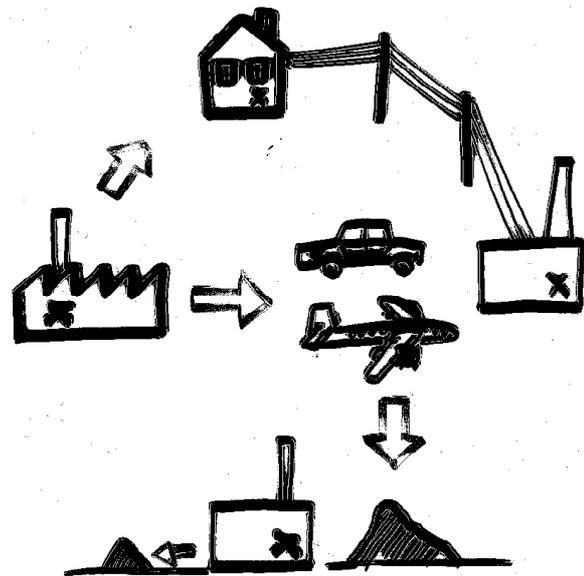
- In stationären Anlagen wie z.B. thermischen Kraftwerken (Elektrizität); sowohl Feuerungen (mit Dampfprozess) als auch Gasturbinen
- In Motoren und Gasturbinen für Transport (PW, LKW, Flugzeug, Schiffe, Eisenbahn usw.)

Prozessenergie (Produktion von Gütern, Hochtemperaturwärme)

- Heissdampf z.B. für Trocknungs- und Reinigungsprozesse, Wärmeträgeröle
- Produktionsenergie z.B. für Zementherstellung

Entsorgung

- Verbrennung zur Volumenverminderung und Erzeugung deponiefähiger Reststoffe aus Kehrlicht, Klärschlamm, Sondermüll usw.



Die Verbrennung wird – je nach Zielsetzung – von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet. Für die Aspekte Energie, Material und Emissionen werden in der Regel folgende Fachgebiete beigezogen:

Fragestellung	Fachgebiet(e)
Energie	Thermodynamik
Materialfragen	Thermodynamik, evtl. Chemie (Korrosionsprobleme)
Emissionen	Reaktionskinetik und Strömungslehre. Je nachdem ob die chemische Reaktion oder der Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend ist, muss die Reaktion oder der Stofftransport detailliert (im allgemeinen Fall beides) beschrieben werden.

Bei allen Berechnungen kann mit einer Stoff- und Energiebilanz sichergestellt werden, dass die Grundsätze der Erhaltung von Materie und Energie korrekt erfasst und beschrieben werden. Beim Stofftransport kann die Diffusion an den Reaktionsort bzw. vom Reaktionsort weg geschwindigkeitsbestimmend sein und/oder die makromolekulare Vermischung der Edukte.

Öl- und Gasverbrennung: Vergleich Diffusionsflamme und Vormischflamme

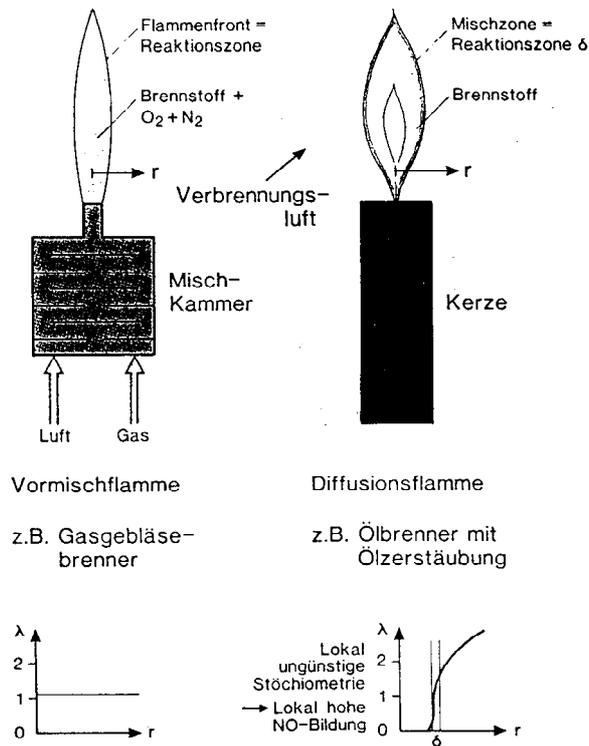
Zur Beschreibung des Verbrennungsablaufs wird unterschieden zwischen Vormischflamme und Diffusionsflamme:

Flammentyp	Beispiele	Besonderheiten
Vormischflamme (premixed combustion)	Gasgebläsebrenner	Keine radialen Konzentrations- und Temperaturgradienten
	Gasturbinenbrennkammer	Enges Verweilzeitspektrum
	Bunsenbrenner mit Vormischung	
Nicht-ideale Vormischflamme, Teilvormischung	Ottomotor Öl-Verdampfungsbrenner (Blaubrenner)	
Diffusionsflamme	Kerze	Ausgeprägte radiale Konzentrations- und Temperaturgradienten
	Dieselmotor, evtl. Otto mit GDI (?)	Breites Verweilzeitspektrum
	Ölzerstäuberbrenner	Nicht-Idealitäten
	atmosphärischer Gasbrenner Bunsenbrenner ohne Vormischung	schlechte Kontrollierbarkeit

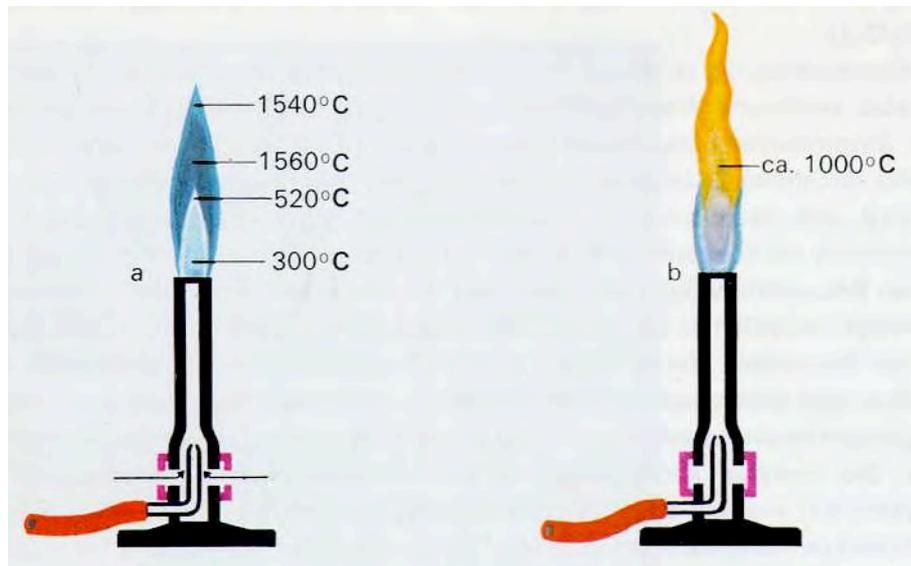
Eine Vormischflamme wird z.B. bei einem Gasgebläsebrenner erzeugt. Gas und Luft werden vermischt, das Gasgemisch wird anschliessend gezündet und brennt in der Gasphase aus. Mischung, Zündung und Oxidation in der Flamme laufen somit zeitlich und örtlich hintereinander ab, so dass in der Flamme praktisch keine radialen Konzentrationsgradienten auftreten. Der Sauerstoffgehalt nimmt in der Flammenaxe kontinuierlich ab bei ansteigender Flammentemperatur.

Bei einem Ölzerstäuberbrenner oder einem Dieselmotor liegt dagegen bei der Zündung noch ein Zweiphasensystem vor, nämlich Öltröpfchen in Luft. Für die Verbrennung muss zuerst der Sauerstoff zum Öl oder Öl(dampf) zum Sauerstoff diffundieren. In der Flamme herrschen somit ausgeprägte Konzentrationsgradienten.

Wenn bei der Diffusionsflamme die Kinetik der Reaktion wesentlich schneller abläuft als der Transportvorgang, kann die Gasphasenreaktion vereinfacht mit dem Ansatz 'mixed = burnt' beschrieben werden. Die Reaktionskinetik wird dabei vernachlässigt. Allerdings hat sich gezeigt, dass diese Annahme in vielen Fällen zu einer ungenügenden Annäherung führt. Für eine verbesserte Beschreibung von Verbrennungsprozessen werden verschiedene Turbulenzmodelle eingesetzt.



Vergleich zwischen Vormischflamme und Diffusionsflamme (Köbel 1989).



Funktion des Bunsenbrenners (Christen 1977).

a) Vormischflamme durch Luftzufuhr und Mischung mit Gas vor Zündung.
Flamme blau (wenig sichtbares Licht), rauschend.

b) Diffusionsflamme mit geschlossener Luftzufuhr und Einmischung der Luft in die Flamme.
Gelb leuchtende Flamme durch ungenügende Luftzufuhr und unvollständige Verbrennung mit glühenden Russ- und Kohleteilchen in der Flamme.

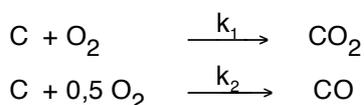
Feststoffverbrennung

Bei der Verbrennung von Feststoffen laufen heterogene und homogene Reaktionen ab. Je nach Temperatur, Partikelgrösse und Reaktionsbedingungen ist ein anderer Teilschritt der Reaktionskette geschwindigkeitsbestimmend. Die wichtigsten Teilschritte sind:

- **Stofftransport**
 - ... der gasförmigen Edukte in die Reaktionszone (**Zuführung der Verbrennungsluft**)
 - ... der gasförmigen Edukte durch die Grenzschicht des Partikels (**Grenzfilmdiffusion**)
 - ... der gasförmigen Edukte Diffusion in die Poren des Feststoffs (**Porendiffusion**)
- **Adsorption** der gasförmigen Edukte an der Feststoffoberfläche
- **Chemische Reaktion**
- **Desorption** der gasförmigen Produkte
- **Stofftransport**
 - ... der gasförmigen Produkte aus den Poren (**Porendiffusion**)
 - ... der gasförmigen Produkte durch die Grenzschicht des Partikels (**Grenzfilmdiffusion**)
 - ... der gasförmigen Produkte aus der Reaktionszone (**Wegführen der Abgase**)

Mit Experimenten kann nur die Makrokinetik (effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff}) von Feststoffreaktionen ermittelt werden, während die Bestimmung der eigentlichen chemischen Reaktion noch nicht möglich ist. Wenn die Transportgeschwindigkeit viel grösser ist als die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, kann der Prozess mit den Gesetzen der homogenen Kinetik beschrieben werden. Ist dagegen die Transportgeschwindigkeit viel kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit, so ist der Stofftransport für das herrschende makro-kinetische Gesetz verantwortlich und die chemische Reaktion kann vernachlässigt werden.

Für die Verbrennung oder Vergasung von Kohlenstoff gemäss



kann die Geschwindigkeitskonstante k_{eff} der Gesamtreaktion (Makrokinetik) nach dem Gesetz von Arrhenius wie folgt beschrieben werden (für die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dc_i}{dt}$ für die Bildung von CO_2 oder den Zerfall von C und O_2):

$$k_{\text{eff}} = k_0 e^{-E_A / R T}$$

k_{eff} = Geschwindigkeitskonstante für Gesamtreaktion in [$\text{m}^3 / \text{kmol s}$]

k_0 = Frequenzfaktor (Konstante) in [$\text{m}^3 / \text{kmol s}$]

E_A = Aktivierungsenergie in [kJ / mol]

R = Gaskonstante = 8,314 [$\text{kJ} / \text{mol K}$]

T = Temperatur in [K].

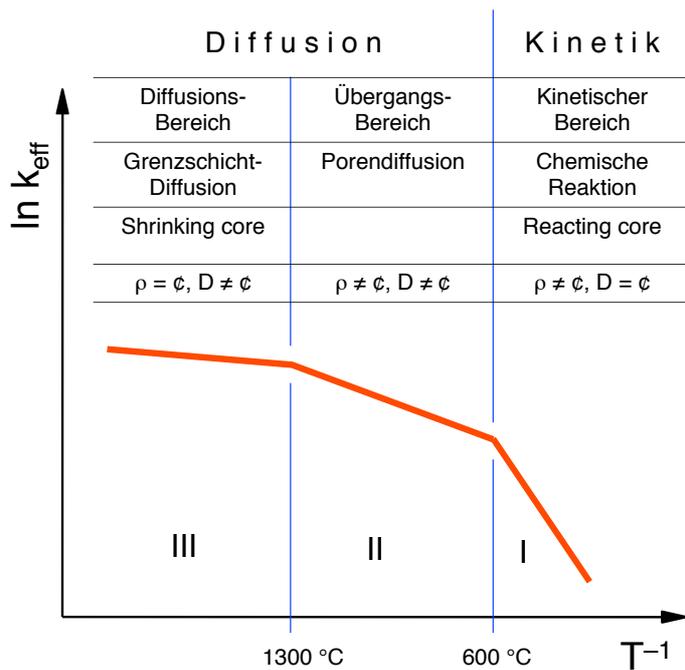


Bild 5.29 Temperaturabhängigkeit (Arrhenius-Diagramm) der effektiven Geschwindigkeitskonstanten bei der Verbrennung von Kohlenstoff. I: Reaktionskinetik, II: Porendiffusion, III: Filmdiffusion.

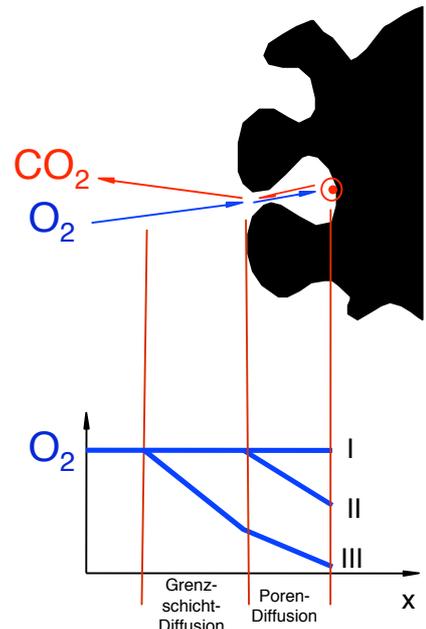


Bild 5.30 Sauerstoffkonzentration in Funktion der Weglänge x zum Reaktionsort für die drei Fälle mit Limitierung durch I: Reaktionskinetik, II: Porendiffusion, III: Filmdiffusion.

Tabelle 5. Eigenschaften der drei Bereiche.

Bereich	III	II	I
Limitierender Prozess	Stofftransport / Diffusion		Chemische Reaktion
	Grenzschichtdiffusion	Porendiffusion	
Bezeichnung	Shrinking core	–	Reacting core
Dichte ρ	$\rho = \varrho$	$\rho \neq \varrho$	$\rho \neq \varrho$
Durchmesser D / Radius R	$D \neq \varrho$	$D \neq \varrho$	$D = \varrho$
Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion $E_{a,eff}$	0	$E_{a,eff} = 0,5 (E_{Diff} + E_a)$ $\approx 0,5 E_a$	E_a

Die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} der Gesamtreaktion beinhaltet damit sowohl die chemische Reaktion als auch die Stofftransportvorgänge. Für die Verbrennung von Kohlenstoff ergibt sich deshalb für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} die Temperaturabhängigkeit nach Bild 5.29:

Die drei Bereiche sind damit durch folgende Eigenschaften und Reaktionen gekennzeichnet:

- I Chemische Reaktion, kinetischer Bereich:** Bei tiefen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit klein, so dass der Stofftransport ausreicht, den verbrauchten Sauerstoff zu ersetzen. Die Kinetik des Vorgangs wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, welche nach dem Arrhenius-Gesetz mit zunehmender Temperatur stark (exponentiell) ansteigt. Aus der Neigung der Geraden kann die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden. Da die Diffusion schneller ist als die chemische Reaktion, ist die Konzentration der gasförmigen Reaktionspartner innerhalb des Partikels konstant. Die Massenabnahme des Feststoffs resultiert aus der **Abnahme der Partikeldichte bei konstantem Durchmesser**, weshalb das Verhalten im Bereich I auch als **Reacting core**-Verhalten bezeichnet wird.
- II Porendiffusion, Übergangsbereich:** Bei steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, so dass die Diffusion des Sauerstoffs in die Poren und die Diffusion der Verbrennungsprodukte aus den Poren die Gesamtkinetik beeinflusst. Die Konzentration des Sauerstoffs in den Poren nimmt gegen den Reaktionsort ab, so dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur weniger rasch zunimmt als bei homogener Gasverteilung. Der Feststoff wird bei abnehmender Dichte und abnehmendem Durchmesser umgesetzt.
- III Grenzschichtdiffusion, reiner Diffusionsbereich:** Bei noch höheren Temperaturen wird so viel Sauerstoff verbraucht, dass auch die Grenzschicht an der Kohlenoberfläche an Sauerstoff verarmt. In diesem Bereich ist die Filmdiffusion durch die Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend. Da der Diffusionskoeffizient nicht sehr stark von der Temperatur abhängt (proportional $T^{1.5}$ bis T^2), bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Gebiet beinahe konstant. Die effektive Verbrennungsgeschwindigkeit ist in diesem Gebiet vor allem von der Gasgeschwindigkeit abhängig, da die Diffusionsschichtdicke mit zunehmender Geschwindigkeit abnimmt. Der Feststoffumsatz erfolgt mit **abnehmendem Radius bei konstanter Dichte**, was als **Shrinking core** bezeichnet wird.

Bei der Verbrennung im Festbett erfolgt der Koksumsatz vor allem durch Sauerstoff und Kohlendioxid. Abbildung 31 zeigt den Koksumsatz für diese beiden Reaktionen berechnet nach kinetischen Daten. Im Vergleich dazu ist das theoretische Verhalten des Modells nach Shrinking core und Reacting core eingetragen. Der Vergleich zeigt, dass bei Verbrennung mit Luft (20 Vol.-% O_2) bereits bei einer Temperatur von 800 K ein annähernd ideales Shrinking core-Verhalten erreicht wird. Es ist somit davon auszugehen, dass unter typischen Verhältnissen in einer Feuerungsanlage bereits bei relativ bescheidenen Temperaturen im Festbett von 550°C und höher der Stofftransport bzw. die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, da die Reaktion mit Sauerstoff rasch abläuft. Somit trifft für diesen Fall des Kohlenstoffumsatzes das Shrinking core-Verhalten zu.

Im Gegensatz verläuft der Umsatz mit Kohlendioxid wesentlich langsamer, weshalb die ersten 50% des Massenumsatzes sogar bei 1200K und 100% CO_2 offensichtlich noch teilweise chemisch kon-

trolliert sind und die Konversion einem Reacting core-Verhalten entspricht. Ab einem Umsatz von 50% beginnt die Diffusion limitierend zu wirken so dass das Verhalten zu einem Shrinking core-ähnlichen Prozess ändert.

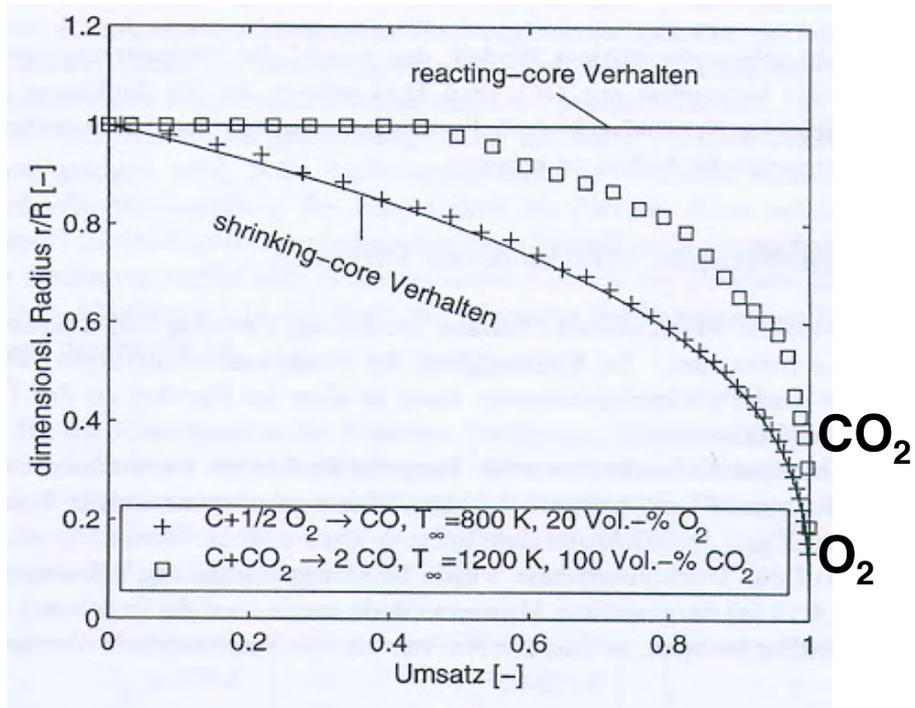


Abbildung 31 Abnahme des Radius eines kugelförmigen Partikels in Abhängigkeit des Umsatzes bei der Reaktion eines porösen Kohlenstoffpartikels mit O_2 und CO_2 bestimmt durch kinetische Berechnung im Vergleich zu theoretischem Verhalten von Shrinking core und Reacting core [Bruch 2001].

Die Beschreibung des Umsatzes von Kohlenstoff auf einem Rost, der mit Primärluft durchströmt wird welche Sauerstoff für die Umwandlung zur Verfügung stellt, ist mit Anwendung des **Shrinking core**-Ansatzes wirklichkeitsnaher.

Verhalten von Shrinking core und Reacting core. Das grundsätzliche Verhalten von Shrinking core und Reacting core ist in Abbildung 32 am Beispiel einer Einstufen-Reaktion zur Umwandlung von Kohle dargestellt. Der Shrinking core-Ansatz beschreibt eine kontinuierliche Abnahme des Durchmessers gegen Null bei konstanter Dichte, während beim Reacting core-Ansatz der Durchmesser erhalten bleibt und die Dichte bis auf Null abnimmt.

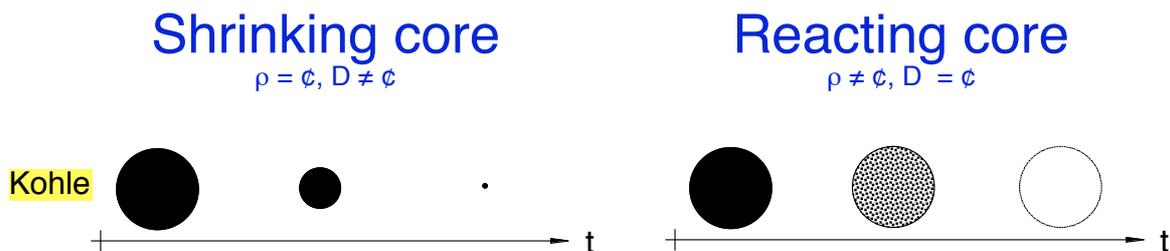
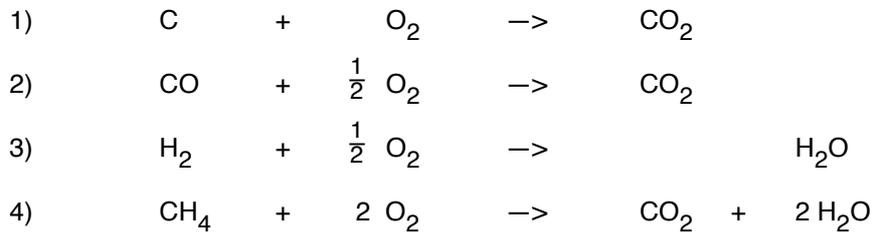


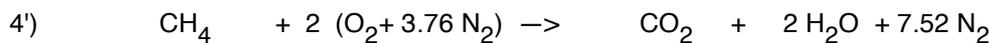
Abbildung 32 Verhalten von Shrinking core und Reacting core für den Umsatz einer Einstufen-Reaktion am Beispiel von Kohle.

5.3 Verbrennungsrechnung

Beispiele für die *stöchiometrische Verbrennung* eines Brennstoffs mit Sauerstoff:



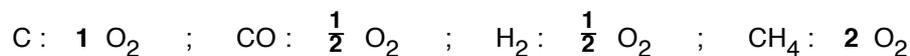
Mit Luft gilt entsprechend z.B.:



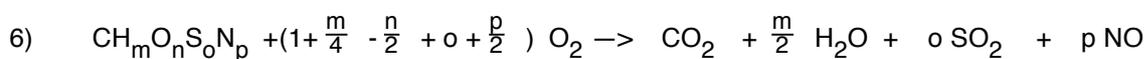
Die Brennstoffe 1,2 und 4 sind kohlenstoffhaltig, entsprechend wird bei der Verbrennung CO_2 gebildet. Dagegen wird beim kohlenstofffreien H_2 nur Wasser gebildet.

Das bei der Verbrennung eines H-haltigen Brennstoffs gebildete Wasser wird als *Verbrennungswasser* bezeichnet. Bei der Verbrennung von C fällt kein Verbrennungswasser an, bei der Verbrennung von Methan dagegen fällt doppelt so viel Wasser an wie CO_2 , was z.B. beim Kochen mit Gas zu einer hohen Luftfeuchtigkeit führen kann. Bei der Verbrennung von 1 l Erdöl entsteht rund 1 l Wasser, welches mit dem Abgas als Feuchtigkeit abgeleitet wird und den Taupunkt des Abgases gegenüber der Verbrennungsluft erhöht. Zur Vermeidung von Kondensationsproblemen dürfen deshalb je nach Brennstoff bestimmte Abgastemperaturen nicht unterschritten werden, was für den Wirkungsgrad nicht-kondensierender Feuerungen limitierend ist. In sogenannten Brennwert-Kesseln wird das Verbrennungswasser dagegen auskondensiert und damit wird nicht nur der **Heizwert H_u** (frühere Bezeichnung: unterer Heizwert) sondern der **Brennwert H_o** (frühere Bezeichnung: oberer Heizwert) ausgenutzt.

Der *stöchiometrische Sauerstoffbedarf* in [kmol O_2 /kmol C im Brennstoff] ist für verschiedene Brennstoffe unterschiedlich. Er hängt von der Molekülstruktur des Brennstoffs ab, d.h. vom Verhältnis C : H : O : S : N. Für die Beispiele 1 bis 4 beträgt er:



Für Holz kann vereinfacht in etwa mit Formel 5 gerechnet werden. Formel 6 beschreibt die stöchiometrische Verbrennung eines allgemeinen organischen Brennstoffs (Kohle, Erdöl, Gas, Biomasse, Holz exakt):



In Gleichung (6) wird angenommen, dass sämtlicher Brennstoff-Stickstoff zu NO umgesetzt wird (in Wirklichkeit wird N nicht vollständig zu NO umgesetzt, sondern es wird auch N₂ gebildet, in geringem Mass NO₂ und unter gewissen Umständen N₂O und weitere Verbindungen).

Der *stöchiometrische Sauerstoffbedarf* für den Brennstoff CH_mO_nS_oN_p beträgt nach Gleichung (6):

$$\boxed{n_{\text{O}_2 \text{ min}} = 1 + \frac{m}{4} - \frac{n}{2} + o + \frac{p}{2}} \quad [\text{kmol O}_2/\text{kmol C im Brennstoff}]$$

Da der Volumenbedarf aller Gasmoleküle gleich gross ist, gilt diese Formel bei gasförmigen Brennstoffen auch für die Volumenanteile. Zur Umrechnung auf Massenanteile müssen die Dichten (Molmassen) der entsprechenden Komponenten eingesetzt werden.

In technischen Anwendungen wird die Verbrennung meistens mit Luft durchgeführt, die einen Gehalt von 20.9 Vol.-% O₂ – bezogen auf die trockene Luft – aufweist. Der stöchiometrische Luftbedarf beträgt somit

$$n_{\text{Luft min}} = \frac{1}{0.209} n_{\text{O}_2 \text{ min}} = 4.77 n_{\text{O}_2 \text{ min}}$$

Für eine vollständige Umsetzung des Brennstoffs wird in der Regel Verbrennungsluft im Überschuss zugeführt, man spricht von der *Luftüberschusszahl* λ:

$$\boxed{\lambda = \frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Luft min}}}}$$

Bei allen Verbrennungsprozessen sind mindestens lokal auch Vorgänge bei λ < 1 von Bedeutung. Bei Brennstoffen spricht man je nachdem von Vergasung (erwünschter Zwischenschritt der Verbrennung) oder Schwelbrand (unerwünschter Luftmangelbetrieb). Bei Motoren spricht man von brennstoffreichen Bedingungen, die z.T. erwünscht sind (maximale Leistung von Otto-Motoren ohne Dreiweg-Katalysator durch sogenannte innere Kühlung; die hohen Gehalte an unverbrannten Inertgasen ermöglichen höhere Spitzenleistungen). Typische Werte der Luftüberschusszahl sind:

Feuerungen für Öl, Gas:	1.05 < λ < 1.5
Holzfeuerung:	1.5 < λ < 2.5
Otto-Motor mit 3-Weg-Katalysator und λ-Regelung:	λ ≈ 0.97
Otto-Motor älterer Bauweise bei maximaler Leistung:	λ ≈ 0.8...0.9 (hoher Gehalt an CO und HC !)
Dieselmotor bei Schwachlast:	λ > 3...4
Dieselmotor bei Nennlast:	λ ≈ 1.5
Gasturbinen:	λ ≈ 3 ... 4

5.4 Adiabate Verbrennungstemperatur und h,T-Diagramm

Adiabate Verbrennungstemperatur und Energieerhaltung

Die Verbrennungstemperatur ist eine zentrale Grösse im Zusammenhang mit der Schadstoffbildung und mit Materialbeanspruchungen. Bei Wärmekraftmaschinen bestimmt sie zudem die maximal mögliche Temperatur der Wärmezufuhr, welche den Wirkungsgrad des Prozesses beeinflusst.

Die erreichbare Temperatur ohne Wärmeabfuhr wird als adiabate Verbrennungstemperatur bezeichnet. Sie kann anhand der Energiebilanz rechnerisch bestimmt werden. Dabei interessiert z.B. die Beeinflussung der Temperatur durch die Verbrennungsstöchiometrie (Luftüberschuss) oder den Heizwert (Wassergehalt des Brennstoffs). Die wahre Temperatur bei praktischen Anwendungen ist in der Regel niedriger, weil im Verbrennungsraum eine Wärmeabfuhr durch Strahlung und Konvektion stattfindet.

Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur: Der erste Hauptsatz besagt, dass die Enthalpie unabhängig vom Weg ist (Satz von Hess). Zur Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur wird angenommen, die Verbrennung von Brennstoff und Luft zu Abgas laufe bei Umgebungstemperatur ab und die freiwerdende Reaktionsenthalpie werde anschliessend benötigt zur Erwärmung des Abgases auf adiabate Verbrennungstemperatur. Dieser Berechnungsgang ist vorteilhaft, weil die Zusammensetzung des Abgases und die Wärmekapazitäten der einzelnen Gaskomponenten bekannt sind und ein Gasgemisch einfach beschrieben werden kann (ideales Gas).

Vorgehen zur Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur am Beispiel von Holz:

Annahmen:

- 1. Teilschritt: Reaktion bei Umgebungstemperatur
- 2. Teilschritt: Erwärmung der Produkte auf Verbrennungstemperatur
- adiabate Prozessführung
- Abgase verhalten sich wie ideale Gase
- Zusammensetzung Holz: $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}$, Luft: 79 Vol% N_2 und 21 Vol% O_2
- Vernachlässigung von Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und Russ
- Wasser der Edukte liegt flüssig, Wasser der Produkte dampfförmig vor.

Die *Reaktionsgleichung* der Verbrennung von feuchtem Holz lautet damit:



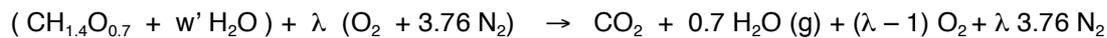
$\nu_1 \dots \nu_3$ = stöchiometrische Faktoren der Edukte [-]

$\nu_4 \dots \nu_9$ = stöchiometrische Faktoren der Produkte [-]

H_2O_l = Wasser, flüssig (l für liquid)

H_2O_v = Wasser, dampfförmig (v für vapor)

$\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}$ mit $M_{\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}} = 24,6 \text{ kg/kmol}$



$- 439 \text{ kJ/mol} + w \cdot 2.442 \text{ MJ/kg} \Delta h_v$

$\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}$ mit

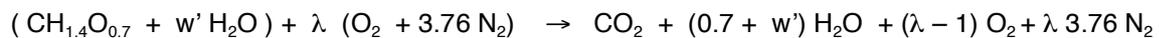
$M_{\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}} = 24,6 \text{ kg/kmol}$

$M_{\text{O}_2} = \dots \text{ kg/kmol}$

$M_{\text{N}_2} = \dots \text{ kg/kmol}$

$M_{\text{CO}_2} = \dots \text{ kg/kmol}$

$M_{\text{H}_2\text{O}} = \dots \text{ kg/kmol}$



Mit W für Wasser und B für Biomasse gilt für den feuchten Brennstoff: $m = m_B + m_W (= m_{\text{tot}})$

$$\text{Wassergehalt} \quad w = \frac{\text{Masse Wasser [kg]}}{\text{Masse feuchter Brennstoff [kg]}} = \frac{m_W}{m_B + m_W} = \frac{m_W}{m}$$

$$w' = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}}}$$

Die *Energiebilanz* vom Anfangszustand α der Edukte zum Endzustand ω der Produkte ($j = 4 \dots 9$) lautet:

$$\Delta h + \int_{T_\alpha}^{T_\omega} \sum_{j=4}^9 v_j c_{pj}(T) dT = 0 \quad [\text{kJ kmol}^{-1}]$$

Δh = Reaktionsenthalpie von $\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}$ in $[\text{kJ kmol}^{-1}]$

v_j = stöchiometrischer Faktor der Komponente j im Produktgas [-]

c_{pj} = spezifische Wärmekapazität der Komponente j in $[\text{kJ kmol}^{-1}]$

T_α = Temperatur der Edukte (z.B. Umgebungstemperatur = 293 K)

T_ω = Temperatur der Produkte = adiabate Verbrennungstemperatur in [K]

Die Reaktionsenthalpie kann aus dem *Brennwert* h_o (frühere Bezeichnung oberer Heizwert) abzüglich der Enthalpie der brennbaren Gase und der Verdampfungswärme des Wassers berechnet werden:

$$\Delta h = M_{\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.7}} (-h_o) - v_5 \Delta h_{\text{CO}} - v_6 \Delta h_{\text{H}_2} - v_7 (-\Delta h_v(T_\alpha)) \quad [\text{kJ kmol}^{-1}]$$

$$\begin{aligned}
h_o &= \text{Brennwert von atro Holz} = 19'600 \text{ [kJ kg}^{-1}\text{]} \\
M_{\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}} &= \text{Molmasse von CH}_{1,4}\text{O}_{0,7} = 24.6 \text{ [kg kmol}^{-1}\text{]} \\
\Delta h_{\text{CO}} &= \text{Reaktionsenthalpie von CO} = -283'700 \text{ [kJ kmol}^{-1}\text{]} \\
\Delta h_{\text{H}_2} &= \text{Reaktionsenthalpie von H}_2 = -288'100 \text{ [kJ kmol}^{-1}\text{]} \\
\Delta h_v(T_\alpha) &= \text{Verdampfungswärme von Wasser bei } T_\alpha = 43'900 \text{ [kJ kmol}^{-1}\text{]}
\end{aligned}$$

Die Wärmekapazitäten der einzelnen Gaskomponenten (CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 und N_2) sind bei verschiedenen Temperaturen durch Messungen bestimmt worden und in Stoffdatensammlungen in der Literatur tabelliert. Durch Verwendung tabellierter Stoffdaten kann die Energieerhaltungsgleichung zur Bestimmung der adiabaten Temperatur T_ω numerisch gelöst werden.

Um eine analytische Lösung des Gleichungssystems zu ermöglichen, kann die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten auch analytisch beschrieben werden. Dazu eignet sich zum Beispiel eine Annäherung durch ein Polynom dritten Grades (Ansatz von Rihani und Dorajswamy) wie folgt:

$$c_p(T) = a + b T + c T^2 + d T^3 \quad [\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}]$$

wobei zur Bestimmung von a, b, c und d für die einzelnen Gaskomponenten Stützstellen aus der Literatur eingesetzt werden. Damit lautet die Gleichung für die Energieerhaltung wie folgt:

$$\Delta h + \int_{T_\alpha}^{T_\omega} \sum_{j=4}^9 (v_j a_j + v_j b_j T + v_j c_j T^2 + v_j d_j T^3) dT = 0$$

Mit den Abkürzungen:

$$A = \sum_{j=4}^9 v_j a_j ; B = \sum_{j=4}^9 v_j b_j ; C = \sum_{j=4}^9 v_j c_j ; D = \sum_{j=4}^9 v_j d_j \quad \text{ sowie } \Delta T = (T_\omega - T_\alpha)$$

erhält man durch Integration der Energieerhaltungsgleichung folgende Beziehung zur Bestimmung der Temperaturerhöhung ΔT :

$$\Delta h + \left(A \Delta T + \frac{B}{2} \Delta T^2 + \frac{C}{3} \Delta T^3 + \frac{D}{4} \Delta T^4 \right) = 0 \quad [\text{kJ kmol}^{-1}]$$

$$\text{oder für die adiabate Verbrennungstemperatur } T_\omega = T_\alpha + \Delta T \quad [\text{K}]$$

Gleichungen zur Bestimmung der stöchiometrischen Koeffizienten:

Die Reaktionsgleichung führt zu einem linearen Gleichungssystem mit 9 Unbekannten für die stöchiometrischen Anteile der Komponenten. Zur Lösung stehen folgende Beziehungen zur Verfügung:

- 4 Gleichungen für die Stoffbilanzen von C, H, O und N
- 1 Gleichung für die Zusammensetzung der Luft (Verhältnis zwischen v_2 und v_3)

Als *Eingabegrößen* interessieren folgende Parameter, von welchen je eine weitere Beziehungen abgeleitet werden kann:

- 1 Gleichung aus der *Luftüberschusszahl* (Verhältnis zwischen $v_0=1$ und v_2)
- 1 Gleichung aus der *Holzfeuchtigkeit* (Verhältnis zwischen v_0 und v_1)

Zur Lösung des Gleichungssystems im allgemeinen Fall fehlen somit noch 2 Gleichungen. Für die Berechnung werden zwei Fälle unterschieden.

a) Verbrennung mit Luftüberschuss ($\lambda > 1$):

Bei der Verbrennung mit Luftüberschuss wird eine annähernd vollständige Verbrennung erreicht. Die Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden deshalb vernachlässigt:

- Kohlenmonoxid: $v_5 = 0$
- Wasserstoff: $v_6 = 0$

b) Verbrennung bei Luftmangel; Vergasung ($\lambda < 1$):

Für die Zusammensetzung der Pyrolysegase müssen geeignete Annahmen getroffen werden. Die Gaszusammensetzung aus der Vergasung ist abhängig von der Prozessführung und den Reaktionsbedingungen. Vereinfachend kann z.B. angenommen, dass bei einer vollständigen Vergasung kein Sauerstoff mehr vorliegt, d.h.:

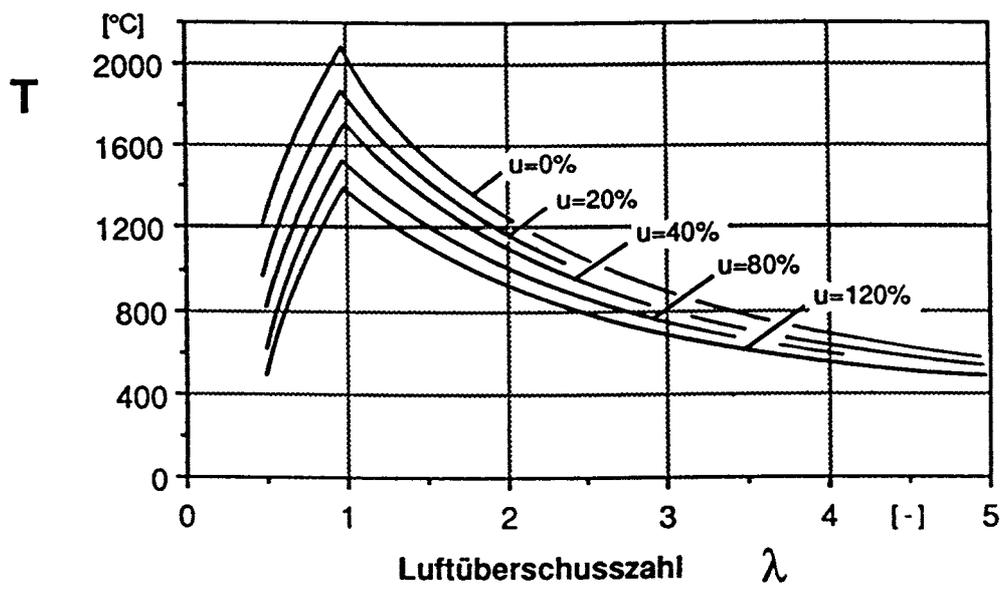
- Sauerstoff: $v_8 = 0$

Aufgrund von Untersuchungen über die Vergasung ist das Verhältnis zwischen CO und H₂ bei typischen Vergasungsbedingungen bekannt (z.B. aus Untersuchungen des Solar Energy Research Institute (SERI). Im Bereich $0.275 < \lambda < 1$ kann vereinfachend etwa folgende Beziehung für die Kohlenmonoxidkonzentration angenommen werden:

- Kohlenmonoxid: $v_5 = 1.24 (1 - \lambda)$

Für noch tiefere Luftüberschusszahlen müssen nebst der Bildung von CO auch die Konzentration an Kohlenwasserstoffen berücksichtigt werden, weshalb das vorgestellte Verfahren nur für Werte von $\lambda > 0.275$ gültig ist.

Damit kann die adiabate Verbrennungstemperatur T_{ω} für einen Zustand (λ , Holzfeuchtigkeit, Ausgangstemperatur) bestimmt werden. Durch Wiederholung der Berechnung für verschiedene Werte von λ und der Holzfeuchtigkeit u kann die dargestellte Grafik hergeleitet werden.



Aadiabate Verbrennungstemperatur für Holz in Funktion von Luftüberschuss und Holzfeuchtigkeit u
 ($u = \text{Masse Wasser/Masse trockenes Holz}$).

Enthalpie-Temperatur-Diagramm (h,T-Diagramm)

Das Enthalpie-Temperatur-Diagramm (h,T-Diagramm) ist eine grafische Darstellung der Zustandsgrößen bei der Verbrennung. Dazu werden die Enthalpien von Brennstoff, Luft und Verbrennungsgas benötigt. Bezeichnungen:

Edukte: Index '

Produkte: Index ''

Die Enthalpie h' von Brennstoff und Luft setzt sich wie folgt zusammen:

$$h'(T, T_B, \lambda) = h_B(T_B) + h_L(T) = H_o(T_o) + c_{pB}(T_B - T_o) + \lambda I_{\min} [h_L(T) - h_L(T_o)]$$

T = Temperatur der Luft

T_B = Temperatur des Brennstoffs

T_o = Bezugstemperatur (z.B. 0°C oder 25°C)

λ = Luftüberschusszahl

H_o = Brennwert (pro kg; spezifische Größen werden sonst mit Kleinbuchstaben bezeichnet !)

H_u = Heizwert (pro kg; spezifische Größen werden sonst mit Kleinbuchstaben bezeichnet !)

I_{\min} = stöchiometrische Verbrennungsluftmenge

Der Term $c_{pB}(T_B - T_o)$ kann häufig vernachlässigt werden.

Der Term $[h_L(T) - h_L(T_o)]$ ist vor allem bei Luftvorwärmung von Bedeutung.

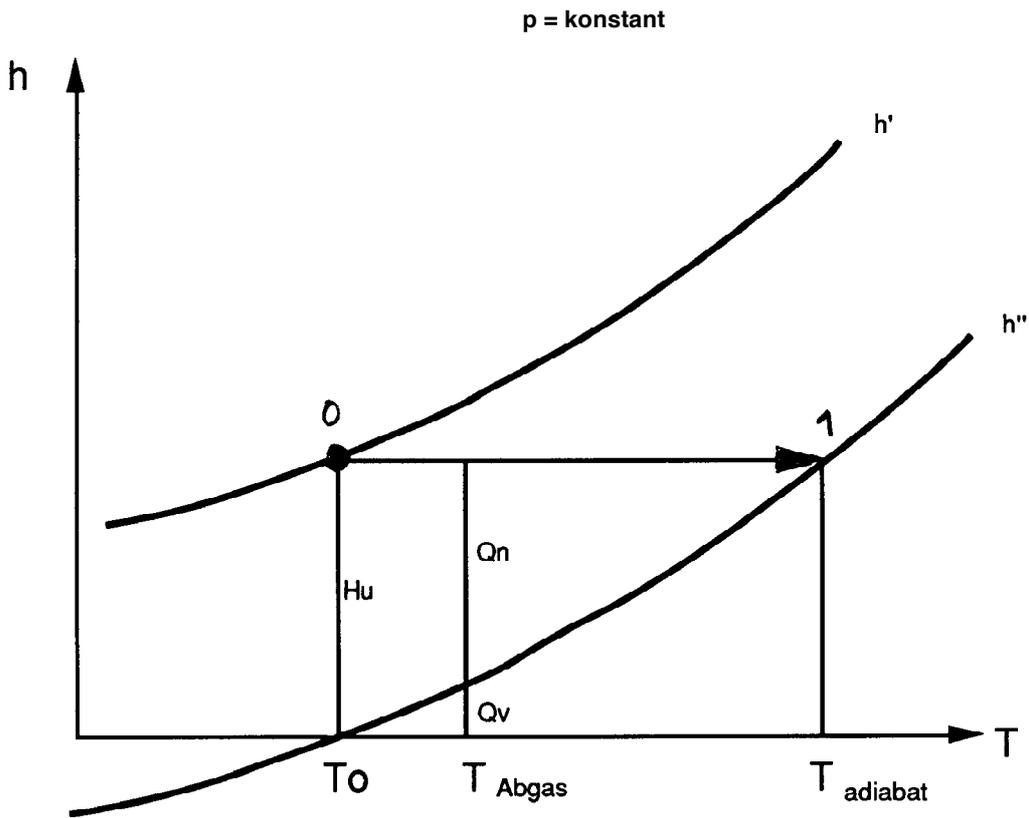
Für $T_L = T_o = T_B$ gilt:
$$h'(T, \lambda) = H_u(T) + \lambda I_{\min} h_L(T)$$

Bei der vollständigen Verbrennung des Brennstoffs mit Luft geht die Enthalpie $h'(T)$ an die Verbrennungsgase. Diese werden durch die freiwerdende Reaktionsenthalpie auf die adiabate Verbrennungstemperatur T_{ad} erwärmt und weisen die Enthalpie $h''(T)$ auf.

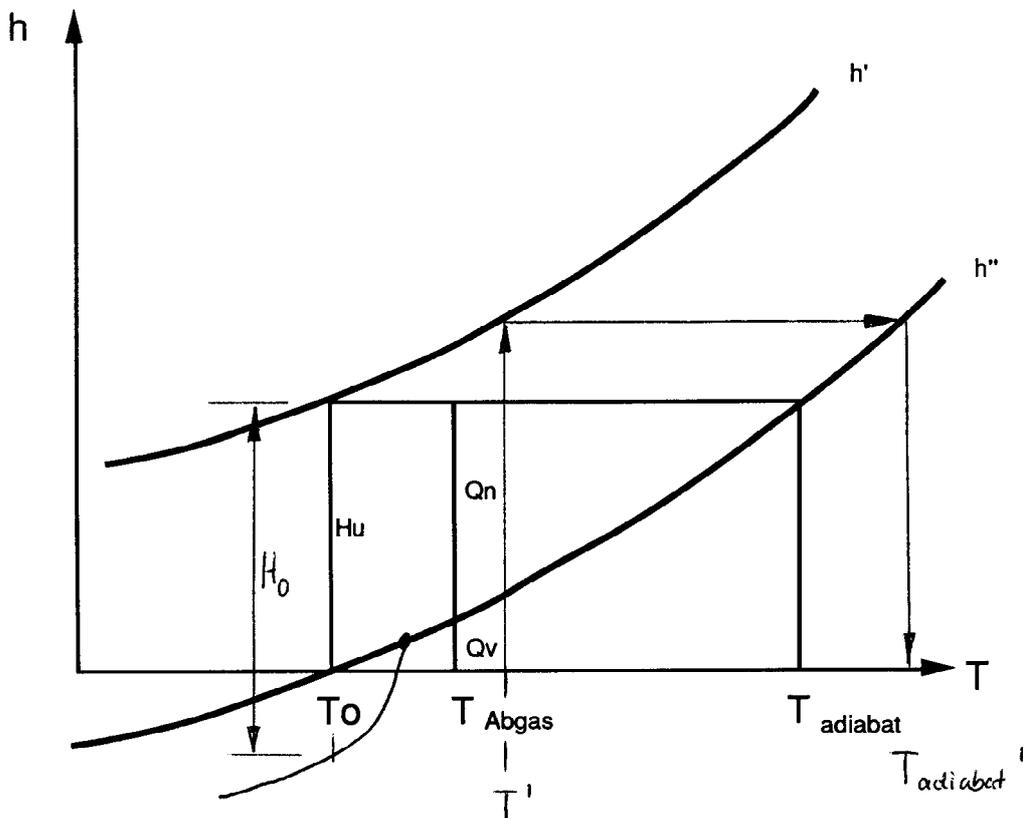
Bei der Abkühlung im Wärmeübertrager wird die Kesselleistung Q frei, die sich aus der Enthalpiedifferenz zwischen $h'(T)$ und $h''(T_{Abgas})$ ergibt:

$$-q = h'(T, \lambda) - h''(T_{Abgas})$$

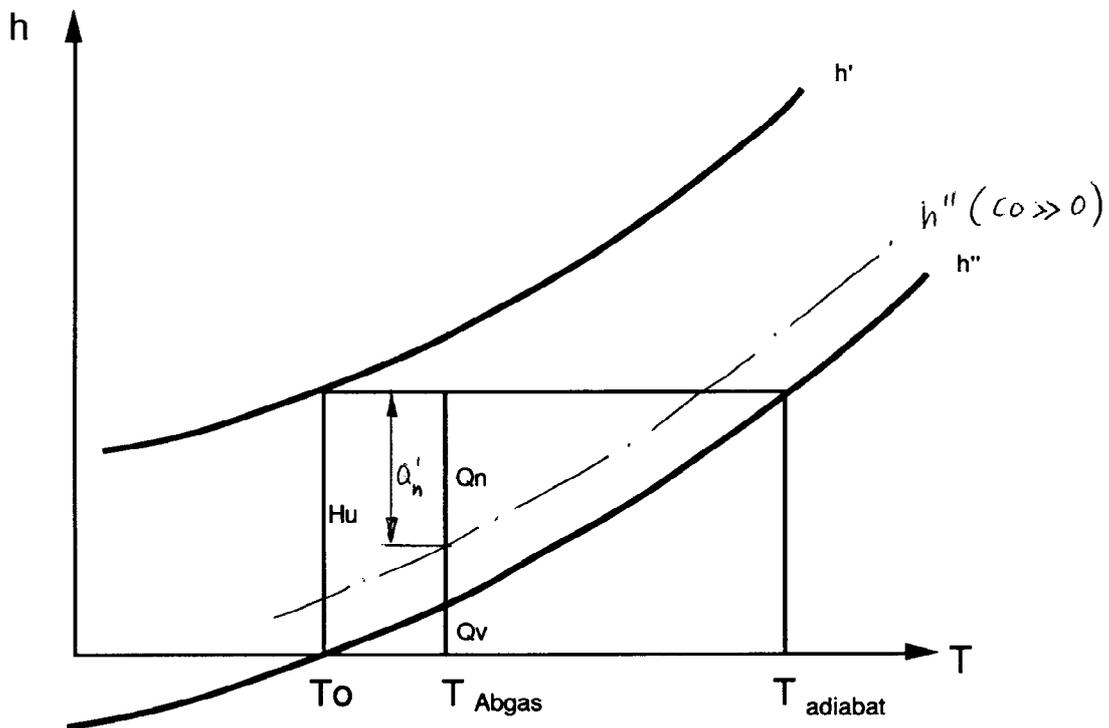
Werden die Enthalpien der Edukte und Produkte h' und h'' in Funktion der Temperatur dargestellt, so ergibt sich das h,T-Diagramm. Da das h,T-Diagramm nur für jeweils einen Brennstoff gültig ist, wird es in der Regel nicht für rechnerische Auslegungen herbeigezogen. Dagegen eignet es sich sehr gut zur Veranschaulichung der Vorgänge bei der Verbrennung.



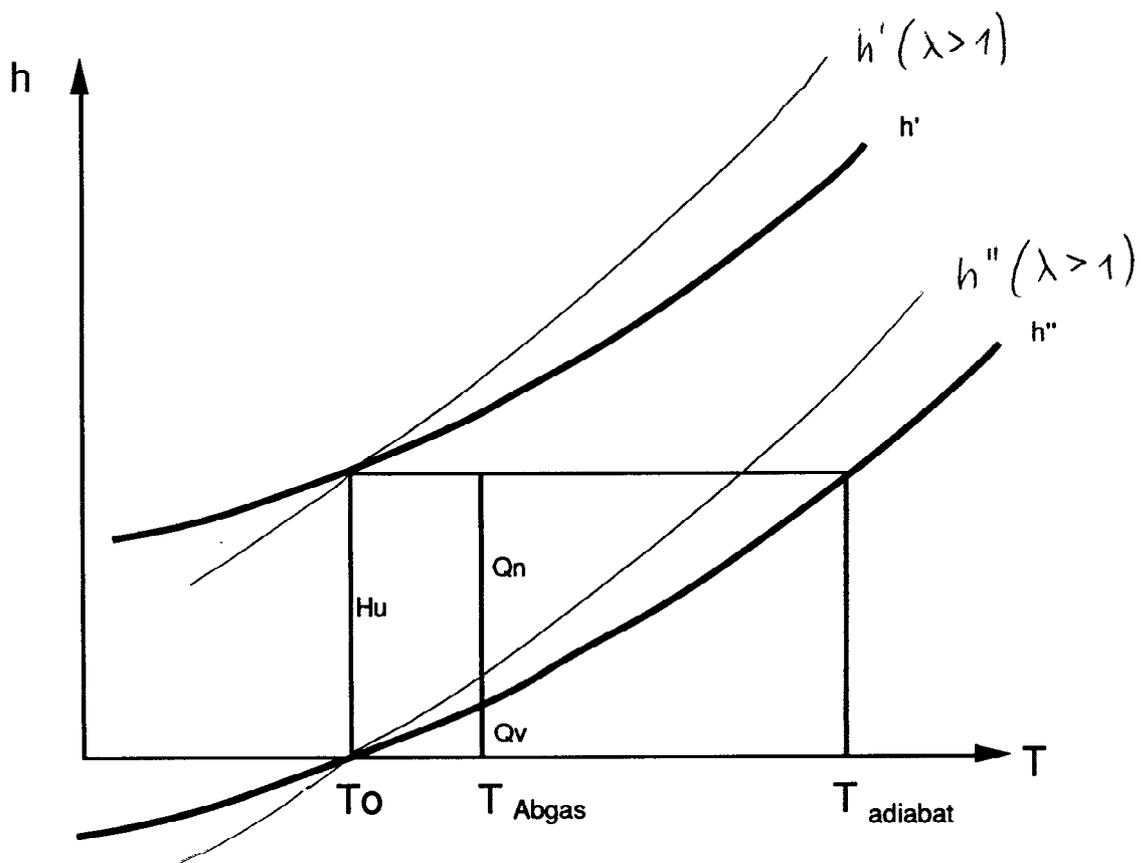
h-T-Diagramm: h' = Enthalpie des Gemisches von Brennstoff und Luft, h'' = Enthalpie der Verbrennungsgase.
Darstellung von H_u , T_{adiabat} , Q_n (Kesselleistung), Q_v (Abgasverlust)



h-T-Diagramm: Darstellung von H_0 und Luftvormwärmung



h-T-Diagramm: Einfluss einer unvollständigen Verbrennung



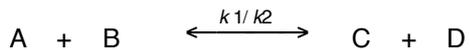
h-T-Diagramm: Erhöhung des Luftüberschusses.

5.5 Gleichgewicht und Reaktionskinetik

Chemisches Gleichgewicht

Zur Bestimmung der Produktzusammensetzung nach unendlich langer Reaktionsdauer können die Gleichgewichtsbedingungen vergleichsweise einfach berechnet werden. Diese können zur Abschätzung der maximal möglichen Konzentrationen dienen, werden aber in technischen Anlagen meist nicht erreicht.

Bei einer chemischen Reaktion laufen Hin- und Rückreaktion immer gleichzeitig ab:



Die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dc_i}{dt}$ beschreibt die Bildungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit des Reaktionspartners i. Bei der gleichmolekularen Reaktion oben sind die Zerfallsgeschwindigkeiten der Edukte A und B gleich. Im weiteren ist die Zerfallsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration der Edukte (je mehr Edukte vorhanden sind, desto mehr zerfallen). Somit gilt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A c_B - k_2 c_C c_D$$

c_A, c_B, c_C, c_D = Konzentration von A, B, C, D in $[\text{kmol}/\text{m}^3]$

k_1, k_2 = Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion $[\text{m}^3 / \text{kmol s}]$,

Im Gleichgewicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit = 0:

$$k_1 c_A c_B - k_2 c_C c_D = 0$$

$$\rightarrow \frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2} = K_C \quad (\text{Massenwirkungsgesetz})$$

k_1, k_2 und K_C sind abhängig von den Reaktionsbedingungen. Die wichtigste Grösse ist meistens die Temperatur, welche sich nach dem Arrhenius-Gesetz exponentiell auf die Geschwindigkeitskonstante auswirkt:

$$k = k_0 e^{-E_A / RT}$$

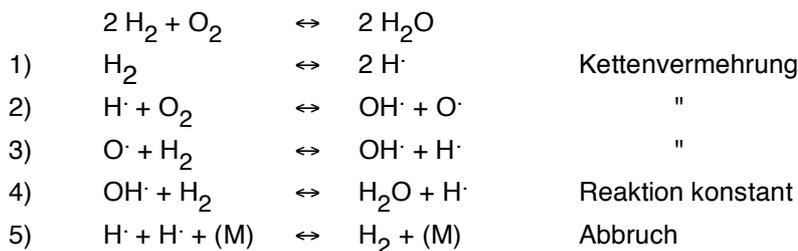
k_0 = Frequenzfaktor (konst.), E_A = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante, T = Temperatur.

Die exponentielle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit exothermer Reaktionen mit zunehmender Temperatur ist so erklären, dass die Anzahl reaktionsfähiger Teilchen, die bei einem Zusammenstoss eine Reaktion eingehen, mit steigender Temperatur zunimmt (dazu muss die Aktivierungsenergie überschritten sein und die Moleküle müssen in geeigneter Richtung zusammenstossen). Je mehr Teilchen – bei einer exothermen Reaktion – reagieren, umso mehr steigt die Temperatur usw.

Durch das Massenwirkungsgesetz wird ein dynamisches Gleichgewicht charakterisiert, in welchem die Reaktionen weiterlaufen und die Anzahl der Reaktionspartner, die gebildet werden und zerfallen, im Mittel zu jedem Zeitpunkt gleich gross sind. Für technische Prozesse kann damit abgeschätzt werden, welche Konzentrationen nach unendlich langer Reaktionszeit erreicht werden können. Zur Abschätzung der effektiven Konzentrationen bei Nicht-Erreichen des Gleichgewichts muss dagegen die Kinetik der Reaktion betrachtet werden.

Reaktionskinetik

Bei beschränkter Reaktionszeit oder bei langsamen Reaktionen ist die Betrachtung des Gleichgewichts nicht ausreichend. So interessiert z.B. beim radioaktiven Zerfall nicht die nach unendlich langer Zeit freigesetzte Strahlung ($= 0$), sondern z.B. die Belastung während der ersten Stunden, Tage, Jahrzehnte usw. In technischen Anlagen laufen in der Regel schnelle Reaktionen ab, dafür ist die Reaktionsdauer beschränkt. Im Fall der Verbrennung liegt sie im Bereich von ms bis 1 s, so dass das Gleichgewicht nicht immer erreicht wird. Bei Verbrennungsprozessen, welche über verschiedene Radikalreaktionen ablaufen, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem von der Temperatur ab. Beispiel:



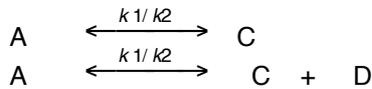
Entsprechend dem Kettenabbruch (5) an einem Stosspartner können z.B. an der Brennkammerwand unerwünschte Flammenlöscheffekte auftreten. Dagegen wird z.B. in Ottomotoren ein gleichzeitiger Kettenabbruch im ganzen Brennraum angestrebt zur Erzielung hoher Verbrennungsdrücke ohne Explosion. Der Kettenabbruch wird deshalb durch Stosspartner bzw. Radikalfänger verstärkt. Dies wird erreicht durch Zusatz von Antiklopffmittel im Benzin (früher Bleitetraethyl, heute z.B. MTB (Methyl-Tertiär-Butyl-Äther $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

Die Reaktionskinetik wird bei der Verbrennung vor allem eingesetzt zur Abschätzung der Produktszusammensetzung, insbesondere der Schadstoffkonzentrationen, in Funktion von **t**, **T**, **p** und **c** (c: z.B. Sauerstoffkonzentration) Die *Reaktionszeit t* wird z.B. durch das Brennkammervolumen beeinflusst, die *Reaktionstemperatur T* vor allem durch den Heizwert, den Luftüberschuss sowie durch Wärmeabgabe und Abgaszirkulation. Der Druck ist von der technischen Anwendung bestimmt. Während Feuerungsanlagen meist atmosphärisch betrieben werden, beträgt der Druck in Motoren- oder Gasturbinen-Anwendungen systembedingt meist zwischen rund 5 und 15 bar.

Die Bedeutung der Reaktionskinetik kann anhand der Verbrennung eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffs mit Luft verdeutlicht werden. Die erwünschte Oxidation von C zu CO_2 soll möglichst vollständig ablaufen, wozu die Reaktionszeit möglichst lang und die Temperatur möglichst hoch sein sollen. Gleichzeitig findet bei hoher Temperatur jedoch die unerwünschte Oxidation von Luftstickstoff zu NO_x statt, so dass aufgrund der NO_x -Emissionen eine möglichst kurze Reaktionszeit bei hoher Temperatur erwünscht ist. Mittels eines kinetischen Modells können die beteiligten Reaktionen beschrieben werden, so dass für die Reaktionsführung ein Optimum (bzw. Kompromiss) bezüglich Temperatur und Reaktionszeit gefunden werden kann. Es ist allerdings zu beachten, dass die Anwendung eines Modells voraussetzt, dass entsprechende kinetische Daten bekannt sind oder bestimmt werden können. Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionen. Für weitere Ausführungen wird auf die Fachliteratur verwiesen (z.B. *O. Levenspiel, Chemical Reactor Engineering, John Wiley and Sons, New York/London 1962*).

Kinetik der wichtigsten Reaktionen

Monomolekulare Reaktion (Reaktion 1. Ordnung)



Bei einer monomolekularen Reaktion reagiert ein Molekül mit sich selbst unter Bildung eines Umlagerungsproduktes C oder es zerfällt in mehrere Zerfallsprodukte C und D usw. Die *Reaktionsgeschwindigkeit* $-\frac{dc_A}{dt}$ der Zerfallsreaktion ist direkt proportional zur Konzentration c_A des Eduktes.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A(t)$$

Die Integration dieser Gleichung liefert den zeitlichen Verlauf der Konzentration $c_A(t)$:

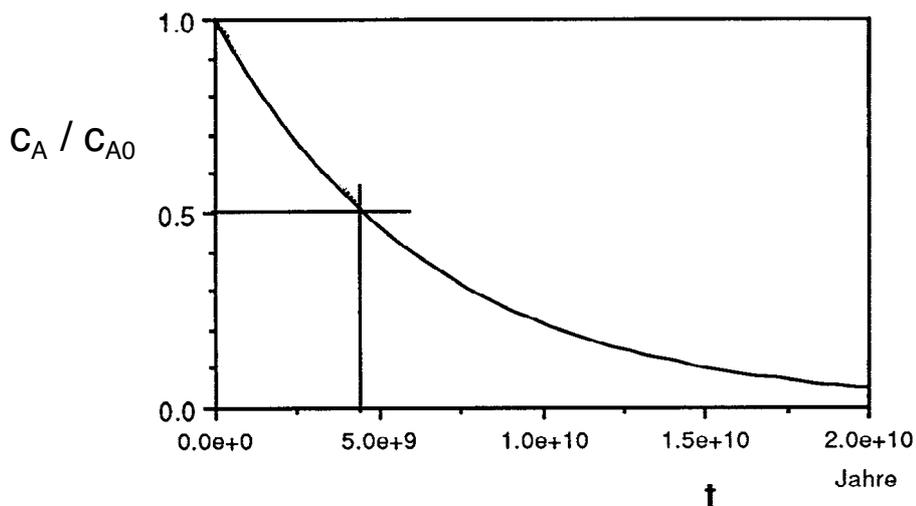
$$c_A(t) = c_{A0} e^{-kt}$$

c_{A0} = Anfangskonzentration von A.

Dies ist die Beschreibung des exponentiellen Zerfalls eines Eduktes, wie er z.B. beim radioaktiven Zerfall beobachtet werden kann. Die Konzentration $c(t)$ fällt in der Halbwertszeit auf 50% des Ausgangswertes ab:

$$c_A(t) = 0,5 c_{A0} \rightarrow e^{-kt} = 1/2 \rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693/k.$$

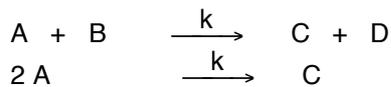
Wichtig: $t_{1/2}$ ist unabhängig von c_{A0} .



Zerfallsreaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von $4.51 \cdot 10^9$ Jahren (Uran 238).

Die gleiche Beziehung und Darstellung kann in der Wärmelehre für die Abkühlung eines Körpers abgeleitet werden $T(t)$ mit $T(0) > T_U$. Da der Wärmestrom proportional ist zur Temperaturdifferenz, geht die Temperaturdifferenz mit der Zeit exponentiell gegen Null.

Bimolekulare Reaktion (Reaktion 2. Ordnung)

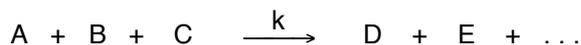


Die Reaktionsgeschwindigkeit kann nun definiert werden für die Bildung von C oder D. Da die Bildung von C direkt von der Ausgangskonzentration der Edukte A und B abhängig ist, ist die Bildung von C proportional zu deren Konzentration:

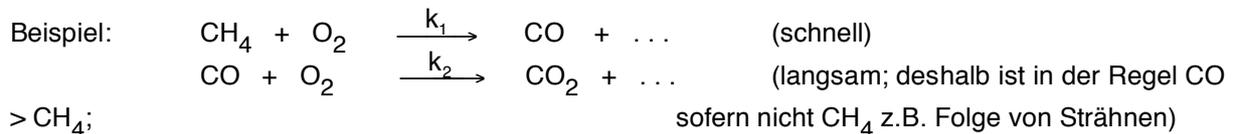
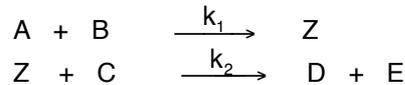
$$\frac{dc_C}{dt} = k c_A(t) c_B(t) \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = 1 / 2 k c_{A0} (= f(c_{A0}))$$

Diese Gleichung ermöglicht die Abschätzung der Neubildung von C bei konstanten Ausgangskonzentrationen an A und B, was z.B. in einem stationären Prozess der Fall ist. Die Auflösung der Differentialgleichung zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens ist aufwendiger als für die Reaktion 1. Ordnung.

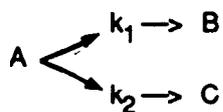
Trimolekulare Reaktion (Reaktion 3. Ordnung)



Die Wahrscheinlichkeit eines Dreifachstosses ist sehr gering. Die Bruttoreaktion kann jedoch als Folgereaktion ablaufen:



Parallele Reaktionen



Häufig werden aus den Edukten gleichzeitig verschiedene Produkte gebildet. Bei der Zersetzung (Pyrolyse) eines organischen Brennstoffs, die als erster Teilschritt der Verbrennung vorausgeht, können je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Zwischenprodukte entstehen. Die Verteilung der Produkte hängt von der Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Stoffe ab, und diese wiederum kann z.B. durch Temperaturänderungen oder durch den Einfluss eines Katalysators beeinflusst werden. Bei Parallelreaktionen kann deshalb z.B. die Temperaturabhängigkeit durch Herleitung des Verhältnisses von $k_1 : k_2$ beschrieben wird.

Stufen- oder Folgereaktion



Bei Folgereaktionen bilden die Produkte der ersten Reaktion die Ausgangsstoffe der zweiten Reaktion usw. Das Ziel des Prozesses kann eine möglichst hohe Ausbeute an B sein (wenn B z.B. ein Syntheseprodukt ist, das weiterreagiert) oder aber ein möglichst vollständiger Ablauf der ganzen Reaktionskette zum Endprodukt C (z.B. bei der Verbrennung eines organischen Stoffes zu CO_2).

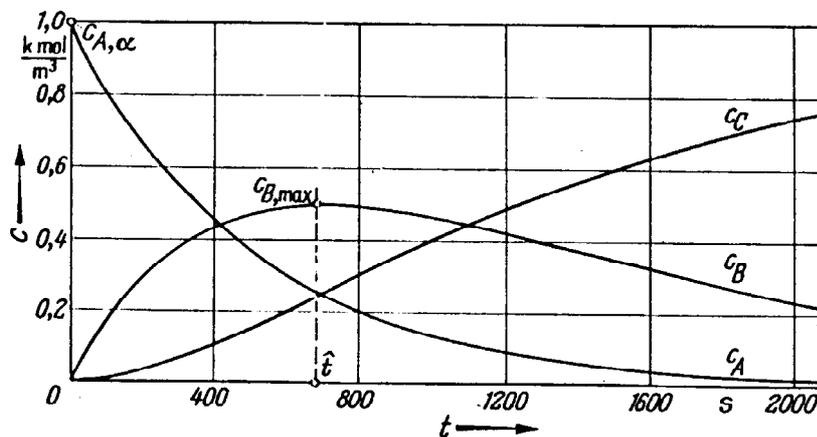
Für Reaktionen 1. Ordnung gilt z.B. für die Reaktionsgeschwindigkeit von B:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A(t) - k_2 c_B(t)$$

Für die Reaktion 1. Ordnung gilt zudem: $c_A(t) = c_{A0} e^{-kt}$

Durch Integration obiger Gleichung kann gezeigt werden, dass die Konzentration von B bei einer bestimmten Reaktionszeit t ein Maximum aufweist (siehe Grafik). Dies ist plausibel, da A zuerst zu B reagiert, welches zu C weiterreagiert. Die Konzentration von C ist somit stetig zunehmend.

Bei der Verbrennung kann dies z.B. wie folgt von Bedeutung sein: In der Flamme können durch Radikalreaktionen von CH-Fragmenten unerwünschte Syntheseprodukte gebildet werden (z.B. Russ und polyaromatische Kohlenwasserstoffe). Die Emission von Zwischenprodukten kann somit bei einer bestimmten Reaktionszeit in der Brennkammer ein Maximum aufweisen, welches durch geeignete Auslegung vermieden werden kann.



Zeitlicher Verlauf einer einfachen Stufenreaktion.

Die *Verbrennung* setzt sich aus zahlreichen *Parallel- und Folgereaktionen* zusammen, insbesondere bei organischen Brennstoffen, die zuerst zu Zwischenprodukten zersetzt werden, welche in der Gasphase weiterreagieren.

Die *Reaktionsordnung* ist eine Grösse zur Charakterisierung einer Reaktion, die in der Regel empirisch durch Messungen bestimmt wird. Es zeigt sich, dass die Reaktionsordnung auch Zwischenwerte (z.B. 1.5) annehmen kann. Die aufgeführte Zuordnung Molekularität = Reaktionsordnung ist nicht allgemeingültig. Im allgemeinen kann die Reaktionsordnung wie folgt definiert werden:

Die Reaktionsordnung ist die Summe der Exponenten der Konzentrationen, die in der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit auftreten:

Ordnung der Reaktion	Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu
1	c_A^1
2	c_A^2 ; $c_A^1 c_B^1$; c_B^2
0.5	$c_A^{0.5}$; $c_A^{0.2} c_B^{0.3}$...

5.6 Verweilzeitspektrum und Brennkammergestaltung

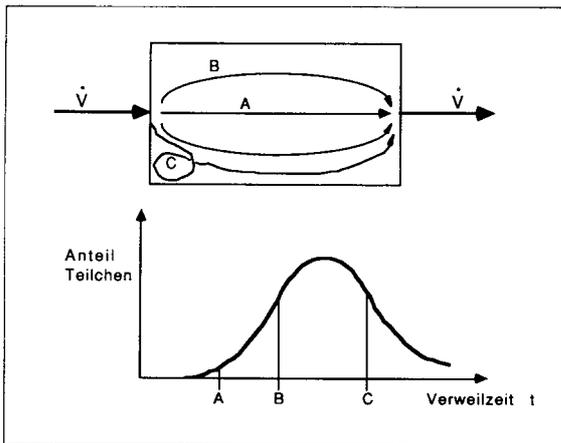
Die Gasteilchen, welche durch die Brennkammer hindurchströmen, weisen nicht alle die gleiche Aufenthaltszeit (Verweilzeit) in der Brennkammer auf. Vielmehr gibt es Teilchen, die die Brennkammer auf dem kürzesten Weg durchqueren, während andere Teilchen einen etwas längeren Weg hinter sich legen oder gar sehr lange verweilen, weil sie z.B. in ein Rückströmgebiet gelangen (Bild 10, Teilchen A,B,C). Trägt man die Anteile der verschiedenen Verweilzeiten in Funktion der Zeit auf, so erhält man das *Verweilzeitspektrum* der Brennkammer. Das Verweilzeitspektrum entspricht auch der Antwortfunktion auf einen Diracstoss (Einheitsimpuls unendlich kurzer Dauer) am Eingang des Reaktors (siehe z.B. [Grassmann/Widmer 1974]). Die *mittlere Verweilzeit* t_m ist bestimmt durch das Volumen V des Reaktors und den Volumenstrom \dot{V} (stationärer Fall) :

$$t_m = \frac{V}{\dot{V}}$$

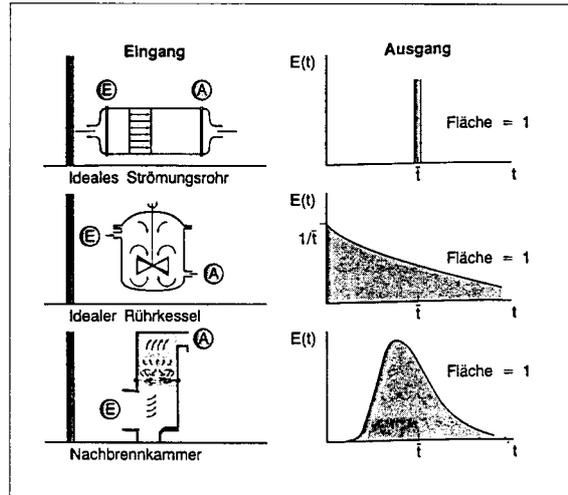
Ein breites Verweilzeitspektrum ist in der Regel unerwünscht, weil die Verweilzeit der Teilchen mit $t \ll t_m$ für eine vollständige Reaktion zu kurz ist, während für die Teilchen mit $t > t_m$ allfällige Folge- oder Nebenreaktionen möglich sind.

In einem *idealen Strömungsrohr* (Pfropfenströmung, vollturbulent) weisen alle Teilchen die gleiche Verweilzeit (mittlere Verweilzeit t_m) auf. Die Antwortfunktion auf eine Änderung der Eingangskonzentration entspricht dem Eingangssignal selbst mit der zeitlichen Verzögerung t_m . Ein Diracstoss des Eingangssignals zur Zeit 0 ergibt somit einen Diracstoss am Ausgang zur Zeit t_m (Bild 11).

In einem *idealen Rührkessel* dagegen findet bei Eintritt der Teilchen in den Reaktor in unendlich kurzer Zeit eine vollständige Vermischung statt. Die Antwortfunktion auf einen Diracstoss entspricht in diesem Fall einem unendlich schnellen Anstieg gefolgt von einer exponentiellen Abnahme (Bild 11).



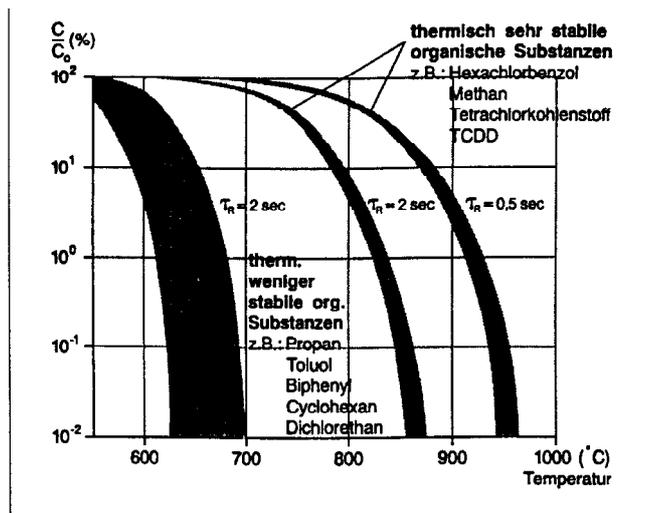
10 Verweilzeitspektrum einer realen Nachbrennkammer



11 Verweilzeitspektrum idealer Reaktoren und einer realen Nachbrennkammer [Hasberg 1989]

In einer Verbrennungsanlage muss durch die Gestaltung der Brennkammer gewährleistet werden, dass alle Teilchen eine *minimale Verweilzeit* aufweisen, dass also insbesondere keine Teilchen aus der Vergasungszone direkt in die Wärmeübertragerzone gelangen. Die Brennkammer muss zudem so gestaltet sein, dass sie ein *enges Verweilzeitspektrum* aufweist, dass sie also einem idealen Strömungsrohr möglichst nahe kommt.

Die Forderung nach minimaler Verweilzeit und vollständigem Ausbrand ist bei belasteten Brennstoffen wie Abfall oder Altholz besonders wichtig, da diese ein erhöhtes Potential zur Bildung von polychlorierten Dioxinen und Furanen aufweisen (Chlor und Metalle im Brennstoff). Durch Einhaltung einer minimalen Verweilzeit bei hoher Temperatur muss deshalb der Abbau stabiler Verbindungen gewährleistet werden.



13 Thermische Zerstörbarkeit verschiedener organischer Substanzen in Luft [Hasberg 1989]

6 Schadstoffe

6.1 Bedeutung der wichtigsten Schadstoffe

Schadstoff	Auswirkungen, Bedeutung	Anthropogene Quellen	Massnahmen
CO₂	Treibhauseffekt (Mensch: Müdigkeit bei sehr hoher Konzentration in Innenräumen)	Nutzung fossiler Energieträger, Rodung von (Regen)-Wäldern. Unter der Voraussetzung einer nachhaltigen Bewirtschaftung ist CO ₂ von Biomasse Teil des natürlichen Kreislaufs	Sparen Erneuerbare Energieträger, Kernenergie
CO	Farbloses, geruchloses Gas. Atemgift. Gelangt über die Lunge ins Blut und bindet die roten Blutkörperchen (Hämoglobin). Störung von Herz und Zentralnervensystem. CO ist mengenmässig der wichtigste Schadstoff. In der Atmosphäre wird CO zu CO ₂ umgewandelt, die Verweilzeit liegt in der Grössenordnung von Monaten.	Unvollständige Verbrennung von C-haltigen Brennstoffen. Motorfahrzeuge, Verbrennung fossiler Brennstoffe, Verbrennung von Biomasse	Vollständige Verbrennung
Staub Russ	a) Kleinstpartikel werden in der Lunge adsorbiert und verkleinern so deren wirksame Oberfläche. b) An Staubpartikeln aus Verbrennungsprozessen sind meistens kanzerogene Kohlenwasserstoffe (PAH's) angelagert, die in Lunge und Atemwegen zur Wirkung kommen. c) Kleinstpartikel wirken als Keime für Niederschläge und können so das Klima beeinflussen. d) Sie führen ausserdem zu einer Reduktion der Sonneneinstrahlung, die z.B. zu einer Hemmung des Pflanzenwachstums führt. e) Die Anlagerung von Partikeln auf der Blatt- und Nadeloberfläche führt zu einer direkten Schädigung von Pflanzen.	Verkehr, industrielle Prozesse, Haus- und Industriefeuerungen, Kehrichtverbrennungsanlagen. Geringe Staubemissionen bei Gasverbrennung und/oder der Anwendung hocheffizienter Filter (KVA).	Vollständige Verbrennung (Russ), Staubabscheidung im Prozess oder im Abgas.
SO₂	a) SO ₂ ist ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es ist ein direkt wirkendes Schadgas für Menschen, Tiere (Wirkung vor allem in Augen und Atemwegen) und Pflanzen. b) SO ₂ ist ein Vorläufersubstanz zur Bildung von sauren Niederschlägen.	Haus- und Industriefeuerungen mit Erdöl und Kohle (Steinkohle und Braunkohle) sowie Kehrichtverbrennungsanlagen. Erdgas, Benzin, naturbelassenes Holz enthalten nur geringe Mengen an Schwefel.	Entschwefelung der Brennstoffe (Heizöl EL) oder Abscheidung von SO ₂ im Abgas.
CH₄	Treibhausgas	Leckverluste von Gasleitungen, unvollständige Verbrennung von Gas und biogenen Brennstoffen, Reisanbau, Tierhaltung (Widerkäufer), Rohstoffgewinnung, Kläranlagen, Deponien, Landwirtschaft	Dichte Gasleitungen (?), Gasverflüssigung, vollständige Verbrennung
C_mH_n	a) Kohlenwasserstoffe wirken zusammen mit Stickoxiden als Vorläufersubstanzen für die Bildung von Photooxidantien (z.B. Ozon).	Verkehr und Feuerungen: Unvollständige Verbrennung, Verdunstung von Brenn- und	Vollständige Verbrennung, Rückführsysteme bei

(HC; KW)	b) Höherwertige Kohlenwasserstoffe weisen ein stark krebserzeugendes Potential auf.	Treibstoffen sowie Lösungsmitteln.	Tankstellen und Umschlag.
NO, NO₂ (NO_x)	a) NO ₂ kommt als Atemgift in den tiefer gelegenen Atemwegen zur Wirkung. Schädigung von Lunge und Schleimhäuten. b) NO und NO ₂ haben in Kombination mit anderen Schadstoffen direkt schädigende Wirkung auf Pflanzen (Synergieeffekte). c) Die Stickoxide werden in der Atmosphäre zu Säuren umgewandelt (saure Niederschläge) d) NO ₂ ist zusammen mit Kohlenwasserstoffen eine wichtige Vorläufersubstanz für die Bildung von Ozon.	Verkehr und Feuerungen. Bei hohen Temperaturen in Motoren und Feuerungen Bildung von thermischen Stickoxiden aus dem Luftstickstoff. Bei stickstoffhaltigen Brennstoffen wie Kohle und Biomasse Bildung von Brennstoff-NO _x .	Verminderung von Temperaturspitzen in der Flamme z.B. durch Abgasrezirkulation, Drei-Weg-Katalysator, gestufte Verbrennung, Abgasentstickung mit Reduktionsmittel wie z.B. NH ₃ .
NH₃	Schäden an Vegetation, saure Deposition	Landwirtschaft	Weniger N-Düngung
N₂O	Beschleunigung des Ozonabbaus in der Stratosphäre	Landwirtschaft Kohlekraftwerke Denox-Verfahren (?)	Weniger Dünger Optimierung TFN
Ozon u.a. Photooxidantien	Ozon ist ein ähnlich wirkendes Atemgift wie NO ₂ , jedoch noch wesentlich aggressiver. Daneben hat es eine schädigende Wirkung auf Pflanzen und es ist im weiteren mitverantwortlich für die Bildung von Partikeln bei Smogsituationen.	Sekundärschadstoff als Produkt aus NO _x - und HC-Emissionen	Verminderung der NO _x - und HC-Emissionen
Pb Zn, Cd, Cr, Hg, Cu	Blutgift, Organstörungen, Mutagenität, Pflanzengifte usw.	Industrie, KVA Pb: Früher aus Blei-Benzin	Abscheidung (aufwendig), Vermeidung
HCl, Chloride	Schädigung von Pflanzen	Verbrennung von Cl-haltigen Stoffen in KVA	Vermeidung von Cl, Abscheidung
PCDD/F (Dioxine und Furane)	Nur langsam abbaubare Gifte	Verbrennung Cl-haltiger Stoffe wie PVC, Industrie (z.B. Entfettung und Metallschmelzen), illegale Abfallverbrennung	Vermeidung de novo-Synthese Abscheidung
FCKW	Ozonabbau in der Stratosphäre (Höhenlage von ca. 10-50 Km in der Atmosphäre; Ozonschicht in Höhe von ca. 20 Km)	Kältemittel, Treibmittel	Ersatzstoffe Ersatzprozesse
Radioaktive Stoffe	Kanzerogenität, Mutationen	Kohlekraftwerke, Kernkraftwerke	Filteranlagen, Endlagerung

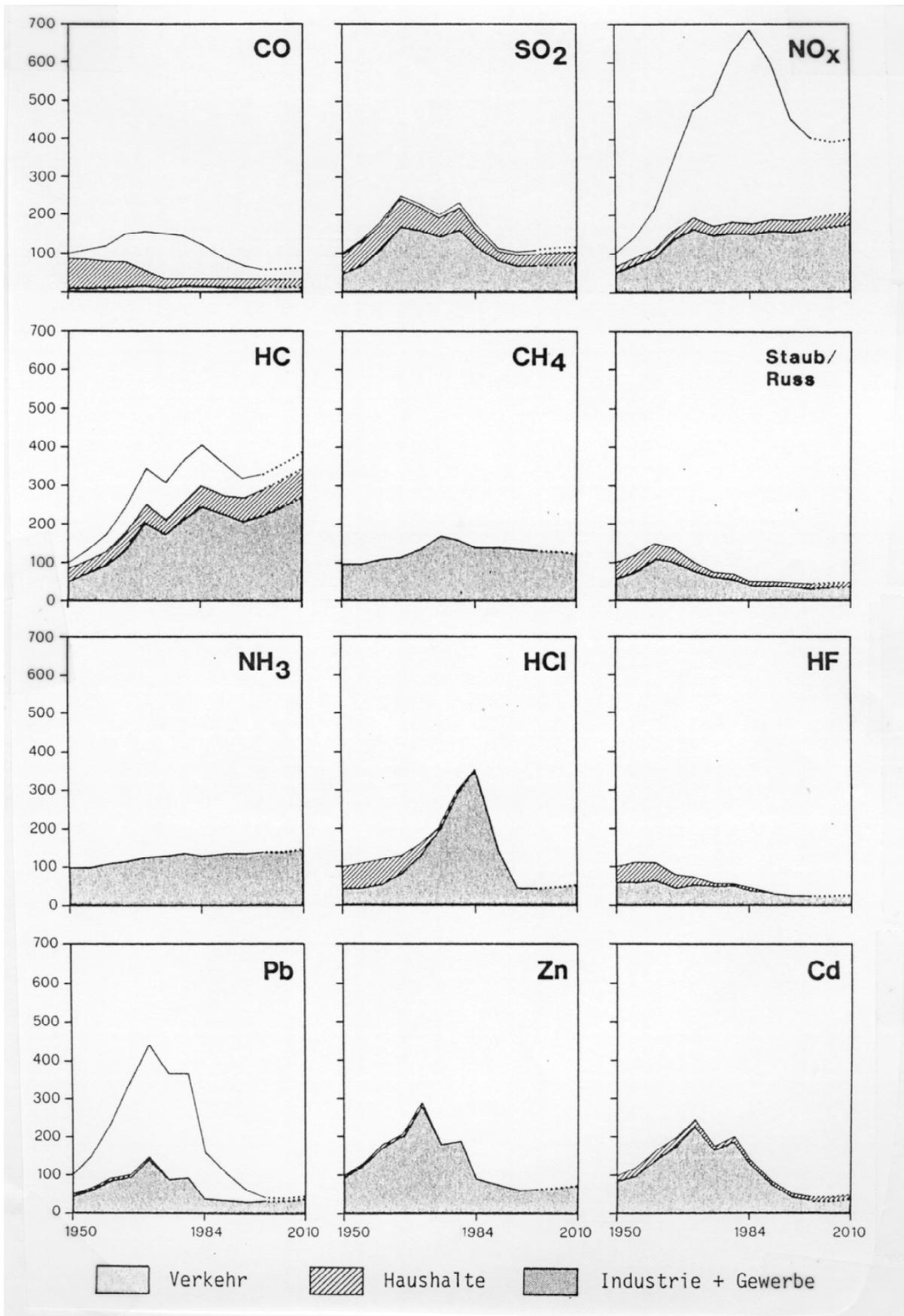
Quellen der wichtigsten Schadstoffe in der Schweiz

Der **Verkehr** ist hauptverantwortlich für die Stickoxidemissionen in der Schweiz. Auf einen Rückgang der Gesamtemissionen nach Einführung von Katalysator-Fahrzeugen folgt nun ein schwacher Anstieg infolge der Verkehrszunahme. Eine weitere Verminderung kann durch die Einführung strenger Grenzwerte für Dieselfahrzeuge erreicht werden. Vor Einführung von Abgasvorschriften war der Verkehr zudem auch hauptverantwortlich für die CO-Emissionen, heute sind Haushalte und Verkehr etwa gleichbedeutend. Vor Einführung von bleifreiem Benzin war der Verkehr hauptverantwortlich für die Bleiemissionen.

Für praktisch alle anderen Schadstoffe sind **Industrie und Gewerbe** hauptverantwortlich, die Emissionen aus den **Haushalten** sind bei zahlreichen Schadstoffen (CH₄, NH₃, HCl, Zn, Cd) vergleichsweise unbedeutend. Selbst beim SO₂ betragen die Emissionen der Haushalte nur die Hälfte derjenigen aus Industrie und Gewerbe. Die SO₂-Emissionen sind in den letzten zehn Jahren aufgrund der weitergehenden Entschwefelung der Brennstoffe auf rund die Hälfte des Höchstniveaus abgesunken.

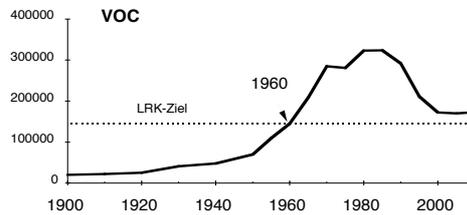
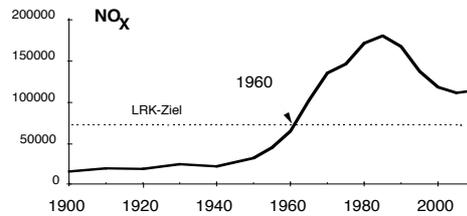
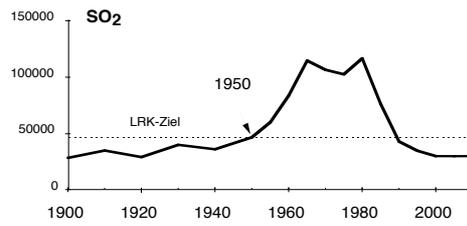
Emissionen in der Schweiz für das Referenzjahr 1950 bzw. für Stickoxide (und VOC?) 1960:
(BUWAL-Studie Nr. 76)

Schadstoff	1950	1960
	[t / a]	[t / a]
CO	493 400	
SO ₂	51 400	
NO _x	(31 400)	67 200
VOC / C _m H _n	(83 800)	ca. 150 000
CH ₄	168 300	
Staub/Russ	41 600	
NH ₃	45 600	
HCl	3 200	
HF	530	
Pb	410	
Zn	730	
Cd	3.4	

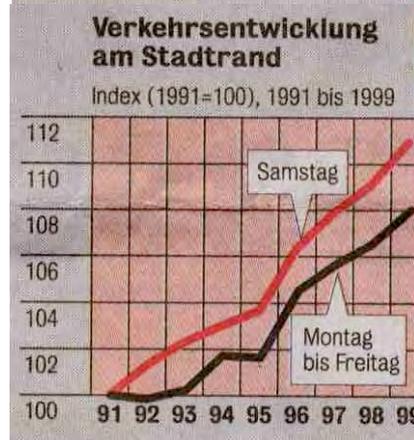
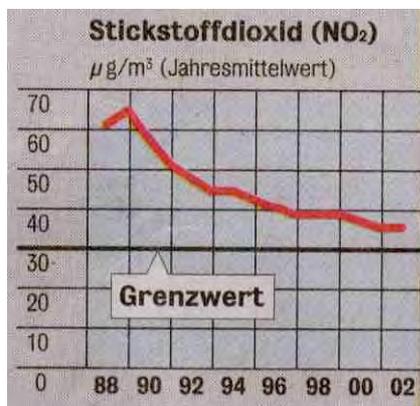
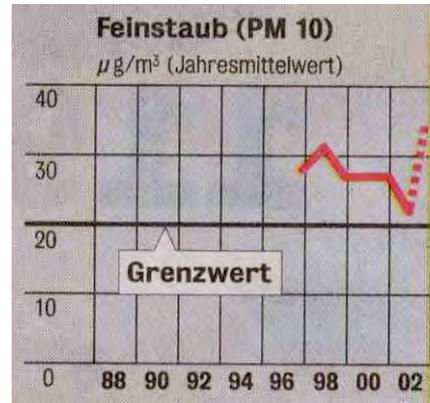


Relative Entwicklung der Schadstoffemissionen in der Schweiz von 1950 bis 2010. Index: Gesamtemission von 1950 = 100%. Quelle: BUWAL, Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 76, Bern Dezember 1987.

Entwicklung der gesamtschweizerischen Emissionen von 1900 bis 2010
(in Tonnen/Jahr)



Ausgewählte Schadstoffemissionen in der Schweiz von 1900 bis 2010. Quelle: BUWAL 2000.



Immissionssituation und Verkehrsentwicklung in Zürich. Quelle: Umweltbericht Zürich 2003, www.ugzh.ch, (Grafiken TA 21.8.03). Mitten in der Stadt Zürich, an der Stampfenbachstrasse, wurde der Ozongrenzwert im Jahr 2003 an jedem Tag überschritten.

Obwohl die Luftbelastung geringer geworden ist, werden bestimmte Immissionsgrenzwerte noch immer und zum Teil massiv überschritten. Die aktuelle Luftverschmutzung hat nach wie vor schädliche Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt. Nachfolgende Tabelle zeigt für ausgewählte Schadstoffe schematisch den Zustand der Luft in der Schweiz, verglichen mit den Immissionsgrenzwerten der LRV [Jansen, BUWAL 2000]

Trotz grosser Fortschritte in den letzten zehn Jahren und den weiter zu erwartenden Verbesserungen zeigen die Emissionsbilanzen und die Prognosen bis 2010 - auch für die Immissionen -, dass die bisher rechtsverbindlich festgelegten Massnahmen nicht ausreichen, um die Luftreinhalteziele einzuhalten, die der Bundesrat bis 1995 realisieren wollte. Sie genügen auch längerfristig nicht, um die Emissionen in dem Mass zu senken, das für einen nachhaltigen Schutz von Mensch und Umwelt erforderlich wäre. Im Gegenteil: Wenn z.B. der Verkehr entsprechend den aktuellen Prognosen wächst und keine zusätzlichen Massnahmen getroffen werden, werden die Schadstoffemissionen mittelfristig sogar wieder leicht ansteigen.

Zustand der Luftbelastung in der Schweiz

	Stadt	Agglomeration	Land
Schwefeldioxid (SO ₂)			
Kohlenmonoxid (CO)			
Stickstoffdioxid (NO ₂)			
Ozon (O ₃)			
Feinstäube (PM10)			

-  Immissionsgrenzwerte praktisch überall eingehalten
-  Immissionsgrenzwerte teilweise überschritten
-  Immissionsgrenzwerte häufig / stark überschritten

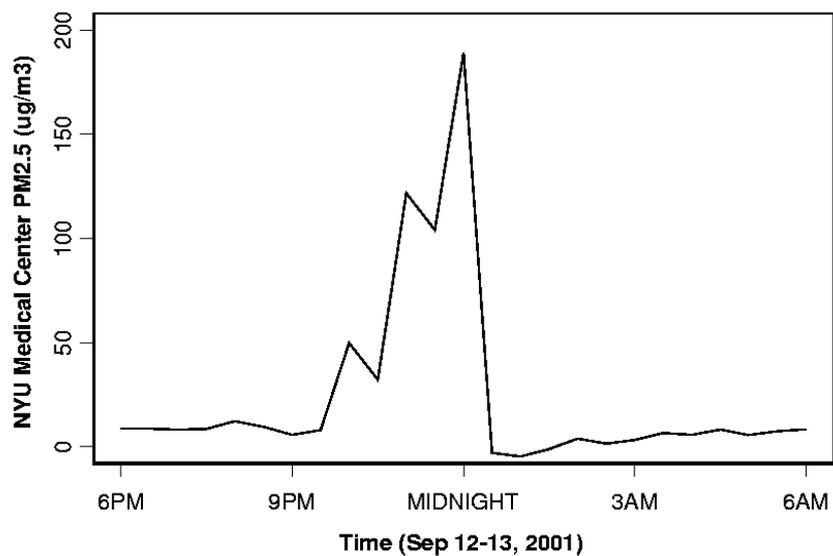
Tabelle: Anzahl Personen in der Schweiz, die in Gebieten mit übermässigen Belastungen durch Stickstoffdioxid, lungengängigen Feinstaub bzw. Ozon leben.

Schadstoff	Zahl der von schädlichen Immissionen betroffenen Personen	Bezugsjahr
Stickstoffdioxid (NO ₂)	2.1 Mio.	1995
Feinstaub (PM10)	3.7 Mio.	1993
Ozon (O ₃ , Sommersmog)	6.8 Mio.	1994

Anteile der Quellgruppen an der PM10-Belastung (primäre und sekundäre Partikel)

Standorttyp	Strassenverkehr		Industrie/Gewerbe		Landwirtschaft		übrige	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
Stadt	13,4	46	10,0	35	3,3	11	2,2	8
Agglo, Verkehr	9,4	40	9,1	38	3,3	14	2,0	8
Agglo, übrige	7,4	34	9,2	42	3,3	15	2,0	9
Land, Verkehr	8,7	39	8,1	36	3,5	16	1,9	9
Land, übrige	5,5	31	7,2	40	3,5	19	1,8	10

Auswirkungen von 9/11 mit Zeitverzögerung in Messstation:



World Trade Center Plume Impact in New York, 24 hr. Mean = 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6.2 Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Russ

Quellen und Ursachen

Bei der Umlagerung von Brenn- und Treibstoffen werden gas- und dampfförmige Kohlenwasserstoffe als Verdunstungsverluste an die Umgebung abgegeben. Durch geeignete Umladestationen und Rückführsysteme für die Dämpfe bei Tankstellen können diese Verluste in Zukunft auf einen Bruchteil der heutigen Emissionen reduziert werden. Ob eine entsprechende Verminderung der Leckage-Verluste in der Kette der Erdgasversorgung in naher Zukunft möglich ist, ist dagegen fragwürdig. Genaue Zahlen über die Leckage-Verluste sind kaum bekannt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Leckage im Prozentbereich der transportierten Gasmenge liegt, möglicherweise gar im Bereich von 10%. Unter Berücksichtigung des rund 32-fach stärkeren Treibhauspotentials von Methan gegenüber CO_2 ist die Erdgasnutzung somit weniger umweltfreundlich, als dies in der Werbung häufig suggeriert wird.

Bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen ist die Emission von CO, HC und Russ (C_xH_y -Ketten; $x : y \approx 8$) ausschliesslich die Folge einer unvollständigen Verbrennung. Als Ursache für die unvollständige Umsetzung des Brennstoffs zu CO_2 kommen vereinfacht zwei Möglichkeiten in Frage:

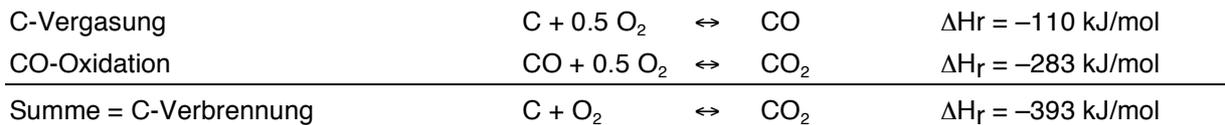
- a) Stofftransport (durch Turbulenz verstärkte Diffusion): Eine fluiddynamisch ungenügende Mischung des Brennstoffs bzw. der Zwischenprodukte mit dem Sauerstoff (molekulare Vermischung).
- b) Reaktionskinetik: Eine aufgrund der beschränkten Reaktionszeit und/oder -temperatur unvollständig ablaufende Reaktion.

Daraus lassen sich folgende konkreten Ursachen für eine unvollständige Verbrennung ableiten:

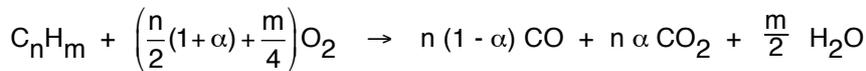
1. Unzureichende Vermischung von Brennstoff bzw. Zwischenprodukten und Luft und/oder Strahlenbildung.
2. Breites Verweilzeitspektrum in der Brennkammer.
3. Zu niedrige Flammentemperatur wegen zu hoher Wärmeabstrahlung der Flamme oder zu hohem Luftüberschuss.
4. Temperaturquencheffekte an kalten Wänden oder durch Einmischung kalter Luft bzw. kalter Abgase in die Flamme.
5. Zu kurze Verweilzeit in der heissen Zone.
6. Einwirkung allfälliger Verbrennungs-Inhibitoren durch Verunreinigungen/Zusatzstoffe im Brennstoff.

Synthese- und Abbaumechanismen von CO, Russ und Kohlenwasserstoffen

Gasförmige Kohlenwasserstoffe können im Brennstoff selbst enthalten sein (Beispiel Erdgas) oder bei der Zersetzung des Brennstoffs bei erhöhter Temperatur als Zwischenprodukt freigesetzt werden (Beispiel Holz oder Abfall). Kohlenmonoxid ist dagegen ein Zwischenprodukt des oxidativen Abbaus von Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen im Verbrennungsprozess. Die vollständige Oxidation von festem Kohlenstoff verläuft zum Beispiel summenmässig über zwei Teilschritte wie folgt ab:



Die Bildung von CO aus Kohlenwasserstoffen kann dagegen formal wie folgt beschrieben werden:



Die Weiteroxidation des gebildeten CO erfolgt sehr viel langsamer:



Da der oxidative Abbau der Kohlenwasserstoffe wesentlich schneller als die Weiteroxidation des CO abläuft, liegen die CO-Emissionen in der Regel um eine Grössenordnung über derjenigen der HC-Emissionen (ausser z.B. bei Strahlenbildung bzw. CH₄-Schlupf in einer Gasfeuerung). Obwohl von der Umweltrelevanz her die Kohlenwasserstoffe von grösserer Bedeutung sind als Kohlenmonoxid, wird deshalb häufig der relativ einfach und zuverlässig bestimmbare CO-Gehalt der Abgase zur Beurteilung der Ausbrandqualität herangezogen.

Zur mathematischen Beschreibung des CO-Abbaus existieren verschiedene auf Messungen basierende kinetische Ansätze. Von Howard, Williams und Fine wird im Temperaturbereich von 850 bis 2200 K zum Beispiel folgender Ansatz vorgeschlagen:

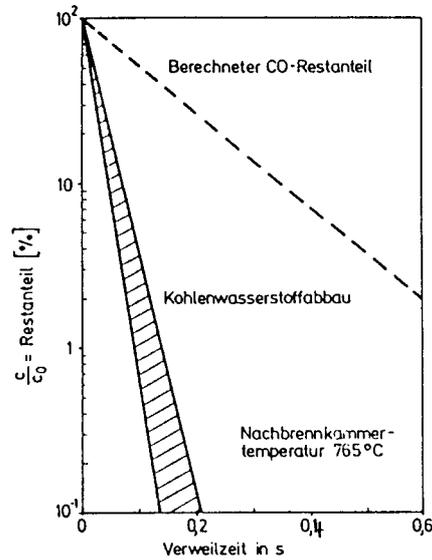
$$-\frac{dCO}{dt} = 1.3 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-126'000}{RT}\right) (CO) (H_2O)^{0.5} (O_2)^{0.5} \quad [\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

Dryer und Glassman schlagen im Temperaturbereich von 1000 bis 1160 K folgenden Ansatz vor:

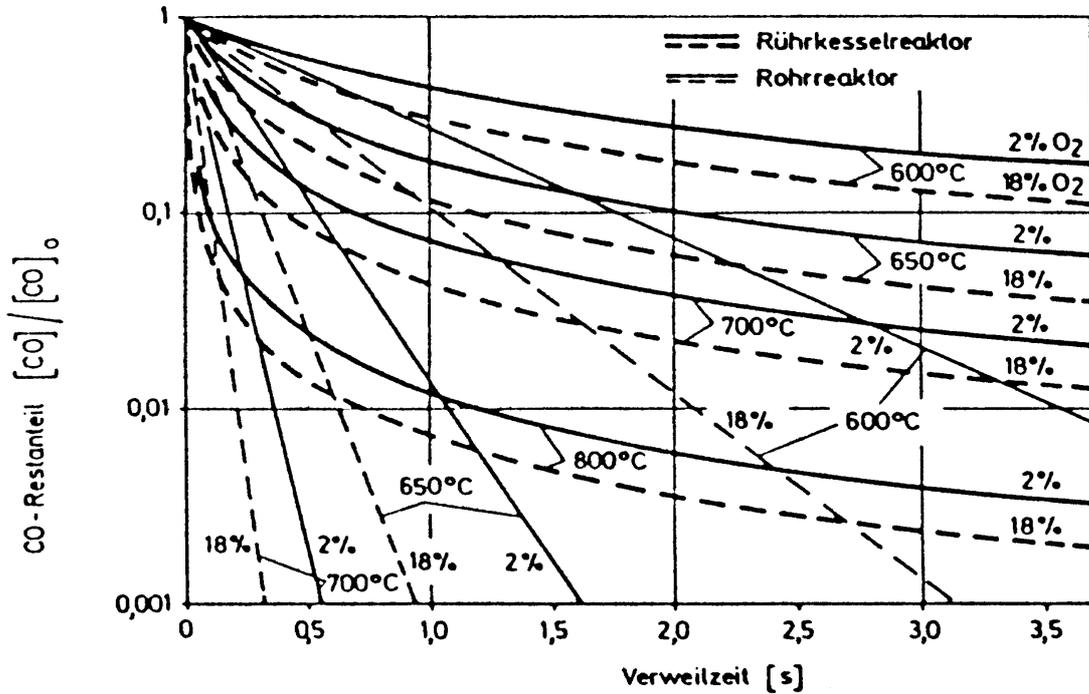
$$-\frac{dCO}{dt} = 4 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-167'000}{RT}\right) (CO) (H_2O)^{0.5} (O_2)^{0.25} \quad [\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

Das Beispiel der Temperaturabhängigkeit des CO-Abbaus verdeutlicht zwar, dass eine ausreichend hohe Temperatur Voraussetzung für eine vollständige Verbrennung ist. Die Zahlenwerte zeigen jedoch auch, dass bei den meisten technischen Anwendungen (z.B. Verbrennungsmotor, Ölfeuerung, Gasfeuerung) nicht die Verbrennungstemperatur, sondern die Vermischungsqualität limitierend ist für

den oxidativen Abbau (bei Temperaturen oberhalb von 1000°C verläuft die Mischung in der Regel deutlich langsamer als die Oxidationskinetik). Im weiteren ist der Einfluss der Brennraumgestaltung entscheidend auf den Verbrennungsablauf (Unterschied IDR/PSR).



Abbauraten von Restkohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid in Funktion der Verweilzeit nach Leuckel und Römer [1979].



CO-Restanteil in Funktion der Verweilzeit für ein Brennkammerverhalten eines Rührkessel- und eines Rohrreaktor sowie für verschiedene Temperaturen nach Leuckel und Römer [1979] (Daten von Dryer).

Bei der Verbrennung von Festbrennstoffen ist zu beachten, dass am festen Kohlenstoff – also z.B. im Glutbett einer Holzfeuerung oder an Kohlenstoffpartikeln in einer Kohlenstaubflamme – CO_2 zu CO reagieren kann:

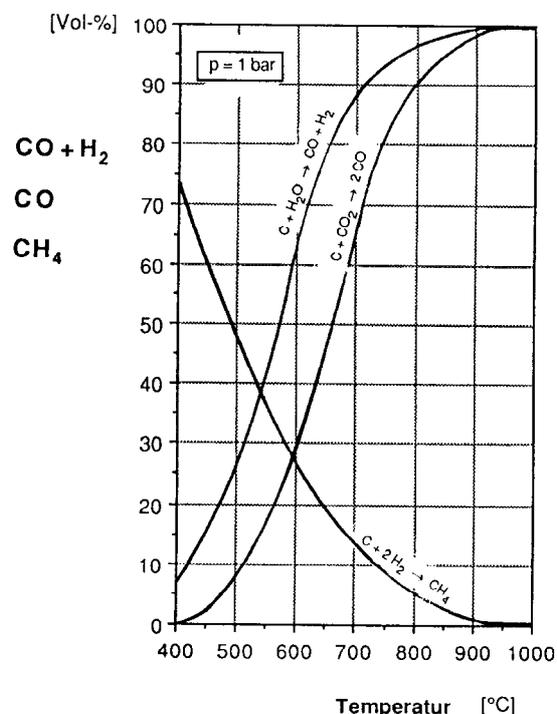


Das Gleichgewicht dieser als *Boudouard-Reaktion* bezeichneten Umsetzung von CO_2 liegt bei hohen Temperaturen praktisch vollständig beim CO . Analog kann Kohlenstoff bei hoher Temperatur auch in der *Wassergasreaktion* zu CO und H_2 umgesetzt werden:



Bei der Vergasung von Holz oder Kohle werden diese Reaktionen durch geeignete Prozessführung gezielt verstärkt. In der Ausbrandzone einer Feuerung müssen sie dagegen verhindert werden, da hohe CO - und H_2 -Emissionen sonst unvermeidbar sind.

Die Konsequenz bei der Verbrennung von Feststoffen ist, dass nach der Umsetzung des festen Brennstoffs zu Gasen eine vom Glut- bzw. Kohlenstoffbett örtlich getrennte Gasphasenoxidation ablaufen muss. In der Feuerung ist deshalb eine Trennung zwischen **heterogener Feststoffvergasung** und **homogener Gasphasenoxidation** erforderlich (zweistufige Verbrennung mit Vorvergasung des Brennstoffs). Im weiteren dürfen die der Feuerung nachgeschalteten Anlagekomponenten keine Kohlenstoffablagerungen aufweisen, da sonst z.B. auch im ersten Teil des Wärmeübertragers eine Neubildung von CO stattfinden kann oder eine Bildung von PCDD/F möglich ist. Aus dem gleichen Grund dürfen Emissionsmessungen nicht am Ende der Brennkammer erfolgen, sondern sie müssen immer nach dem Kessel vorgenommen werden.



Gleichgewicht der Kohlenstoffvergasung in Funktion der Temperatur. Bei der Verbrennung von Festbrennstoffen ist insbesondere die *Boudouard-Reaktion* von Bedeutung ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$), deren Gleichgewicht bei 900°C fast vollständig beim CO liegt. Quelle der Daten: Bilitewski et al. 1985.

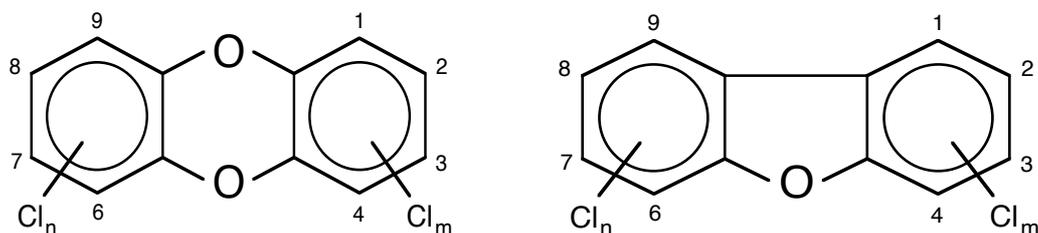
Höherwertige Kohlenwasserstoffe wie PAHs (polyaromatische Kohlenwasserstoffe) sowie Russ werden als Syntheseprodukte in der radikalreichen Flamme gebildet. Die Bildung dieser Stoffe kann nicht vollständig vermieden werden. In einigen Verbrennungsprozessen ist die Bildung von Russ als Zwischenprodukt erwünscht (z.B. in Feuerungen und Dieselmotoren zur Wärmeabgabe durch Strahlung oder in der Kerze für die Strahlung im sichtbaren Bereich). Zur Vermeidung dieser Stoffe im Abgas muss anschliessend an die Flamme noch eine ausreichende Verweilzeit bei hoher Temperatur und in sauerstoffreicher Atmosphäre gewährleistet sein. Voraussetzung dazu ist die Realisierung eines engen Verweilzeitspektrums durch eine geeignete Konstruktion.

6.3 Dioxine und Furane (PCDD und PCDF)

Die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) umfassen zwei Verbindungsklassen aromatischer Ether, d.h. Phenylringe, die mit zwei bzw. einem Sauerstoffatom verbunden und durch maximal acht Chloratome substituiert sind.

Es existieren 75 Dioxin- und 135 Furan-Kongenere mit unterschiedlichem Substitutionsgrad, die in je acht Homologengruppen (Kongenere mit gleicher Anzahl Chloratome) eingeteilt werden. Die Verbindungen innerhalb einer homologen Gruppe werden als Isomere bezeichnet.

Für den Menschen liegen Erfahrungen von industriellen Unglücksfällen und Vergiftungen sowie durch den Einsatz des Kampfgases Agent Orange vor. Von den PCDD- und PCDF-Isomeren sind die 2,3,7,8-substituierten Kongenere und insbesondere das Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD, Seveso-Dioxin) toxikologisch relevant und führen zu erhöhter Tumorbildung in Tierversuchen. Aufgrund von Versuchen mit Einzelisomeren an Ratten wurde die Wirkung erfasst und die relative Toxizität der 17 wichtigsten Isomere in Form des Summenfaktors TCDD equivalency factor, abgekürzt TEF, zusammengefasst. Für das 2,3,7,8-TCDD, welches die höchste Toxizität aufweist, ist als Basis ein Wert von 1 festgelegt. Für die weiteren berücksichtigten Verbindungen existieren allerdings abweichende Bewertungen. Nebst polychlorierten Dioxinen und Furanen existieren auch bromierte sowie gemischt bromiert/chlorierte Abkömmlinge (PXDD und PXDF), und zwar insgesamt 210 bromierte und 5'020 gemischt halogenierte Isomere.



Strukturformel der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD, links) und Dibenzofurane (PCDF, rechts).

Je nach Chlorierung weisen PCDD/F Siedepunkte zwischen 315°C (wenig Chlor) und 540°C (stark chloriert) auf. Dioxine liegen als schwer flüchtige Salze teilweise partikulär bzw. partikelgebunden (adsorbiert) vor, auf Grund des tiefen Dampfdrucks in den geringen vorliegenden Konzentrationen jedoch auch teilweise gasförmig.

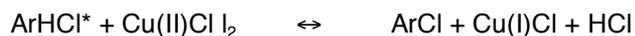
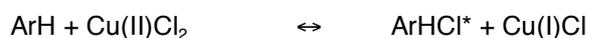
Dioxine und Furane gelten hauptsächlich als anthropogen verursacht. Die wichtigsten Quellen von Dioxinen und Furanen sind Verbrennungsprozesse, insbesondere die Abfallverbrennung, sowie die metallverarbeitende Industrie und der Verkehr. Im weiteren stammen Dioxine und Furane auch aus

dem Strassenverkehr, dort vor allem aus der Verwendung von verbleitem Benzin. Die Voraussetzung zur Bildung chlorierter Dioxine und Furane in der Verbrennung ist die gleichzeitige Anwesenheit von Chlor und festem Kohlenstoff. Chlor stammt zum Beispiel aus PVC, fester Kohlenstoff tritt bei Festbrennstoffen in Form von Russ und Partikeln als Zwischenprodukt der Verbrennung auf.

Dioxine und Furane aus Verbrennungsprozessen. Bis vor einigen Jahren galt die Meinung, dass die Dioxine im Abgas aus im Brennstoff vorhandenen Dioxinen oder chlororganischen Verbindungen, sogenannten Vorläufersubstanzen, herrühren. Bei Untersuchungen an Abfallverbrennungsanlagen wurden jedoch im Feuerraum nur äusserst geringe Dioxinkonzentrationen gefunden. Im weiteren konnte gezeigt werden, dass Dioxine auch ohne Anwesenheit von organischen Chlorverbindungen aus dem Flugstaub entstehen und vor allem im Abhitzebereich nach der De novo-Synthese gebildet werden. Das Bildungsmaximum der De novo-Synthese kann bei etwa 300°C beobachtet werden, das Temperaturfenster liegt im Bereich zwischen 180°C bis 500°C. Als treibende Kraft für die Dioxin- und Furanbildung gilt der Deacon-Prozess:



Die Bildung von elementarem Chlor (Cl_2) ist im Temperaturbereich von 20 bis 1200°C thermodynamisch begünstigt. Metalle, insbesondere Kupfer und in geringerem Ausmass auch Eisen wirken als Katalysatoren. Die Dioxinbildung ist ein heterogener Prozess. Es wird vermutet, dass die chlorierten Dioxine und Furane bzw. Aromaten (abgekürzt ArCl) nach folgendem Schema gebildet werden [Stieglitz et al. 1991]:



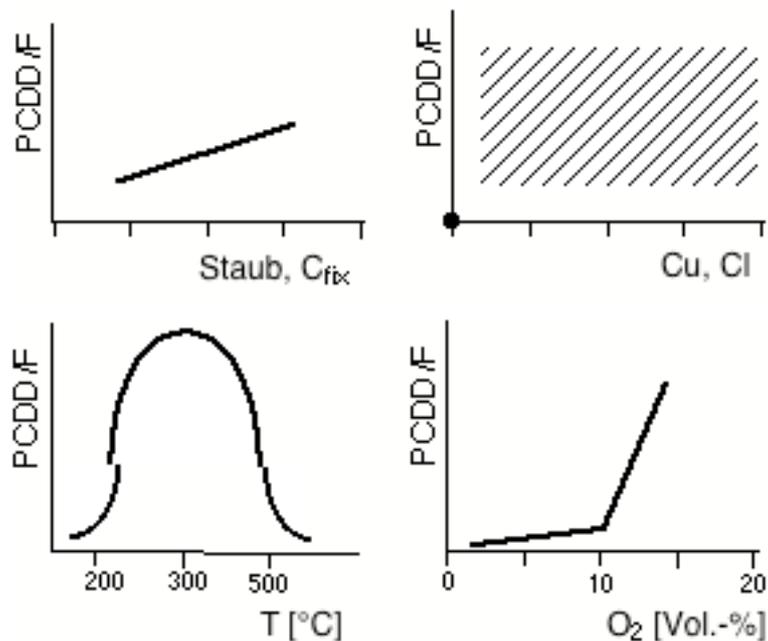
Damit die Reaktion nicht abbricht, muss das reduzierte Kupfer(I)chlorid oxidiert werden:



Die Kenntnisse über die Entstehung von Dioxinen und Furanen rühren hauptsächlich von Untersuchungen an Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) her. Obwohl heute einiges über die Bildungsmechanismen bekannt ist, bestehen zum Teil doch auch noch widersprüchliche Meinungen. In Deutschland ist in der 17. BImSchV (Bundes-Immissions-Schutz-Verordnung) ein Grenzwert für KVA's vorgeschrieben (Toxizitätsäquivalent TEQ von 0.1 ng/m³), dessen Verhältnismässigkeit jedoch umstritten ist. In der Schweiz existiert kein Grenzwert für Dioxine und Furane, da vom BUWAL davon ausgegangen wird, dass die strengen Stickoxidgrenzwerte zur Abfallverbrennung auch niedrige Dioxinmissionen gewährleisten.

Wichtigste Abhängigkeiten und Trends der Bildung von PCDD und PCDF:

$$\text{PCDD/F} = f(\text{C, Cu, Cl, T, O}_2)$$



Zur Verminderung von PCDD und PCDF werden folgende Massnahmen vorgeschlagen:

- Vollständiger Ausbrand zur Vernichtung der Vorläufersubstanzen oder allfällig gebildeter Dioxine und Furane sowie zum Abbau von partikulärem Kohlenstoff (Russ). Ausreichende Verweilzeit bei hoher Temperatur (nach 17. BIMSCHV z.B. 2 s bei 850°C für KVA's).
- Betrieb der Verbrennung bei möglichst tiefem Sauerstoffgehalt (Luftüberschuss).
- Möglichst weitgehende Staubabscheidung (z.B. unter 5 – 10 mg/m³, da Dioxine zu einem grossen Teil an Partikel angelagert sind). Falls erforderlich nachträgliche Behandlung des Filterstaubes. Filtergängige Dioxine können dadurch allerdings nicht abgeschieden werden.
- Entfernen von Katalysatoren für die Dioxinbildung (z.B. Kupfer). Konsequenz möglichst saubere Brennstoffe oder allenfalls Abscheidung/Inhibierung von Schwermetallen.
- Vermeidung längerer Verweilzeiten der Abgase und vor allem der Stäube im Temperaturbereich zwischen 180° und 450°C (evtl. bis 600°C), insbesondere im Abhitzeessel und im (Elektro-)filter. Konsequenzen: rasche Abkühlung, in KVA's z.B. durch Quenchen (Einspritzen von Wasserdampf), Filter bei Temperatur deutlich unter 180°C (Zielwert unter 120°C).

Abscheidung/Zerstörung von Dioxinen und Furanen im Abgas:

- Adsorption z.B. an Aktivkoks
- Katalytischer Abbau
- Abbau bzw. Vermeidung/Inhibierung durch SNCR- oder SCR-Verfahren (NH₃, Ca-Komplexe).

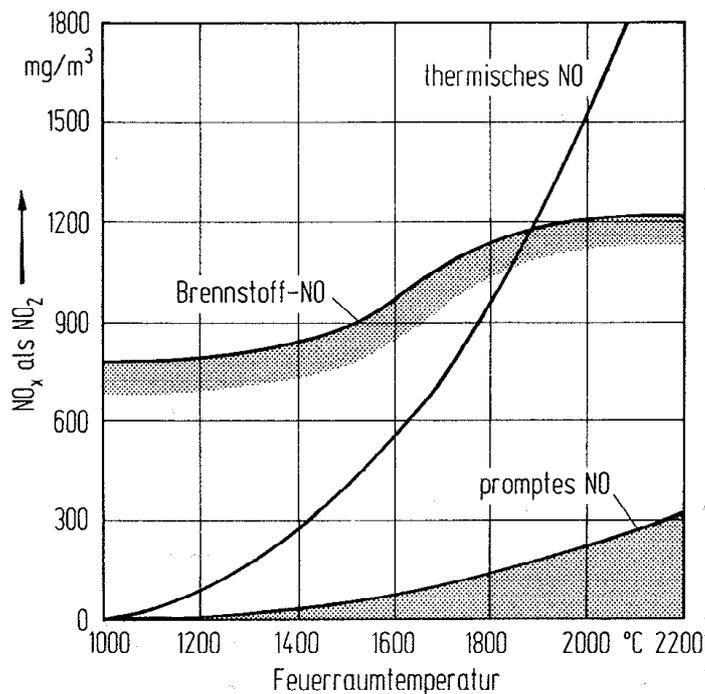
6.4 Stickoxide

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 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 (Angabe gemäss Luftreinhalte-Verordnung). Die Umweltschädlichkeit der Stickoxide beruht zum einen auf deren Toxizität, zum anderen sind sie mitverantwortlich für die Bildung von Ozon und sauren Niederschlägen.

Bildungsmechanismen von Stickoxiden

Es können drei verschiedene Bildungswege der Stickoxide unterschieden werden (wobei zwischen Vormisch- und Diffusionsflamme Unterschiede bestehen):

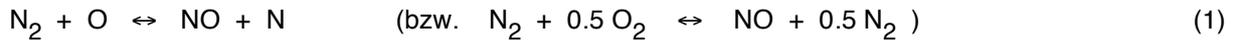
1. *Thermische Stickoxide* entstehen bei hohen Temperaturen aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft.
2. *Prompt-Stickoxide* werden bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen ebenfalls aus Luftstickstoff und Luftsauerstoff gebildet.
3. *Stickoxide aus Brennstoffstickstoff*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



1) Thermische Stickoxide

a) Gleichgewichtskonzentration

Die thermische Bildung aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff wird nach dem Zeldovich-Mechanismus beschrieben:



Der erste, stark endotherme Reaktionsschritt (Dreifachbindung) ist wesentlich langsamer als der zweite und damit geschwindigkeitsbestimmend. Die Gleichgewichtsbeziehung (MWG) kann aus (1) und (2) wie folgt abgeleitet werden:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}][\text{N}]}{[\text{N}_2][\text{O}]} \quad ; \quad K_2 = \frac{[\text{NO}][\text{O}]}{[\text{N}][\text{O}_2]} \quad \rightarrow \quad K_1 K_2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

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

(3) kann auch direkt aus der Summenformel abgeleitet werden.

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

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

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

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

$$K_{\text{NO}} = 4.71 \exp\left(\frac{-94'000}{R T}\right) \quad [-] \quad (4)$$

$R = 8.314 [\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}]$

$T = \text{Temperatur in } [\text{K}]$

Die Gleichgewichtskonzentration von NO kann mit (3) und (4) in Funktion der Temperatur beschrieben werden:

$$[\text{NO}]_{\text{GG}} = 4.71 \exp\left(\frac{-11'300}{T}\right) [\text{N}_2]^{0.5} [\text{O}_2]^{0.5} \quad [\text{kmol m}^{-3}] \quad (5)$$

$[\text{NO}]_{\text{GG}}$ = Molddichte von NO in $[\text{kmol m}^{-3}]$ im Gleichgewichtszustand

Um die Zahlenwerte mit Mess- bzw. Grenzwerten gemäss Luftreinhalte-Verordnung (LRV) zu vergleichen, ist eine Umrechnung und Normierung wie folgt erforderlich:

NO angegeben als NO_2 in $[\text{mg m}^{-3}]$ bezogen auf das Volumen des Abgases im Normzustand (0°C , 1013 mbar) bei einem Bezugs-Sauerstoffgehalt von $x \text{ Vol}\% \text{ O}_2$. Für Holzfeuerungen ist z.B. $x = 11$.

Mit den entsprechenden Umformungen kann die **Gleichgewichtskonzentration von NO**, angegeben als NO_2 in $[\text{mg m}^{-3}]$ bei 11 Vol% O_2 , bezogen auf das Volumen des Abgases im Normzustand (0°C , 1013 mbar), wie folgt berechnet werden:

$$\boxed{\text{NO}_{\text{GG}} = \frac{9.79 \cdot 10^5}{21 - (\text{O}_2)} \exp\left(\frac{-11'300}{T}\right) (\text{N}_2)^{0.5} (\text{O}_2)^{0.5} \quad [\text{mg m}^{-3}] \quad (6)}$$

b) Bildungsgeschwindigkeit

Der zweite Reaktionsschritt des Zeldovich-Mechanismus (2) läuft viel schneller ab als der erste (1). Der erste ist deshalb für die thermische Stickoxidbildung geschwindigkeitsbestimmend. Bei grosser Entfernung vom Gleichgewicht kann ausserdem die Rückreaktion vernachlässigt werden. Die Bildungsgleichung von NO kann damit wie folgt angegeben werden:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 k_{\text{NO}} [\text{N}_2] [\text{O}] \quad (k_{\text{rück}}=0) \quad [\text{kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

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

$$k_{\text{NO}} = 7 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-316'000}{RT}\right) \quad [\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

Der Sauerstoff der Umgebungsluft liegt bei natürlichen Bedingungen in Form von molekularem Sauerstoff O_2 vor. Für die Molddichte des atomaren Sauerstoffs $[\text{O}]$ wird das Sauerstoff-Dissoziationsgleichgewicht angenommen, welches wiederum nach dem Ansatz von Arrhenius beschrieben wird:

$$[\text{O}] = K_{\text{O}} [\text{O}_2]^{0.5} \quad [\text{kmol m}^{-3}]$$

$$K_{\text{O}} = 130 \exp\left(\frac{-245'000}{RT}\right) \quad [\text{kmol}^{0.5} \text{ m}^{-1.5}]$$

Die Bildungsgeschwindigkeit von thermischen NO kann damit wie folgt hergeleitet werden:

$$\boxed{\frac{d\text{NO}}{dt} = \frac{1.32 \cdot 10^{18}}{21 - (\text{O}_2)} \exp\left(\frac{-67'500}{T}\right) (\text{N}_2) (\text{O}_2)^{0.5} T^{-0.5} \quad [\text{mg m}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad (7)}$$

Die NO-Bildungsgeschwindigkeit nach Gleichung (7) zeigt, dass eine Verminderung der O_2 -Konzentration in der Flammenzone die NO-Bildungsgeschwindigkeit senkt. Für die NO-Konzentration ist

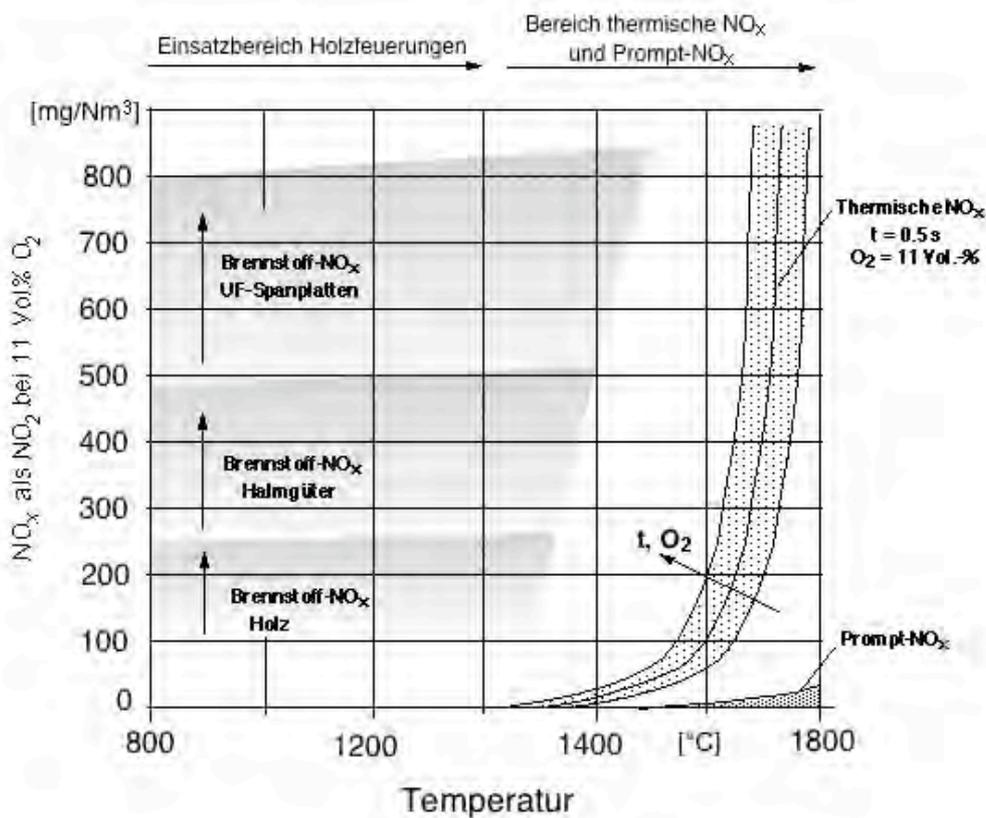
aber vor allem die Temperatur von Bedeutung. Die thermischen Stickoxide können somit durch Absenkung der O₂-Konzentration nur dann vermindert werden, wenn die Reduktion der O₂-Konzentration nicht zu einer Temperaturerhöhung führt.

c) *Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit*

Für konstante Temperatur und konstante Konzentrationen an N₂ und O₂ kann die Bildungsgleichung von NO (Gleichung 7) integriert werden. Die NO-Konzentration wird in Funktion der Verweilzeit wie folgt beschrieben:

$$\text{NO}(t) = \frac{1.32 \cdot 10^{18}}{21 - (\text{O}_2)} \exp\left(\frac{-67'500}{T}\right) (\text{N}_2) (\text{O}_2)^{0.5} T^{-0.5} t \quad [\text{mg m}^{-3}] \quad (8)$$

t = mittlere Verweilzeit in der Verbrennungszone in [s]



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

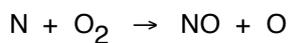
2) Prompt-Stickoxide

Prompt-Stickoxide werden in der Flammenzone bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft gebildet. In Kohlenwasserstoff-Flammen können sie deshalb einen namhaften Anteil ausmachen. Von Bedeutung sind die prompten Stickoxide z.B. in Gasturbinen.

Bildungsmechanismus: Bei der Verbindung eines Stickstoffatoms mit einem Kohlenwasserstoff-Radikal wird atomarer Stickstoff freigesetzt, z.B. nach folgender Reaktion:



N reagiert nach dem zweiten, schnellen Reaktionsschritt des Zeldovich-Mechanismus 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 ist nur bei hohen Temperaturen von Bedeutung.

3) Stickoxide aus dem Brennstoffstickstoff

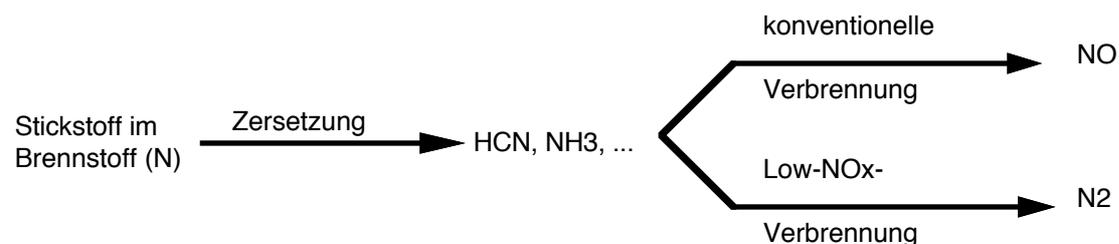
Die Stickoxidbildung aus dem Brennstoffstickstoff verläuft über eine Reihe von Radikalen wie NH_2 , NH , CN und N , die in der Flammenzone im Zeitgrößenbereich von 1 ms entstehen:



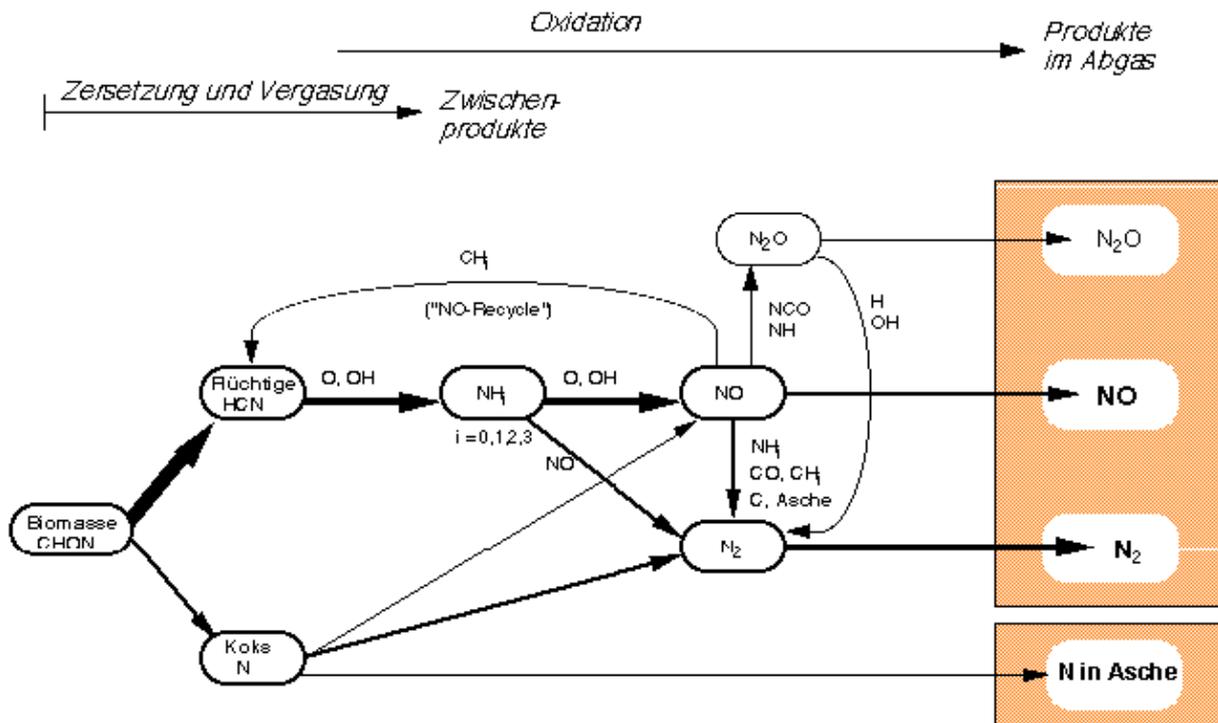
Daneben läuft auch der zweite, schnelle Schritt des Zeldovich-Mechanismus ab:



Bei der Verbrennung wird nicht sämtlicher Brennstoff-Stickstoff zu NO umgewandelt, sondern je nach Verbrennungsführung wird ein Grossteil in molekularen Stickstoff N_2 umgewandelt:



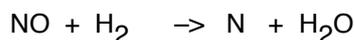
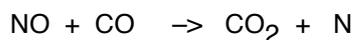
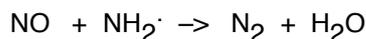
Verhalten des Brennstoff-Stickstoffs bei der Verbrennung (Gasphasenreaktionen, vereinfacht).



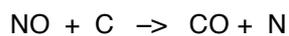
Umwandlung von Brennstoff-Stickstoff bei der Verbrennung von Biomasse.

In oxidierender Atmosphäre, also bei Luftüberschuss, wird der Brennstoff-Stickstoff verstärkt zu NO umgesetzt. Die Umsetzung zu N₂ erfolgt vermehrt unter reduzierenden Bedingungen – also vor allem in sauerstoffarmen Zonen – über verschiedene Reaktionen. Dabei reagieren einerseits die Zwischenprodukte aus dem Brennstoff-Stickstoff mit sich selbst, wobei z.B. NO – wie bei den DENOX-Verfahren mittels Ammoniak-Eindüsung – an NH-Radikalen in der Gasphase zu N₂ umgesetzt wird. Daneben kann bereits gebildetes NO auch als Oxidationsmittel für unverbrannte Stoffe wirken (CO, HC, H₂) und dabei zu N₂ reduziert werden:

homogene NO-verbrauchende Reaktionen



heterogene NO-verbrauchende Reaktion



Bei der Verbrennung von Feststoffen kann NO zudem in der Glutzone und an unverbrannten Partikeln entsprechend der letztgenannten Reaktion an Kohlenstoff reduziert werden (NO wirkt als Vergasungsmittel für Kohlenstoff). Diese Umsetzung von NO gilt in Wirbelschichtfeuerungen als hauptverantwortlich für den Abbau von Stickoxiden (Beér 1990). Das Ziel von Primärmaßnahmen zur

Verminderung von Brennstoff-Stickoxiden ist, die NO-reduzierenden Reaktionen durch geeignete Prozessführung, wie z.B. durch Luftstufung, zu verstärken.

Verminderung der Stickoxidemissionen

a) Primärmassnahmen

Aufgrund der verschiedenen Bildungsmechanismen der Stickoxide müssen auch unterschiedliche Primärmassnahmen zur Verminderung eingesetzt werden:

Thermische Stickoxide können vermindert werden durch Vermeidung von Temperaturspitzen in der heissen Flammenzone. Thermische Stickoxide sind vor allem bei der Nutzung fossiler Brenn- und Treibstoffe von Bedeutung. Im Kapitel fossile Energien werden Beispiele zur Verminderung der thermischen Stickoxide in Feuerungen aufgezeigt. Als wichtige Massnahme bei der motorischen Verbrennung werden heute vor allem Drei-Weg-Katalysatoren mit Lambda-geregelter Verbrennung eingesetzt. Die wichtigsten Primär-Massnahmen sind:

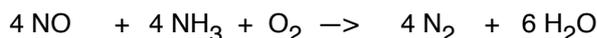
- Flächenhafte Verbrennung
- Flammenkühlung (CO- und HC-Emissionen beachten!)
- Abgasrezirkulation
- Vorverdampfung des Brennstoffs
- Luftstufung
- Brennstoffstufung
- bei motorischer Verbrennung: 3-Weg-Katalysator mit Lambda-Regelung.

Brennstoff-Stickoxide können durch eine Temperatursenkung nur bedingt beeinflusst werden. Dagegen kann bereits gebildetes NO an verschiedenen Zwischenprodukten der Verbrennung reduziert werden. Von Bedeutung sind vor allem Reaktionen mit NH-Radikalen sowie mit CO, HC-Verbindungen und festem Kohlenstoff. Da die NO- und NH-Abbaureaktionen vorwiegend bei Sauerstoffmangel ablaufen, können Brennstoff-Stickoxide z.B. durch eine gestufte Verbrennungsführung vermindert werden.

b) Sekundärmassnahmen

Die wichtigsten Sekundärmassnahmen zur Reduktion von Stickoxiden beruhen auf der Umsetzung von NO mit NH-Radikalen. Als Reduktionsmittel (Quelle für NH-Radikale) werden vor allem Ammoniak, Harnstoff (Urea: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) oder Salmiak eingesetzt.

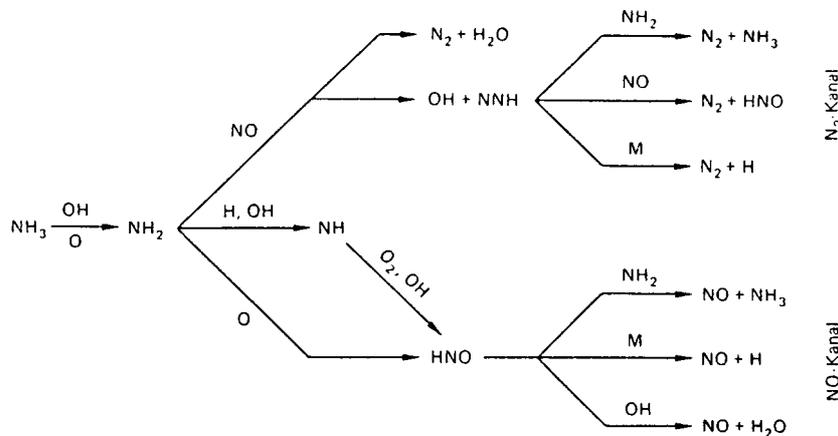
Erwünschte Reaktion:



Nebenreaktionen und Schlupf:



Bei Verwendung von Harnstoff (Urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) als Reduktionsmittel besteht unter ungünstigen Bedingungen zudem die Möglichkeit der Lachgasbildung und der Bildung von Kohlenmonoxid.



Reaktionsmechanismus der Entstickung mit Ammoniak. Quelle: Schu 1990.

Die erwünschte Reaktion (1) läuft entweder bei Temperaturen oberhalb 850°C ab, das Verfahren wird dann als **Selektive nicht-katalytische Reduktion SNCR** bezeichnet. An einem Katalysator kann die Entstickung bei ca. $200\text{-}400^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Das Verfahren wird dann als **Selektive katalytische Reduktion SCR** bezeichnet.

Im SNCR-Prozess laufen bei zu hoher Temperatur ($>950^\circ\text{C}$) vermehrt die unerwünschten Reaktionen (2) und (3) ab. Die Entstickung sollte deshalb im optimalen *Temperaturfenster* zwischen 850° und 950°C durchgeführt werden.

Für den SNCR-Prozess muss Reduktionsmittel im Überschuss zugeführt werden, während das SCR-Verfahren nahezu stöchiometrisch betrieben werden kann. Das Stöchiometrie- oder **Molverhältnis** des Reduktionsmittels wird in der Regel wie folgt definiert:

$$n = \frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x} \quad (\text{mol/mol}) \quad \text{wobei } \text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 \quad (\text{mol})$$

Wegen des hohen Bedarfs an Reduktionsmittel treten beim SNCR-Verfahren bei nicht-idealen Reaktionsbedingungen hohe Ammoniakemissionen auf. Bei Grossanlagen (KVA System Von Roll) wird der Entstickungsanlage ein Nasswäscher nachgeschaltet, in welchem das Ammoniak abgeschieden wird. Anschliessend wird es aus dem Abwasser zurückgewonnen und kann erneut zur Entstickung im Feuerraum eingesetzt werden.

Einsatzgebiete SCR: Dieselmotoren, KVA, Feuerungen aller Art

Vorteile: Sehr hohe Entstickung (90-99%), geringer Ammoniak-Schlupf

Nachteile: Energetisch schlechte Einbindung, da Temperatur $>$ Abgastemperatur, somit zusätzliche Verluste
Katalysatorvergiftung möglich.

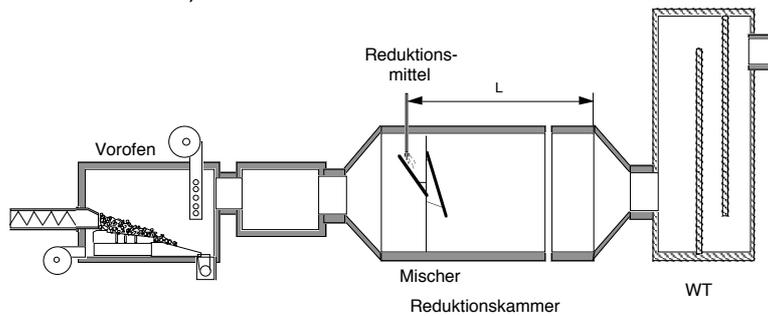
Einsatzgebiete SNCR: Vor allem KVA in Kombination mit Nasswäscher oder Feuerungen, bei welchen eine Entstickung von 50% ausreicht.

Vorteile: Einfach, kostengünstig

Nachteile: Geringer Entstickungsgrad, Gefahr von Ammoniak-Schlupf sowie bei Harnstoff von Lachgasbildung, hoher Verbrauch an Reduktionsmittel.

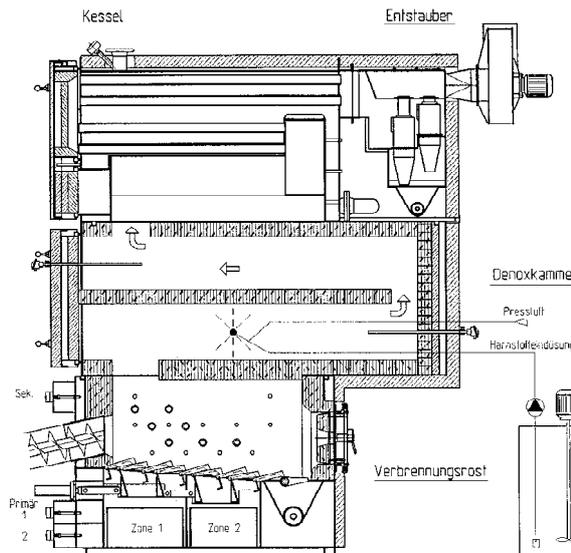
Das SNCR-Verfahren weist ein hohes theoretisches Potential auf. So können unter idealen Bedingungen (Pfropfenströmung, vollständige Vermischung, optimale Temperatur) ähnlich gute Werte erzielt werden wie beim SCR-Verfahren. In laufenden Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojektes Entstickung von Altholzfeuerungen wurde an einer Versuchsanlage ein Entstickungsgrad von über 95% bei einem Ammoniak-Schlupf kleiner 10 mg/m^3 erzielt.

Bei Anwendung des SNCR-Verfahrens an bestehenden Anlagen ist jedoch mit einem erheblichen NH_3 -Schlupf zu rechnen, der die Anwendung des Verfahrens in Frage stellt. Bei Grossanlagen mit nachgeschaltetem Wäscher kann dagegen NH_3 ausgewaschen und zurückgewonnen werden (z.B. Anwendung von Von Roll bei KVA).



Versuchsaufbau für SNCR-Verfahren mit Reduktionskammer an einer 150 kW-Vorofenfeuerung mit Rost.

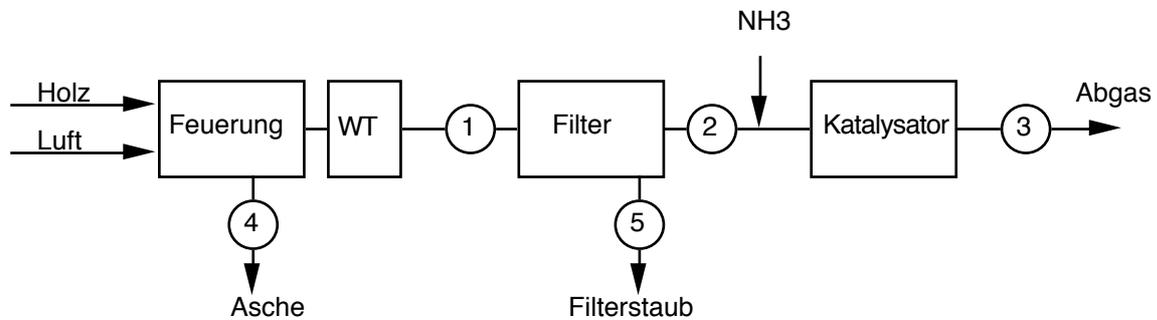
Die Verweilzeit in der Reduktionskammer kann von 0.1 bis 4 s variiert werden.



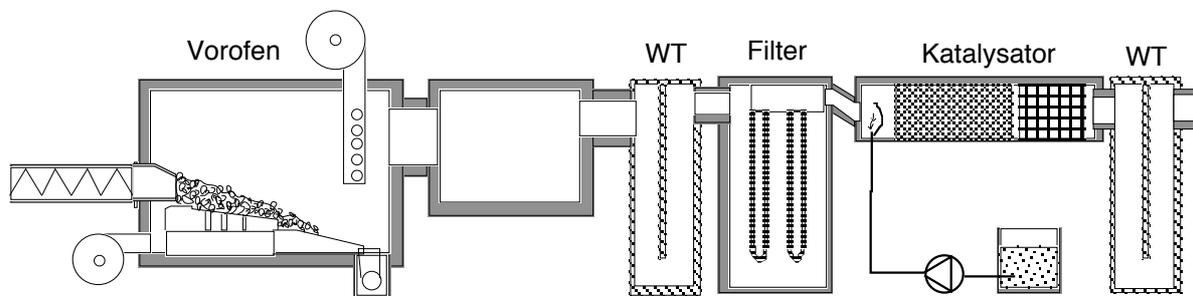
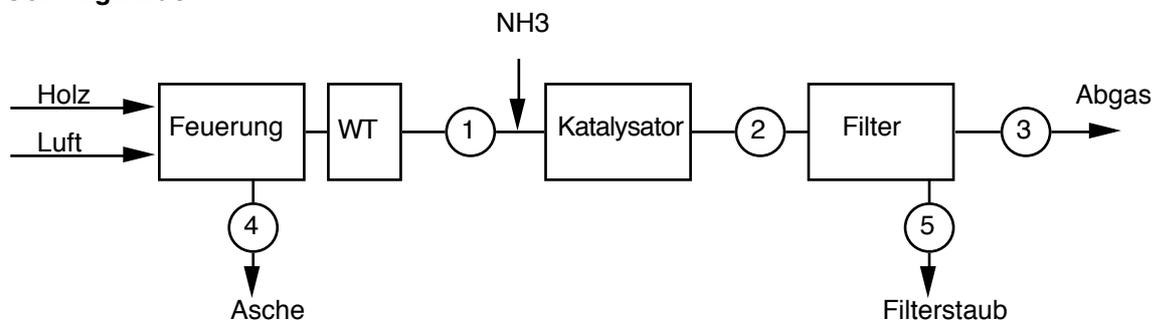
Vorschubrostfeuerung mit SNCR-Verfahren (Schmid AG). Leistung ausgeführter Anlagen: 400 kW – 2 MW

Beim SCR-Verfahren wird unterschieden zwischen dem Einbau des Katalysators vor dem Filter oder nach dem Filter. In beiden Fällen werden ähnliche Abscheidegrade erzielt. Bei der High-Dust-Variante stellt sich jedoch die Frage der Lebensdauer und Verschmutzung des Katalysators:

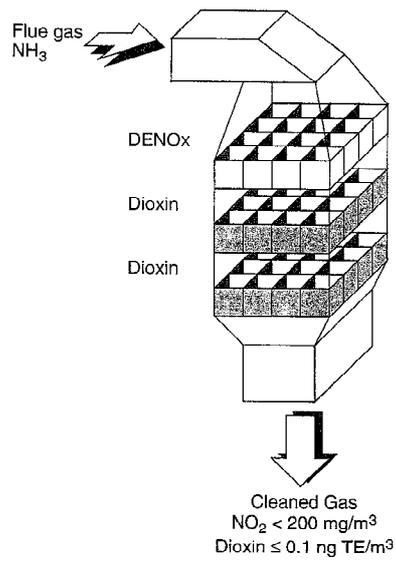
SCR Low-Dust



SCR High-Dust



SCR Low Dust Verfahren an 150 kW-Vorofenfeuerung mit Rost. V.l.n.r.: Vorofen, Brennkammer, Wärmeübertrager, Filter, Katalysator mit SCR-Waben und Waben zur Oxidation von NH_3 und CO , Reduktionsmitteltank, Wärmeübertrager. Bei der Versuchsanlage war der 2. Wärmeübertrager nicht vorhanden.



Katalytische Abgasreinigung zur kombinierten NO_x- und Dioxinminderung.

6.5 Partikelemissionen und Aerosole

Die partikelförmigen Emissionen umfassen im wesentlichen folgende Komponenten:

- Mineralstoffe (Asche)
- Russ und unverbrannte Kohlenstoffpartikel
- Metalle
- Salze.

Staubförmige Emissionen fallen einerseits bei der Verbrennung von Festbrennstoffen wie Kohle, Holz und Siedlungsabfällen an. Der Hauptanteil der Staub- und Russemissionen in der Schweiz stammt jedoch aus dem Verkehr. Wenig bekannt ist dabei die Tatsache, dass nicht nur Diesel- sondern auch Benzinfahrzeuge Russ emittieren (Gesundheitsinspektorat Zürich 1985, Baltensperger 1985).

Die in der Immission vorhandene Gesamtmasse an Aerosolen setzt sich zusammen aus

- primären Aerosolen, die bereits in partikulärer Form von den Quellen emittiert werden, und
- sekundären Aerosolen, die durch chemische Reaktionen (z.B. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NO}_x \rightarrow \text{NO}_3^-$) und physikalische Vorgänge (Koagulation, Kondensation) in der Atmosphäre gebildet werden.

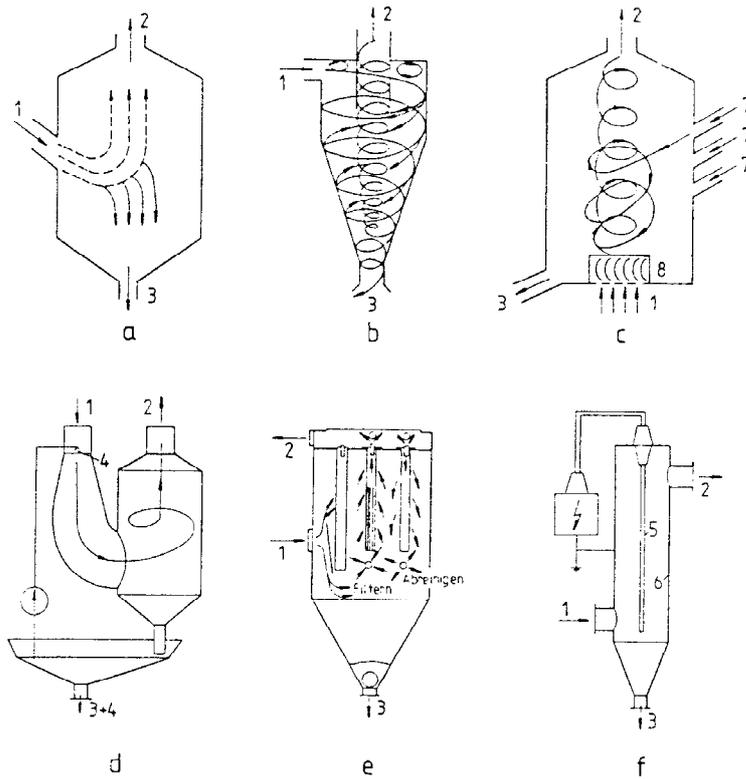
Die sekundären Aerosole machen einen namhaften Anteil an der Gesamtbelastung aus und können nicht allein durch Staubabscheidemassnahmen vermindert werden, sondern bedingen auch eine Reduktion gasförmiger Emissionen wie NO_x und SO_2 .

Bei der Bestimmung der partikelförmigen Emissionen muss je nach Messmethode bzw. Probenahme unterschieden werden zwischen Staub- und Feststoffemissionen. Die Probenahme zur gravimetrischen Bestimmung des Gesamtstaubs erfolgt in der Regel bei der effektiven Gastemperatur von z.B. 200°C. Verbindungen, die erst bei tieferer Temperatur ausfallen (z.B. Sulfate, Kondensationsprodukte), werden somit nur dann erfasst, wenn das Abgas vor der Probenahme z.B. auf 0° abgekühlt wird (Feststoffbestimmung).

Verfahren zur Staubabscheidung

Die Verfahren zur Abscheidung von partikelförmigen Emissionen beruhen im wesentlichen auf folgenden Abscheidemechanismen:

- Schwerkraftentstaubung
- Fliehkraftabscheidung
- Elektrische Feldkräfte
- Filtration (Gitterwirkung und Haftkräfte)
- Nassenststaubung (Grenzflächenkräfte)

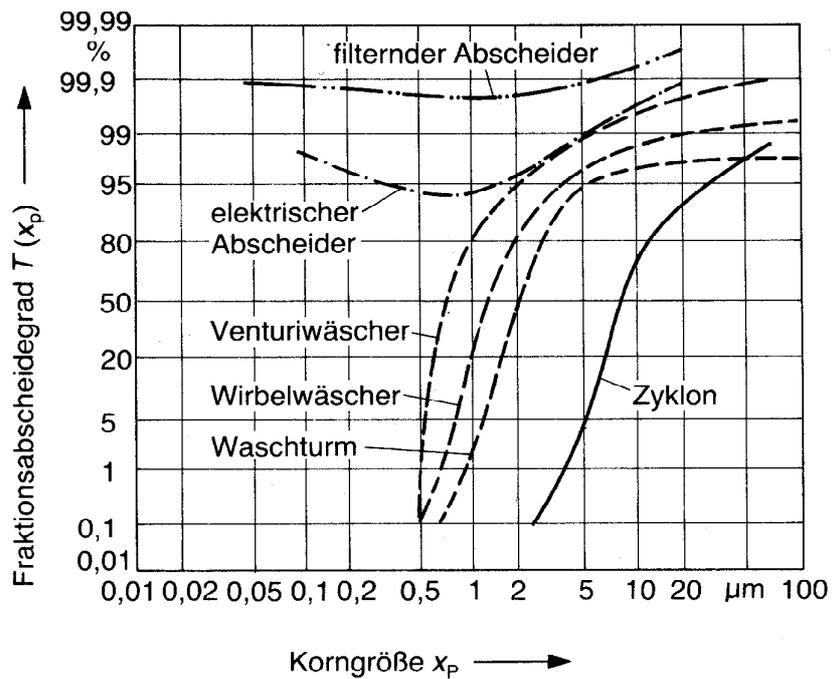


Systeme zur Abgasentstaubung

1 Rohgas, 2 Reingas, 3 Staub, 4 Waschlösung, 5 Sprühelektrode, 6 Niederschlagslektrode, 7 Zweitluft, 8 Leitschaufeln

a: Absetzkammer, b: Zyklon, c: Drehströmungsentstauber, d: Naßwäscher, e: Tuchfilter, f: Elektrofilter

Systeme zur Abgasentstaubung nach Kugeler.



Abscheidegrad verschiedener Staubabscheideverfahren nach Fritz und Kern.